

Relazione dell'attività didattica e di ricerca nel triennio 2017 - 2019.

Dott. Alessandro Dell'Era

Attività didattica triennio 2017-2019

Nell'anno 2017 ho tenuto il corso di:

Chimica per ingegneria Meccanica 1° semestre 2° canale (9 crediti)

Chimica per Ingegneria Gestionale 2° semestre 2° canale (6 crediti)

rendicontando su GOMP 560 ore complessive.

Nell'anno accademico 2017-2018 ho tenuto il corso di:

Chimica per Ingegneria Clinica 2° semestre 2° canale (9 crediti)

rendicontando su GOMP 492 ore complessive.

Nell'anno accademico 2018-2019 ho tenuto il corso di:

Chimica per Ingegneria Clinica 2° semestre 2° canale (9 crediti)

Chimica per Ingegneria Elettronica 2° semestre (6 crediti)

rendicontando su GOMP oltre 400 ore complessive.

Sono stati coperti complessivamente 5 corsi per un totale di 39 crediti.

Attività di ricerca triennio 2017-2019

Il sottoscritto è entrato in servizio come RTDB il 01/12/2016 e ha continuato e sviluppato la propria attività di ricerca fino alla data di presentazione di tale relazione 06/06/2019. L'attività di ricerca ha riguardato in particolare la caratterizzazione chimico-fisica, strutturale e morfologica di materiali in particolare per applicazioni in ambito energetico e ambientale. Tali attività sono state portate avanti in collaborazione, con i seguenti Enti di Ricerca, Dipartimenti e Università:

1) CNR, Istituto di Struttura Della Materia, Via Salaria, Km. 29.300, C.p. 10, Monterotondo Scalo, I-00016, Rome, Italy

2) Dipartimento D.I.C.M.A., Sapienza Università di Roma, Via Eudossiana

3) ENEA, Casaccia, Via Anguillarese 301, 00123 Rome, Italia

4) Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione Università della Campania Luigi Vanvitelli via Roma 29, Aversa, 81031, Italia

5) Università degli studi "Guglielmo Marconi" via Plinio 44 Roma

e hanno portato alla pubblicazione in totale di 13 articoli su rivista, 4 presentazioni a congresso, 2 report e alla sottomissione per la pubblicazione di altri 2 lavori. Inoltre sono stati presentati 2 progetti di ateneo come principal investigator nel 2017 e come membro del gruppo di ricerca nel 2018 che sono stati finanziati.

- Nell'anno 2017 e nel quinto quadrimestre dell'ASN2016 ho ottenuto l'abilitazione scientifica come professore di II fascia.
- Nell'anno 2017 sono stato beneficiario Fondo per il finanziamento delle attività base di ricerca FFABR 2017.
- Nell'anno 2018 e nel quinto quadrimestre dell'ASN2016 ho ottenuto l'abilitazione scientifica come professore di I fascia.
- Nel corso del 2018 ho partecipato al "nucleo valutazione allargato" per il calcolo dell' Indicatore Standardizzato della Performance di Dipartimento (ISPD) sui dati della VQR 2011-2014 presentata dal Dipartimento SBAI e sull'effetto delle varie tipologie di prodotti sul risultato ottenuto, nell'ambito della pianificazione Strategia della Ricerca dei Dipartimenti.
- Dal 2018 faccio parte del collegio dei docenti del dottorato "INGEGNERIA ELETTRICA, DEI MATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE". Università di Roma "La Sapienza".
- Dal 2018 sono diventato responsabile del laboratorio di “Caratterizzazione morfologico-strutturale dei materiali” presente nella sezione di chimica del Dipartimento di Scienze di Base Applicate per l’Ingegneria.
- Dal 2018 faccio parte del CENTRO DI RICERCA PER LE NANOTECNOLOGIE APPLICATE ALL'INGEGNERIA “CNIS”.
- Nel 2019 sono guest editor per il “Journal of Nanomaterial” relativamente all special issue il cui tema è: “Cutting Edge Technologies by Silicon and Silicon Oxide Based Nanostructures”

Publicazioni

Di seguito vengono riportati i lavori pubblicati e sottomessi, suddivisi secondo il campo di applicazione dei materiali studiati e delle tipologie di analisi effettuate.

Nel campo elettrochimico sono stati studiati e caratterizzati materiali ottenuti per elettrodeposizione ottenendo leghe con particolari proprietà meccaniche o proprietà elettrocatalitiche per la produzione di idrogeno. È stato effettuato anche uno studio sul recupero elettrochimico di materiali oggi considerati strategici. Il contributo in tali lavori va dalla caratterizzazione morfologico-strutturale a quella elettrochimica.

- 1) Lupi, C., **Dell'era, A.***, Pasquali, M.. Effectiveness of sodium citrate on electrodeposition process of NiCoW alloys for hydrogen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, (2017) vol. 42, p. 28766-28776,
- 2) Lupi, C., **Dell'era, A.**, Pasquali, M.. Ni-Mo Coating Production by Electrowinning: Operative Condition Influence on Alloy Composition and Morphology. **Current Physical Chemistry**, (2017) vol. 07, p. 1-6,
- 3) **A. Dell'Era***, E. Ciro Zuleta, M. Pasquali, C. Lupi, Process parameters affecting the goodness of Indium electrowinning results from sulfate baths, **Hydrometallurgy**, sottomesso per la pubblicazione

Sempre nel campo elettrochimico sono stati studiati materiali elettrodici da utilizzare come catodo od anodo nelle batterie al litio. Anche in questo caso il contributo va dalla caratterizzazione morfologico-strutturale a quella elettrochimica. Alcuni di tali lavori sono stati prima presentati a congresso e poi pubblicati in rivista.

- 4) Tarquini G. **Dell'Era A.**, Scaramuzzo, F.A., Stoller, M. Prosini, P.P., and Pasquali, M. Spinning Disk Reactor technique for the synthesis of nanometric TiO₂ sulfur core-shell powder for lithium batteries, 21st International Conference on Solid State Ionics, Padova 18-23 giugno 2017.
- 5) Parola, V., Liveri, V.T., Todaro, L., Lombardo, D., Bauer, E.M., **Dell'Era, A.**, Longo, A., Caschera, D., De Caro, T., Toro, R.G., Calandra, P.. Iron and lithium-iron alkyl phosphates as nanostructured material for rechargeable batteries. (2018) **Materials Letters**, vol. 220, p. 58-61.
- 6) **Dell'Era, A.***, Pasquali, M., Tarquini, G., Scaramuzzo, F.A., De Gasperis, P., Prosini, P.P., Mezzi, A., Tuffi, R., Cafiero, L. Carbon powder material obtained from an innovative high pressure water jet recycling process of tires used as anode in alkali ion (Li, Na) batteries. 21st International Conference on Solid State Ionics, Padova 18- 23 giugno 2017.

- 7) **Dell'Era, A.***, Pasquali, M., Bauer, E.M., Cipriotti Vecchio, S., Scaramuzzo, F.A., Lupi, C.. Synthesis, characterization, and electrochemical behavior of $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ composites obtained from phenylphosphonate-based organic-inorganic hybrids. (2018) **Materials**, vol. 11, p. 5-13,
- 8) **Dell'Era, A.***, Pasquali, M., Tarquini, G., Scaramuzzo, F.A., De Gasperis, P., Prosini, P.P., Mezzi, A., Tuffi, R., Cafiero, L. Carbon powder material obtained from an innovative high pressure water jet recycling process of tires used as anode in alkali ion (Li, Na) batteries. **Solid State Ionics** (2018), 324, 20-27.
- 9) **Dell'Era, A.**, Ottaviani, M., Pasquali, M., Santoni, A., Rondino, F., Moreno, M., Prosini P.P., Gislou, P., Della Seta L., Orsetti V., Pilloni, L. Rufoloni, A. Cu-catalyzed SiNW grown on carbon paper as anodes for Li-ion cells. XI Congresso AICING, 9-12 settembre (2018), Bologna.
- 10) **A. Dell'Era***, FA. Scaramuzzo, M. Stoller, C. Lupi, M. Rossi, D. Passeri and M. Pasquali Spinning Disk Reactor Technique for the Synthesis of Nanometric Sulfur TiO_2 Core-Shell Powder for Lithium Batteries, **Applied Science** 2019, 9, 1913 1-13
- 11) M. Pasquali, **A. Dell'Era**, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo, Analisi morfologica e strutturale di alcuni materiali usati come catodi e anodi per batterie innovativa, **Report Ricerca** di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA Settembre 2017.
- 12) M. Pasquali, M. Ottaviani, F.A. Scaramuzzo e **A. Dell'Era**, Caratterizzazione morfologica, strutturale e composizionale di nanofili di silicio cresciuti su substrati alternativi **Report Ricerca** di Sistema Elettrico Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA, Settembre 2018

Sono stati poi studiati diversi tipi di materiali in diversi ambiti da quello ambientale a quello energetico e materiali legati a studi di biocompatibilità. In tali lavori il contributo è stato incentrato principalmente sulla caratterizzazione e analisi morfologico-strutturale.

- 13) **Dell'era, A.***, Pasquali, M., Vecchio Cipriotti, S., Lupi, C., Brotzu, A., Mura, F., Tuffi, R.. Synthesis and characterization of a Mg-Ni-RE alloy for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, (2017) vol. 42, p. 26333-26342,
- 14) Benedetti, M., Cafiero, L., De Angelis, D., **Dell'era, A**, Pasquali, M., Stendardo, S., Tuffi, R., Vecchio Cipriotti, S.. Pyrolysis of WEEE plastics using catalysts produced from fly ash of coal gasification. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, (2017) vol. 11, p. 1-11
- 15) Scaramuzzo, F.A., **Dell'Era, A.**, Tarquini, G., Caminiti, R., Ballirano, P., Pasquali, M. Phase Transition of TiO_2 Nanotubes: An X-ray Study as a Function of Temperature. 21st International Conference on Solid State Ionics, Padova 18- 23 giugno 2017.

- 16) Vecchio Cipriotti, S., Tuffi, R., **Dell'Era, A.**, Dal Poggetto, F., Bollino, F. Thermal behavior and structural study of SiO₂ /Poly(ϵ -caprolactone) hybrids synthesized via sol-gel method, **Materials**, (2018) 11 (2), 275
- 17) Scaramuzzo, F.A., **Dell'Era, A.**, Tarquini, G., Caminiti, R., Ballirano, P., Pasquali, M. Phase Transition of TiO₂ Nanotubes: An X-ray Study as a Function of Temperature. **Journal of Physical Chemistry. C**, (2017). vol. 121, p. 24871-24876, ISSN: 1932-7447, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08297
- 18) Catauro, M., Tranquillo, E., Dal Poggetto, G., Pasquali, M., **Dell'Era, A.** and Vecchio Cipriotti, S. Influence of the Heat Treatment on the Particles Size and on the Crystalline Phase of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method, 2018 **Materials**, , 11, 2364
- 19) Catauro, M., Tranquillo, E., **Dell'Era, A.**, Tuffi, R., Vecchio Cipriotti, S. Thermal behavior and structural study of ZrO₂/poly(ϵ -caprolactone) hybrids synthesized via sol-gel route, (2019) **Ceramics International** 45 2771–2778
- 20) Catauro, M., Bollino, F., Tranquillo, E., Tuffi, R., **Dell'Era, A.**, Vecchio Cipriotti S. Morphological and thermal characterization of zirconia/hydroxyapatite composites prepared via sol-gel for biomedical applications, (2019) **Ceramics International** 45 2835–2845
- 21) C. Lupi, C. Vendittozzi, F. Felli, M.A. Caponero, E.Ciro , **A.Dell'Era**, H.J. Kalinowski, Critical Issues of Double-Metal Layer Coating on FBG for Applications at High Temperatures, **Sensor** sottomesso per la pubblicazione

Nella seguente relazione vengono descritte le attività di ricerca effettuate in ordine temporale nel triennio di riferimento riprendendo e portando a termine anche ricerche iniziate precedentemente. Per ogni lavoro è riportato il contributo specifico realizzato e là dove non è stato indicato il contributo va considerato esteso a tutto il lavoro descritto.

Sommario:

1 Pirolisi di materie plastiche attraverso catalizzatori prodotti da ceneri provenienti dalla gassificazione	7
2 Studio della transizione di fase rutilo-anatase in nanotubi di titania.....	8
3 Studio di leghe ternarie NiCoW per la reazione di evoluzione di idrogeno in ambiente alcalino	10
4 Caratterizzazione di una lega a base di Ni-Mg per l'assorbimento e desorbimento di idrogeno.....	13
5 Uso della tecnica "Spinning Disk Reactor" per la sintesi di materiali catodici per batterie al litio con una struttura core-shell nanometrica di zolfo-TiO ₂	14
6 Produzione di rivestimenti Ni-Mo mediante elettrodeposizione: influenza delle condizioni operative sulla composizione e morfologia della lega	20
7 Litio ferro fosfato drogato con manganese - LiMn _x Fe _(1-x) PO ₄ come materiale catodico in batterie litio-ione.....	21
8 Sintesi e caratterizzazione di alchilfosfati di ferro e litio-ferro per batterie al litio	31
9 Materiale carbonioso usato come anodo in batterie Li o Na ione e ottenuto da un innovativo processo di riciclaggio degli pneumatici (HPWJ)	34
10 Crescita di nanofili di Si su substrati di carbon paper catalizzata da particelle di Cu per applicazioni elettrochimiche in celle al litio-ione.....	43
11 Trattamento termico e analisi XRD di SiO ₂ /PCL (poli(ϵ -caprolattone)).....	45
12 Caratterizzazione termica, morfologica e strutturale di composti ibridi a base di zirconia idrossiapatite e zirconia policaprolattone sintetizzati per via sol-gel	47
13 Influenza del trattamento termico sulla dimensione delle particelle di titania sintetizzate per via sol-gel	56
14 Sintesi di zeoliti da coal fly ash	60
15 Progetti di ateneo	71
15a Studio e caratterizzazione di nuovi elettrodi alternativi per le batterie Li-aria	71
15b Caratterizzazione ed ottimizzazione del processo di recupero dell'indio attraverso elettrolisi in bagni di solfato....	91

1 Pirolisi di materie plastiche attraverso catalizzatori prodotti da ceneri provenienti dalla gassificazione del carbone

La Pirolisi catalitica di materiali termoplastici derivanti da rifiuti elettrici ed elettronici (WEEE) è stata studiata usando vari catalizzatori derivanti da ceneri volanti. I catalizzatori sono stati preparati partendo dalle ceneri della pirolisi trattati poi meccanicamente e chimicamente attraverso l'attivazione tramite acido o base. I catalizzatori sintetizzati sono stati caratterizzati utilizzando varie tecniche analitiche. La sintesi è stata prodotta nei laboratori dell'ENEA casaccia. La caratterizzazione tramite **le analisi XRD e BET rappresentano il contributo al lavoro**. I risultati hanno mostrato che la cenere non trattata (FA) è caratterizzata da una buona cristallinità, che, a sua volta risulta minore per le ceneri trattate meccanicamente e chimicamente in ambiente acido (fly ash dopo attivazione meccanica e acida, FAMA) e nulla per le ceneri trattate meccanicamente e chimicamente in ambiente basico che quindi risultano completamente amorfe (fly ash dopo attivazione meccanica e basica FAMB). Contemporaneamente, la superficie è aumentata. Successivamente, FA, FAMB e FAMA sono stati utilizzati nella pirolisi di un campione di plastica WEEE a 400 ° C e le loro prestazioni sono state confrontate con la pirolisi termica alla stessa temperatura. I catalizzatori principalmente migliorano la resa dell'olio leggero: dal 59% in peso con la pirolisi termica a 83% in peso utilizzando FAMB. È anche aumentata la formazione di stirene nell'olio: da 243 mg / g con pirolisi termica a 453 mg / g utilizzando FAMB. Di conseguenza, FAMB si è rivelato il miglior catalizzatore, producendo così anche la più bassa e la più elevata quantità di char e di gas, rispettivamente. Tutti i catalizzatori esplorati in questo studio, tra cui FA, hanno raggiunto significativi miglioramenti nella pirolisi sia in termini di rese, sia in termini della qualità della frazione di olio leggero ottenuto. Il catalizzatore FAMB sembra avere le migliori prestazioni producendo inoltre una miscela gassosa ricca di idrogeno. Le analisi XRD di FA non trattata, FAMA e FAMB sono mostrate in Fig. 1. FA mostra principalmente le seguenti fasi cristalline: ematite (Fe_2O_3 , 41%), quarzo (SiO_2 , 22%), epidoto ($\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{FeAl})\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, 16%), silicato di magnesio / olivina (Mg_2SiO_4 , 10%), magnesio allumino-silicato ($\text{Al}_5\text{Mg}_4(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$, 11%). La relativa composizione minerale è stata calcolata combinando queste analisi con i risultati derivanti dall'analisi elementare EDXRF eseguita in ENEA. La presenza di Mg_2SiO_4 è probabilmente dovuta alla sabbia (olivina) utilizzata nel letto fluido nel gasifier dell'infrastruttura di ricerca ZECOMIX. Infatti, alcune particelle di olivina fine, molto probabilmente, sono entrate dal gas e raccolti all'uscita del ciclone con le fly ash mentre la maggior parte della sabbia viene invece scaricata con la cenere grossolana nel fondo del reattore. Il trattamento meccanico e acido diminuisce la cristallinità della FAMA senza variare la struttura cristallina e quindi il profilo XRD (Figura 1). La composizione del minerale diventa: ematite 32%, quarzo 37%, epidoto 10%, silicato

di magnesio / olivina 20%, allumino-silicato di magnesio 1%. Il trattamento acido ha prodotto la perdita di notevoli quantità di metalli dalla FA, e in particolare di alluminio, che ha portato ad aumentare il contenuto di silice amorfa. Al contrario, il trattamento basico rende le fly ash completamente amorfe tranne una piccola frazione cristallina composta da ossido di magnesio. Inoltre, gli elementi principali trovati in FAMB sono Si, Al, Mg, Fe e Ca. È stata osservata anche una sensibile diminuzione dello zolfo per entrambe le ceneri trattate, probabilmente causate dal calcinamento. I risultati dell'analisi BET mostrano che la superficie delle polveri derivanti dalle fly ash diversamente trattate sono circa 2 m²/g, 18 e 31 m²/g per FA, FAMA e FAMB, rispettivamente. Questi ultimi due valori sono molto più piccoli di quelli della zeolite commerciale o silice-allumina amorfa (300-700 m²/g) ma un ordine di magnitudine più grande di quello della FA. La superficie superiori di FAMB rispetto a FAMA suggerisce che anche il trattamento chimico è responsabile di questo aumento.

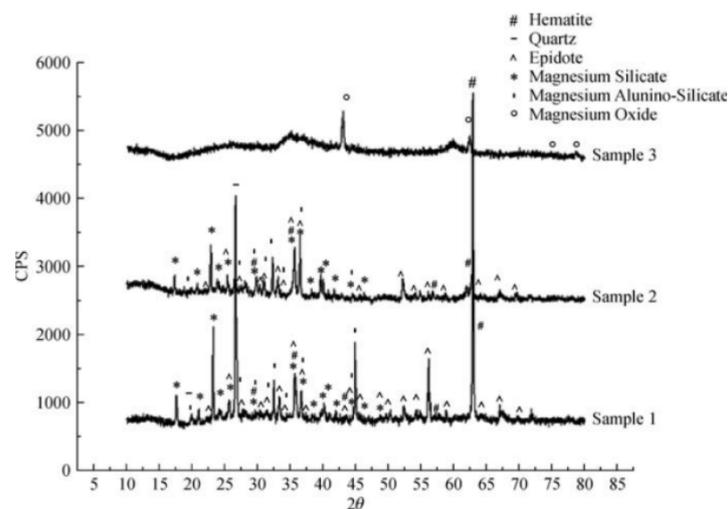


Figura 1 L'analisi XRD di FA (sample 1), FAMA (sample 2) e FAMB (sample 3)

2 Studio della transizione di fase rutilo-anatase in nanotubi di titania

In questo studio lo scopo è stato quello di determinare la temperatura di transizione di fase rutilo-anatase di nanotubi di biossido di titanio, sia in presenza che in assenza di uno strato sottostante di Ti. Matrici di nanotubi di titania con diversi diametri e pareti di diverso spessore sono state sintetizzate attraverso la crescita anodica a diversi valori di potenziale su fogli di titanio. Sono state eseguite misurazioni di diffrazione ai raggi X ad alta temperatura ex e in situ, rispettivamente, sugli array in quanto tali e sulla polvere ottenuta staccando i nanotubi dal substrato metallico. I nostri risultati dimostrano che la presenza di Ti influenza drammaticamente il processo di cristallizzazione diminuendo la temperatura di formazione di rutilo, che tende ad apparire inizialmente all'interfase Ti/TiO₂. I nanotubi sono stati sintetizzati tramite crescita anodica su titanio 99,6% (Goodfellow)

con uno spessore di 0,5 mm precedentemente tagliato in rettangoli di $1,2 \times 5,5 \text{ cm}^2$. Tutti i substrati di Ti hanno subito un processo di etching chimico in HF al 5% in volume per 3 minuti, risciacquati con acqua distillata, e quindi montata in gruppi di 5 o 10 in una cella elettrochimica con una rete Ni come contro elettrodo e mostrato in Figura 2. L'anodizzazione è stata effettuata in glicole etilenico (EG)

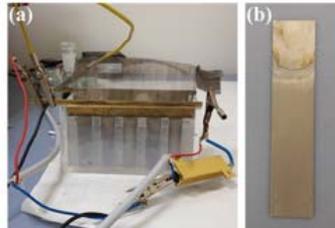


Figura 2 a) Sistema sperimentale b) foglio di titanio con crescita di nanotubi

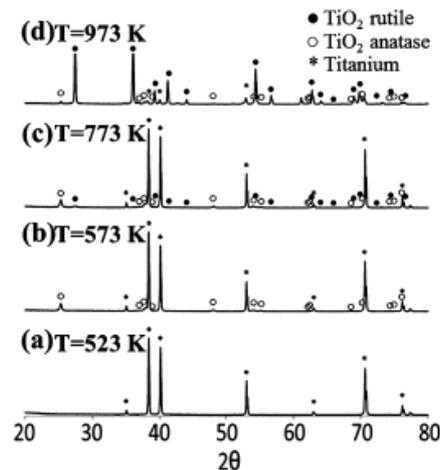


Figura 3 XRD ex situ di nanotubi di TiO_2 su Ti sintetizzato a 10 V dopo trattamento termico a diverse temperature. Picchi titanio (stelle), anatase (punti vuoti) e rutile (punti neri).

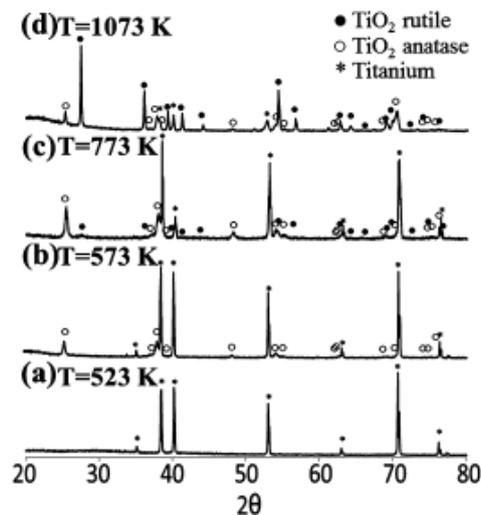


Figura 4 XRD ex situ di nanotubi di TiO_2 su Ti sintetizzato a 60 V dopo trattamento termico a diverse temperature. Picchi titanio (stelle), anatase (punti vuoti) e rutile (punti neri).

Misure di diffrazione a raggi X ad alta temperatura in Figura 3 e Figura 4 ex e in situ sono stati eseguiti su nanotubi di titania con diversa morfologia per determinare la loro temperatura di transizione di fase. I risultati ottenuti evidenziano che la presenza di Ti non è influente nel processo di cristallizzazione, dal momento che il rutilo tende ad apparire inizialmente all'interfaccia Ti/TiO₂. Inoltre, la presenza di Ti tende a far diminuire la temperatura di formazione del rutilo: riscaldando fino a 773 K, infatti, il rutilo appare nel caso di nanotubi ancorati al substrato metallico indipendentemente dalla loro morfologia. D'altra parte, per TiO₂ nanostrutturata pura alla stessa temperatura l'anatase è l'unica fase cristallina.

3 Studio di leghe ternarie NiCoW per la reazione di evoluzione di idrogeno in ambiente alcalino

In questo studio le leghe Ni-Co-W sono state prodotte mediante elettrodeposizione su rete di Al. Sono stati utilizzati due bagni elettrolitici con e senza citrato di sodio aventi lo stesso contenuto di ioni Ni e Co (20g / l Ni, 8g / l Co), di acido borico 20g/l e diverso contenuto di tungstenato di sodio (W nella gamma 2-8g / l). Le condizioni operative di densità di temperatura e di corrente sono state variate rispettivamente nel range 30-60 °C e 260-350 A/m². L'elettrodeposizione eseguita in presenza di citrato di sodio presenta sempre i migliori risultati in termini di efficienza, di corrente e consumo specifico di energia, mentre il contenuto di W nella lega evidenzia comportamenti diversi: il contenuto di W è più elevato a temperatura più alta con il citrato in soluzione, mentre il contenuto di W rimane molto costante con la temperatura, senza citrato. Sono state inoltre effettuate analisi morfologiche e strutturali di depositi per valutare in quali condizioni di elettrolisi è stato ottenuto il miglior deposito. Sono stati effettuati anche test elettrochimici preliminari sui depositi di Ni-Co-W per stabilire la loro capacità di agire come catodo per la reazione di evoluzione di idrogeno (HER) e per confrontare queste leghe ternarie con quelle Ni-Co binarie, rilevando così l'influenza positiva del W sia nella sovratensione dell'idrogeno, che nella densità di corrente di scambio.

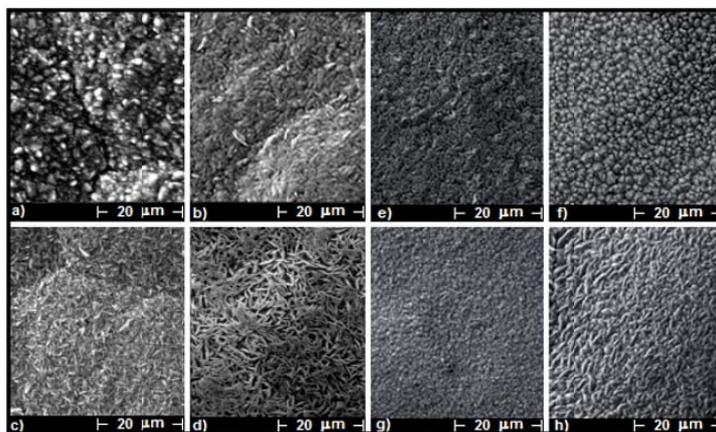


Figura 5 Morfologia di depositi contenenti: a) 3,52% in peso di W (W-R6), b) 7,93% in peso di W (W-R10), c) 9,95% in peso di W (W-R12) e d) 9,4% in peso di W (W-R3).

Figura 5e) 5f) 5g) e 5h) sono mostrati la morfologia rispettivamente di cobalto puro e delle leghe binarie con concentrazione di cobalto differente. In particolare è possibile notare come il deposito costituito da cobalto puro (Figura 5e) sembra avere cristalliti tipo fibrille. La morfologia della lega contenente 78% in peso di cobalto (Figura 5f), invece, mostra una crescita globulare, caratteristica delle leghe Ni-Co. I cristalliti hanno dimensioni omogenee e sono arrotondate. La lega contenente 42,15% in peso di cobalto presenta, invece, una morfologia globulare (Figura 5g). I cristalliti arrotondati sono più sottili di quelli della lega con contenuto di cobalto più elevato. Infine, considerando il deposito di nichel quasi puro (1,43% in peso di Co), esso esibisce una morfologia completamente diversa.

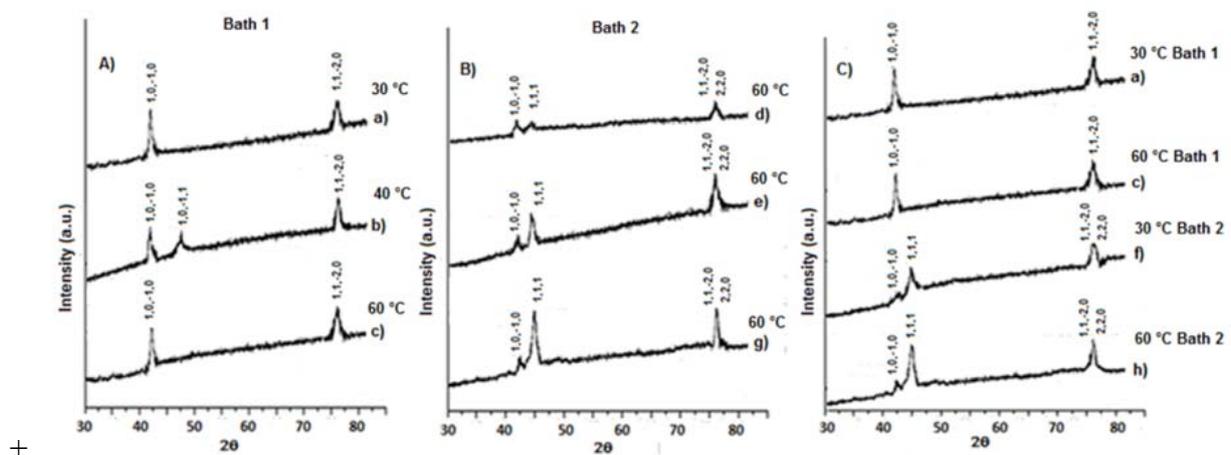


Figura 6 Diffrattogrammi a) b) e c) di leghe W-R8, W-R7 e W-R1 ottenuti a temperatura diversa e utilizzando la stessa composizione della soluzione del bagno 1; B) Diffrattogrammi d) e) e g) di leghe W-R9, W-R11, W-R12 alla stessa temperatura ma con differenti Concentrazione di W nel bagno 2; C) Diffrattogrammi a) e c) per le leghe W-R8 e W-R1, ottenute dai bagni 1 e f) e g) per le leghe W-R6 e W-R3 ottenute dal bagno 2 a diversa temperatura: 30 ° C e 60 ° C.

La crescita aciculare dei cristalliti aumenta; come mostrato nella Figura 5h i cristalliti, aventi dimensioni diverse sono distribuite in modo casuale.

In questo modo è possibile fare un confronto con la morfologia delle leghe ternarie: quando il rapporto di composizione Co/Ni nella lega ternaria è superiore a 1, la morfologia appare simile al cobalto, quando è inferiore a 1 sembra analoga a quella del nichel, mentre quando è vicino a 1, la morfologia appare globulare come nelle leghe di Ni-Co. Dai diffrattogrammi in Figura 6) È possibile dire che la principale differenza che influenza le riflessioni diffrattometriche del reticolo, nelle leghe ternarie, è la presenza di citrato di sodio che favorisce la formazione di Ni fcc. In ogni caso, il deposito appare abbastanza amorfo, come dimostra l'allargamento dei picchi.

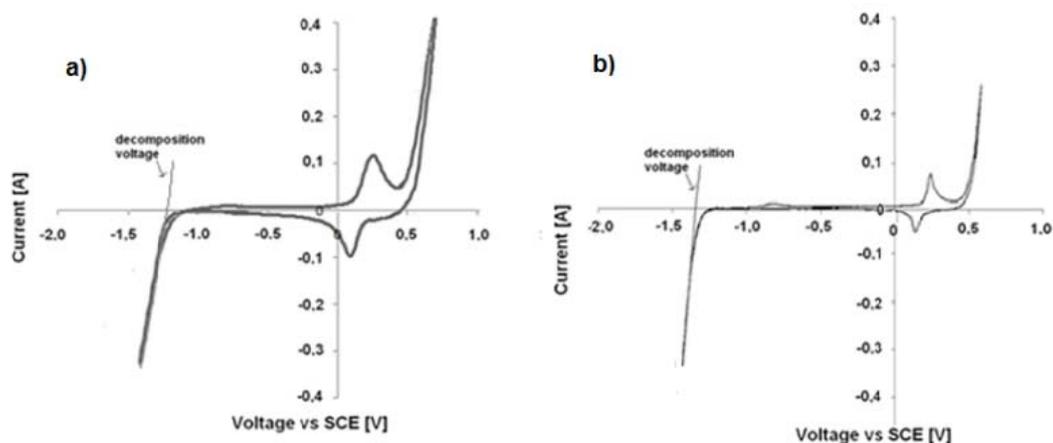


Figura 7 Voltammetria ciclica con una velocità di scansione di 20 mV / s per la lega W-R11 (48% in peso di Co con W) e per una lega binaria Ni-Co con la stessa % in peso di Co.

Per quanto riguarda le performances elettrochimiche, in Figura 7 sono state riportate le voltammetrie cicliche per la lega W-R11 (48% Co with W) e per una lega binaria Ni-Co con la stessa % di Co, ad uno scan rate pari a 20 mV/s. Si nota come il potenziale di inizio scarica dell'idrogeno per quanto riguarda la lega ternaria sia minore di quello della lega binaria, mettendo in evidenza l'effetto catalitico del W. Per le leghe binarie e per una bassa sovratensione, inizialmente la pendenza di Tafel "b" in Figura 8) cambia da circa 35 mVdec⁻¹ a circa 65 mVdec⁻¹, caratteristica del meccanismo di Heyrovsky. Per una sovratensione superiore, la pendenza di Tafel aumenta fino a circa 130 mVdec⁻¹ caratteristico del meccanismo di Volmer. Indicando quindi che l'HER su queste leghe avviene tramite il meccanismo Volmer-Heyrovsky.

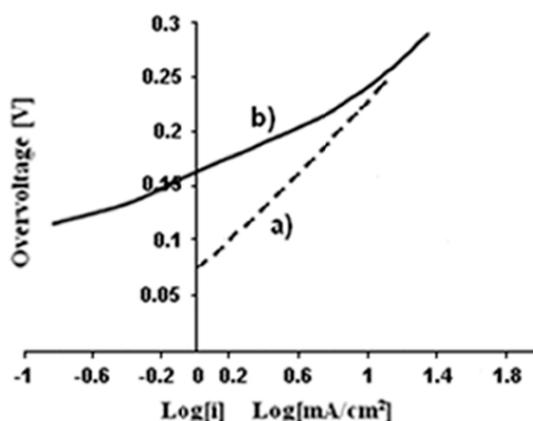


Figura 8 Curva di Tafel per a) NiCoW (ottenuto con sodio citrato) e b) lega NiCo (entrambi 48% in peso di Co).

Per leghe ternarie Ni-Co-W c'è solo una pendenza di Tafel per tutti i valori di sovratensione che indica che, probabilmente, che la reazione avviene tramite il meccanismo Volmer-Heyrovsky-Tafel. Nelle leghe ternarie il meccanismo per la HER nasce, probabilmente, dalla sinergia tra Ni-Co e W. Sulla base del lavoro sperimentale eseguito è possibile affermare che il citrato di sodio influenza in

effetti il processo di elettrodeposizione della lega ternaria Ni-Co-W, mentre i campioni ottenuti con e senza citrato di sodio presentano un comportamento simile per l'HER. In particolare, ad ogni temperatura considerata nell'intervallo 30-60 °C l'efficienza e il consumo energetico specifico sono migliori con il bagno contenente citrato di sodio, e la tensione della cella è più bassa. Utilizzando citrato di sodio vi è una differente correlazione tra le composizioni di Ni, Co e W nella lega. Considerando la diffrazione della diffusione dei raggi X, è possibile affermare che la differenza principale che influenza i pattern dei campioni è che quelli provenienti da elettroliti contenenti citrato di sodio presentano anche la formazione di Ni fcc. Invece, considerando le prove elettrochimiche, la sovratensione, la densità di corrente di scambio e il pendenza di Tafel sono quasi simili, indipendentemente dal modo in cui i campioni sono stati ottenuti. Va comunque osservato che, confrontando le leghe Ni-Co binarie e le ternarie Ni-Co-W con la stessa composizione Co, le leghe ternarie mostrano i valori superiori dei parametri elettrochimici.

4 Caratterizzazione di una lega a base di Ni-Mg per l'assorbimento e desorbimento di idrogeno.

È stata eseguita la sintesi (nel dipartimento ICMA di metallurgia) e la caratterizzazione di una lega di Mg-Ni avente La e Ce come catalizzatori (contributo al lavoro). Il comportamento della lega è stato studiato a determinate temperature e pressioni durante i test di assorbimento / desorbimento di idrogeno. L'aggiunta di La e Ce è stata effettuata partendo da una lega commerciale, denominata "Firesteel". La lega sintetizzata ha la seguente formula $Mg_{68}Ni_{26}M_5X$, dove X rappresenta le impurezze di Si e Fe e M sta per terre rare. La lega è stata preparata da un processo di fusione in un forno ad induzione dotato di un sistema di colata centrifuga e poi di macinazione, attraverso una pressa idraulica ed un ball milling. **La lega è stata caratterizzata tramite analisi SEM, BET, XRD, attraverso un apparato di tipo Sievert per la misurazione del flusso di idrogeno e DSC-TGA** (quest'ultima eseguita da un collega dipartimentale SBAI).

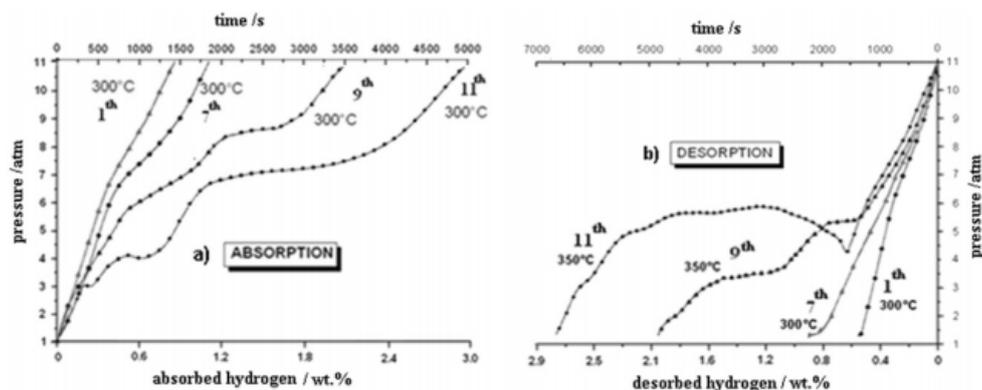


Figura 9 a) Assorbimento di idrogeno a 300 ° C per polvere di $Mg_{68}Ni_{26}M_5X$ b) desorbimento a 350 ° C

Gli esperimenti sulla lega hanno mostrato che, dopo l'attivazione, l'idrogenazione avviene a 300 °C in tre stadi a tre diverse pressioni: 3, 4 e 7 atm, che coinvolgono rispettivamente lo 0,15% in peso, lo 0,4% in peso e 2,2% in peso di idrogeno assorbito (Figura 9a). La deidrogenazione reversibile dell'idruro, richiede una temperatura di lavoro di 350 °C per ottenere circa il 2,7% di desorbimento di idrogeno come si vede in Figura 9b).

L'attivazione dell'idruro è ottenuta a 300 °C. A questa temperatura anche se l'attivazione è lenta, aumenta dopo ogni ciclo. Il valore di pressione è di circa 11 atm.

Dopo l'attivazione, l'assorbimento dell'idrogeno avviene a 300 °C in tre fasi a tre diverse pressioni: la prima fase di assorbimento che coinvolge lo 0,15% in peso di idrogeno ha luogo a 3 atm e potrebbe essere attribuito all'assorbimento superficiale. La seconda e terza fase, che coinvolgono 0,4 e 2,2% in peso di idrogeno a 4 e 7 atm, rispettivamente, sono legati alla formazione di diverse fasi di idruro: MgH_2 e Mg_2NiH_4 .

I risultati delle misurazioni TGA / DSC evidenziano che per una forte deidrogenazione dell'idrogeno accumulato è necessario lavorare a temperature vicine a 375 °C, dando il 3,8% in peso di idrogeno desorbito, mentre il 2,7% in peso di idrogeno può essere desorbito fino a 350 °C in modo reversibile.

La temperatura di desorbimento che presenta la cinetica più veloce è circa 350 °C.

I raggi X eseguiti sul materiale grezzo e ciclato (nel intervallo 300-350 °C) hanno mostrato che, con l'assorbimento di idrogeno, le fasi Mg_2Ni e Mg si trasformano in Mg_2NiH_4 e MgH_2 dopo l'idrogenazione. Entrambe le fasi si invertono in modo reversibile a 350 °C, ma solo parzialmente in Mg_2Ni e Mg .

Per applicazioni pratiche è stato verificato che la lega è in grado di erogare, a 350 °C, durante la scarica una portata di idrogeno di 7,5 Nml/min, assicurando una potenza di circa 310 W per kg di idruro, per circa 2 ore, con una cella a combustibile avente un'efficienza pari a 0,5.

Sono stati ottenuti buoni risultati, confrontandoli con quelli trovati in letteratura e considerando, come riferimento, la temperatura massima di 350 °C.

5 Uso della tecnica "Spinning Disk Reactor" per la sintesi di materiali catodici per batterie al litio con una struttura core-shell nanometrica di zolfo-TiO₂

In questo lavoro si espone un metodo di sintesi di particelle core-shell S-TiO₂ mediante idrolisi del titanio isopropossido (TTIP) in una soluzione colloidale di zolfo riferendoci ad un metodo esposto in letteratura. La novità presentata consiste nell'utilizzo di particelle ottenute da precipitazione chimica operata in condizioni di forte agitazione in un reattore a disco rotante (SDR).

Il metodo proposto consiste nel rivestimento mediante TiO_2 di particelle di zolfo presenti in una sospensione colloidale prodotta mediante un reattore SDR.

Per la sintesi delle nanoparticelle di zolfo sono stati preparati 200 ml di soluzione acquosa di tiosolafato di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Aldrich) alla concentrazione di 270 mg/l. Separatamente, una quantità stechiometrica (1:2 in moli) di acido cloridrico è stata diluita in 200 ml di acqua distillata. La portata delle pompe peristaltiche è stata impostata a 100 ml/min mentre la prova è stata condotta ad una velocità del disco di 1200 rpm.

La reazione può essere scritta come segue:



Durante il funzionamento sono stati prelevati 50 ml di soluzione colloidale e versati in un apposito baker. Separatamente, 1 ml di TTIP ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$; Aldrich) concentrato è stato diluito in 20 ml di alcool isopropilico. La soluzione è stata aggiunta goccia a goccia alla sospensione colloidale prima ottenuta assieme a 10 ml di acido cloridrico (HCl; Carlo Erba) sotto agitazione magnetica. La reazione è stata lasciata procedere per 2h.

In Figura 10 sono presentate due micrografie a differenti ingrandimenti relative alle particelle core-shell zolfo-biossido di titanio. Esse si presentano di forma sferica e sufficientemente disperse. La dimensione media può essere stimata riferendoci alla micrografia in Figura 10b).

Dalle immagini presentate si evince una dimensione media delle particelle prodotte tra gli 80 e i 100 nm.

In Figura 11 sono presentati gli spettri EDX del materiale. Si notano i picchi relativi allo zolfo e al titanio a dimostrare l'avvenuta copertura delle particelle ad opera del TiO_2 . Oltre a questi, si rilevano l'alluminio del substrato e contaminazioni di fosforo e carbonio.

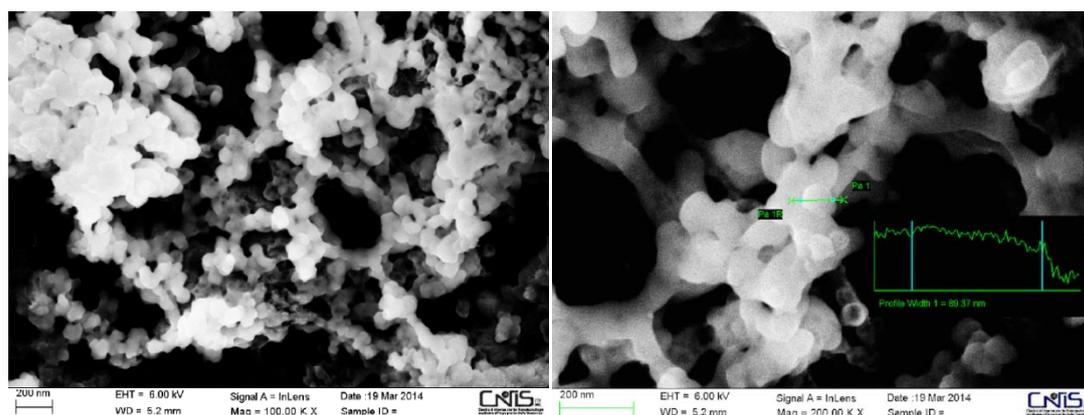


Figura 10 Immagine SEM di particelle core shell di S- TiO_2

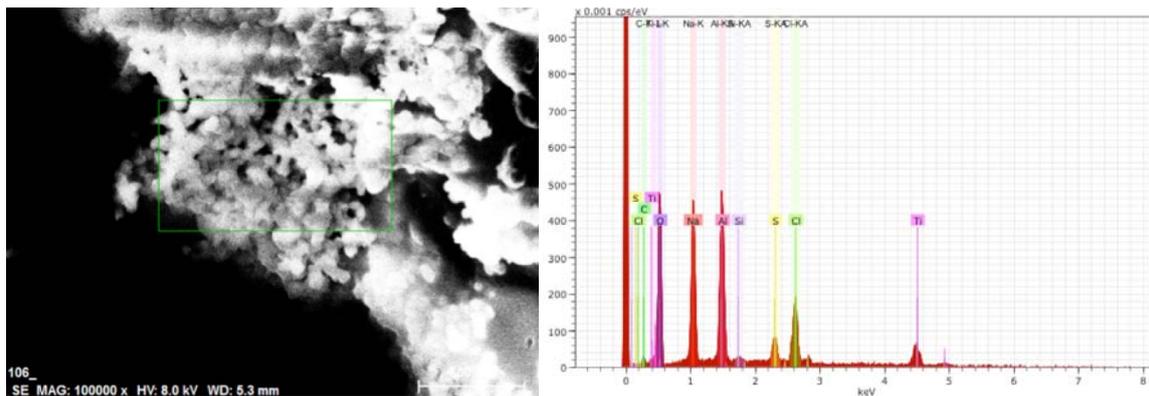


Figura 11 Spettri di energia EDX per un campione di S-TiO₂

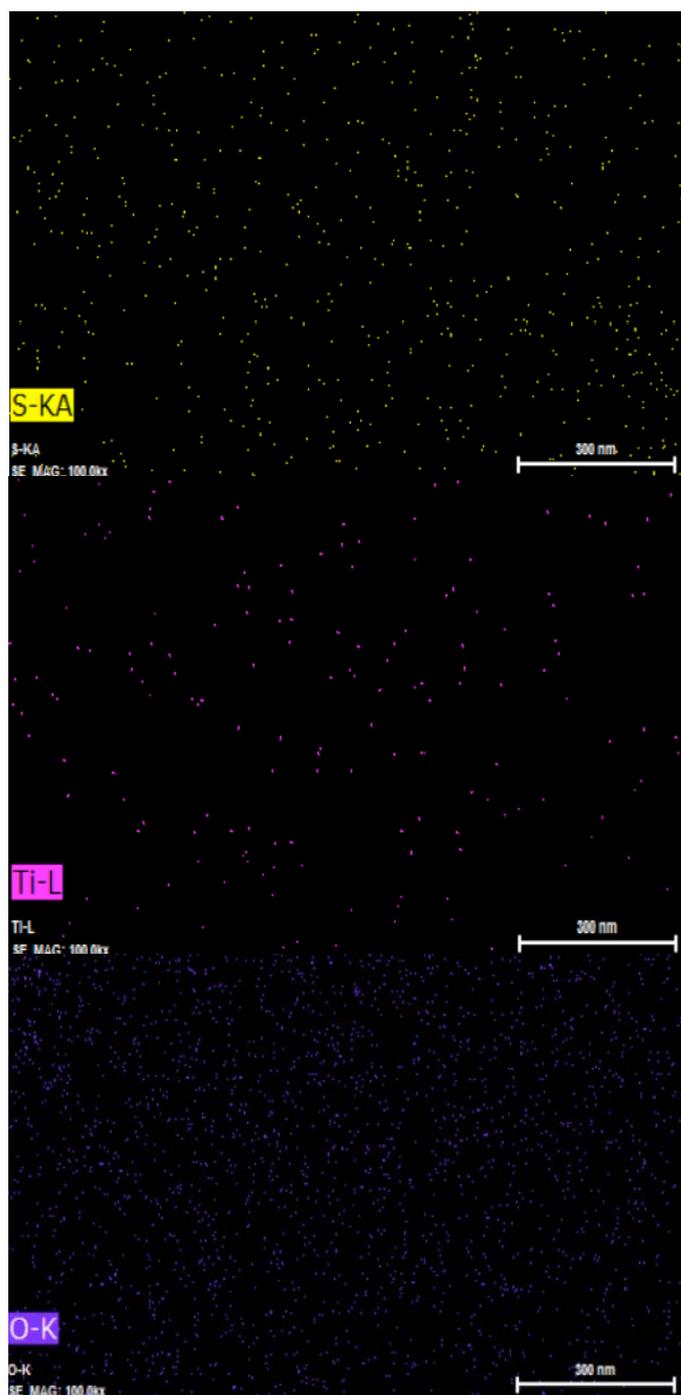


Figura 12 Mappa EDX per lo S il Ti e l'O per un campione di S-TiO₂

La distribuzione di zolfo e titanio e' rappresentata nelle mappe EDX in Figura 12.

La quantita' di zolfo all'interno del materiale composito attivo e' risultata' del 20 % circa.

I punti relativi al titanio sono piu' radi e cio' e' in accordo con la configurazione core-shell sperata. E' interessante notare come l'ossigeno sia uniformemente distribuito su tutta l'area analizzata. Contrariamente a quanto ci si aspettava esso non segue la distribuzione del titanio suggerendo la presenza di ulteriori composti oltre al TiO_2 . Molto probabilmente cio' e' dovuto alla presenza di solfito di sodio, Na_2SO_3 dovuto alla reazione tra l'anidride solforosa, l'acqua e il sodio prodotti durante la reazione 1.

Caratterizzazione diffrattometrica

In Figura 13 si registra la presenza dei picchi relativi allo zolfo ortorombico mentre sono assenti quelli corrispondenti al TiO_2 . Cio' sta ad indicare che il materiale e' precipitato in forma amorfa sulle particelle.

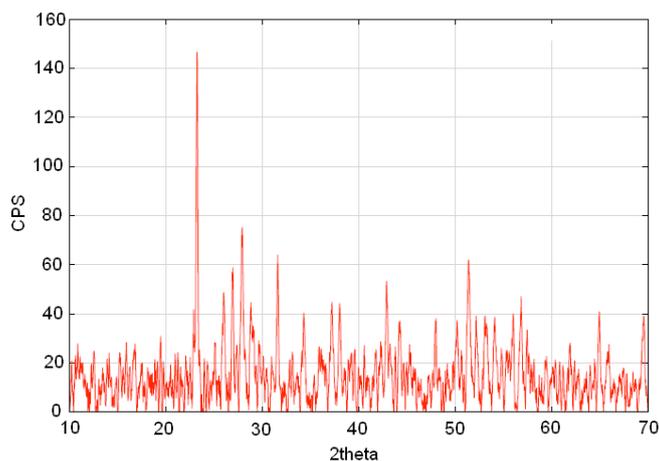


Figura 13 Pattern di diffrazione relativi al materiale S- TiO_2

Caratterizzazione elettrochimica

I materiali preparati sono stati usati per la preparazione di catodi con l'aggiunta di carbone Super P e Teflon seguendo i seguenti rapporti in peso 40:50:10. Per le caratterizzazioni elettrochimiche e' stata assemblata una cella a T con litio metallico come anodo, litiotrifluorosulfonato ($LiCF_3SO_3$; Aldrich) in dimetossietano DME:DEGDME dietilene glicol dimetil etere (1:1 in volume) come elettrolita ed il materiale da testare come catodo. Tutte le prove sono state effettuate a corrente costante tra una tensione di 1.6 e 2.8 V.

Le curve relative ai primi cicli di carica e scarica sono riportate in Figura 14. Facendo in particolare riferimento ai cicli di scarica come si puo' vedere la capacita' rilevata nel primo ciclo e' stata di 1395 mAh/g pari a circa l' 88 % del valore teorico dello zolfo. La cella mostra un valore di 1290

mAh/g e 1270 mAh/g nel terzo e quinto ciclo mentre si attesta intorno ai 1120 mAh/g alla fine del decimo ciclo. La perdita di capacità in questo tratto è del 18 % del valore iniziale.

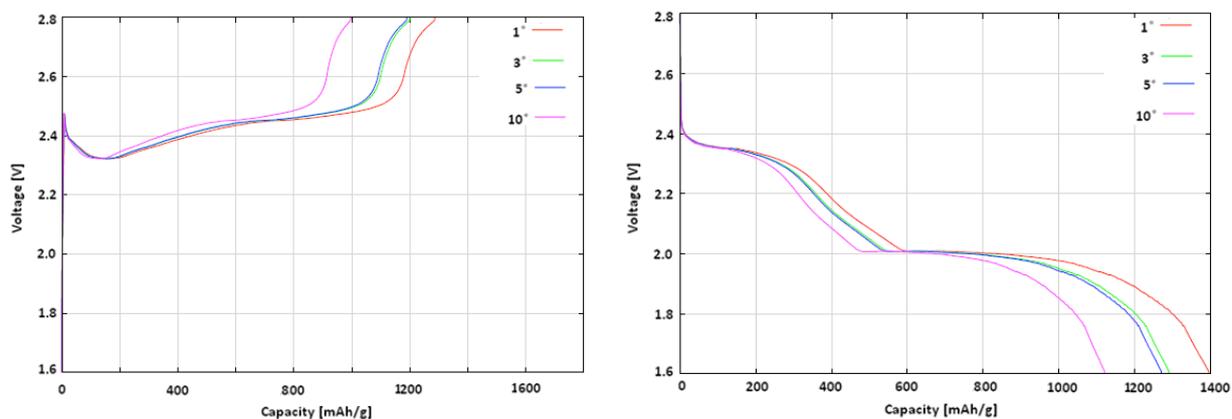


Figura 14 a) Curve di carica ottenuto a C/10 per il 1^o, 3^o, 5^o e 10^o ciclo b) Curve di scarica ottenuto per il 1^o, 3^o, 5^o e 10^o ciclo

In Figura 15 sono rappresentate le curve di carica relative al decimo diciassettesimo cinquantesimo e centesimo ciclo. Come è possibile notare la capacità rilevata dopo 50 cicli di funzionamento è di 460 mAh/g valore che rimane invariato nei cicli successivi. L'andamento della capacità in funzione del numero dei cicli è presentato in Figura 16. Come è possibile notare, la cella, dopo il ventesimo ciclo di funzionamento la cella perde il 63 % del valore iniziale anche se mantiene una media di 450 mAh/g alla fine dei 100 cicli.

I risultati ottenuti dimostrano l'efficacia della configurazione core-shell nella progettazione multifunzionale di un catodo a base di zolfo. In particolare, l'elevata capacità osservata durante i primi cicli è da imputare alle ridotte dimensioni delle particelle che consentono un utilizzo quasi totale del materiale attivo.

Inoltre, la presenza delle shell di TiO₂ rappresenta una barriera contro la diffusione dei polisolfuri. Nonostante il materiale sia ancora inadatto per la costruzione di una batteria commerciale, i risultati ottenuti costituiscono un importante passo avanti nella risoluzione dei problemi legati alla perdita di capacità in una cella Li-S.

Molto probabilmente, dopo i primi cicli di funzionamento, le continue variazioni di volume al catodo causano la distruzione della morfologia iniziale del materiale. In particolare, a seguito della scarica, la forte espansione dello zolfo elementare comporta la rottura delle rigide shell di biossido di titanio che circondano le particelle. Tuttavia, il TiO₂, oltre a costituire un limite meccanico alla mobilità dei polisolfuri può adsorbire tali ioni e impedire la loro diffusione all'interno dell'elettrolita.

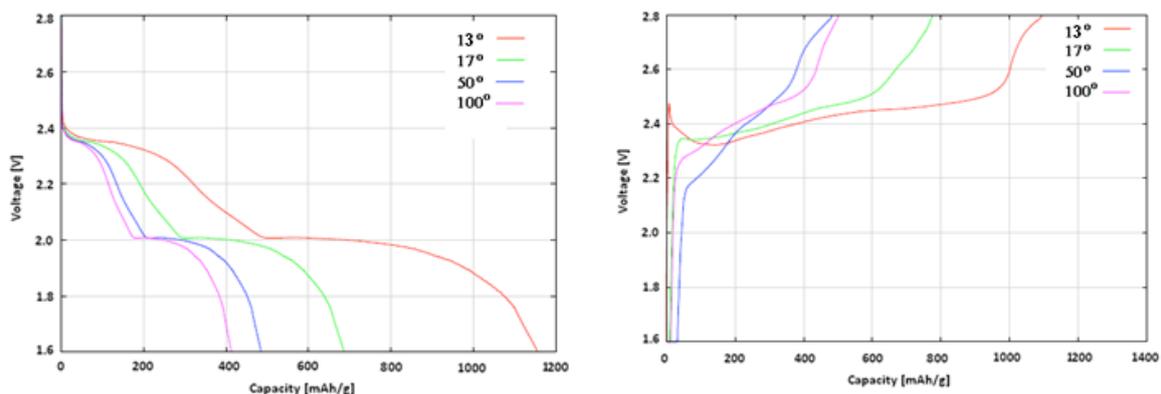


Figura 15 a) Curve di carica ottenuto a C/10 per il 13^o, 17^o, 50^o e 100^o ciclo b) Curve di scarica ottenuto per il 13^o, 17^o, 50^o e 100^o ciclo

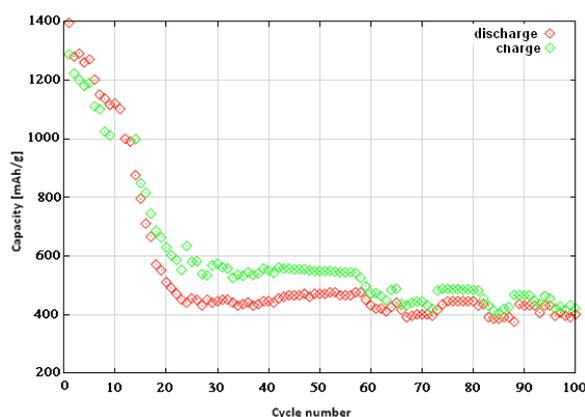


Figura 16 Capacità ottenuta in funzione del numero di cicli

le particelle core-shell S-TiO₂ sono state prodotte con successo e dalla loro caratterizzazione sono risultate monodisperse e di taglia nanometrica. La nanostrutturazione dell'elettrodo ha consentito un ottimo utilizzo del materiale attivo e un ridotto decadimento della ciclabilità durante la ciclazione. In particolare il materiale ha mostrato una capacità iniziale di 1395 mAh/g pari all'88 % del valore teorico. La capacità della cella diminuisce durante il funzionamento e si attesta attorno al valore di 450 mAh/g intorno al 30 ciclo. In questo tratto il materiale mantiene tale valore invariato e non si registra una perdita sostanziale di capacità fino al centesimo ciclo di carica e scarica. I risultati riportati dimostrano l'efficacia dell'architettura core-shell per la progettazione di nuovi materiali multifunzionali per celle Li-S. In questo lavoro, per la prima volta, si sono utilizzate soluzioni colloidali di zolfo prodotte mediante SDR e ciò ha consentito di produrre particelle estremamente fini di circa 80-100 nm. Nonostante il problema della perdita di capacità persiste, con la produzione di particelle S-TiO₂ si sono ottenuti miglioramenti sostanziali a indicare l'efficacia della strategia proposta. Un maggiore controllo della reazione di formazione del TiO₂ e l'opportuna ingegnerizzazione delle particelle con spazi vuoti all'interno può condurre a risultati ancora migliori.

6 Produzione di rivestimenti Ni-Mo mediante elettrodeposizione: influenza delle condizioni operative sulla composizione e morfologia della lega

I rivestimenti in lega Ni-Mo potrebbero rappresentare un materiale chiave per numerose applicazioni di ingegneria. Questi rivestimenti presentano infatti eccellenti caratteristiche fisico-chimiche come il magnetismo, la resistenza all'usura, la conduttività termica e le proprietà elettrocatalitiche. In questo lavoro le leghe di Ni-Mo sono state elettrodepositate, con un catolita di pH 5,8 solfato contenente 40 g / l di Ni e Mo nell'intervallo 1-4 g / L, citrato di sodio e acido acetico, a temperatura nell'intervallo 25-50 ° C e corrente densità nell'intervallo 10-100 mA/cm². È stata utilizzata una cella con compartimento catodico e anodico separato da una membrana di polipropilene. È stato studiato l'effetto della concentrazione di ioni molibdeno nell'elettrolita, della temperatura e della densità di corrente sulla morfologia del rivestimento sulla sua aderenza sul substrato di acciaio nonché sul contenuto di Mo delle leghe binarie prodotte. È stata eseguita una analisi EDS per determinare la % di Mo nel deposito in funzione dei parametri operativi e come si può vedere in Tabella 1 e Tabella 2 si può sicuramente affermare che un aumento della concentrazione di Mo nel bagno produce un aumento della presenza di Mo ed una diminuzione dell'aderenza del deposito mentre l'aumento della corrente non ha sostanzialmente una grande influenza sulla composizione ma produce depositi più aderenti.

Tabella 1- Composizione del deposito in funzione della concentrazione di Mo nel bagno elettrolitico e della densità di corrente.

Concentrazione di Molibdeno nella soluzione elettrolitica				
Densità di corrente	1 gr/l	2 gr/l	3 gr/l	4 gr/l
1 A/m ²	Rivestimento Assente	Mo=16,5 %	Mo =48,49%	Rivestimento o polveroso
5 A/m ²	Prova non effettuata	Mo =19,5%	Mo = 18,7%	Mo = 26,7%
10 A/m ²	Mo = 13%	Mo = 15%	Mo = 17%	Mo =25,67%

L'aumento della temperatura produce lo stesso effetto dell'aumento della concentrazione di Mo. Infatti come possiamo vedere in Tabella 2, dove sono riportate le composizioni medie dei depositi ottenuti in funzione della temperatura e dell'intensità di corrente, mantenendo una concentrazione costante di Mo pari a 2 g/l, possiamo affermare che l'aumento della temperatura facilita la deposizione del Mo producendo depositi a scaglie, depositi tensionati e poco aderenti.

Tabella 2- Composizione del deposito in funzione della temperatura e della densità di corrente.

temperatura			
Densità di corrente	25	40	50
1 A/m ²	Mo = 16,5%	Mo = 34,5%	Mo = 50 %
5 A/m ²	Mo = 19,5%	Analisi Impossibili	Mo = 35,2%
10 A/m ²	Mo = 15%	Provino Ossidato	Mo = 36,5%

I risultati sulla possibilità di ottenere un rivestimento omogeneo, compatto e aderente di Ni-Mo mediante elettrodeposizione sono quindi strettamente correlati alle condizioni operative riportate di seguito:

- La riduzione di Mo avviene attraverso la formazione di complessi ossidati di Ni-Mo.
- L'aumento della densità di corrente da 10 a 100 mA/cm² non produce un miglioramento della morfologia e della composizione della lega, ma produce più depositi aderenti.
- L'aumento della concentrazione di Mo nell'elettrolita da 1 a 4 g / l produce un aumento del contenuto di Mo nella lega e una riduzione dell'adesione del deposito insieme a una morfologia della piastra
- L'aumento della temperatura produce lo stesso effetto negativo sulla qualità del deposito dell'aumento della concentrazione di molibdeno nell'elettrolita a temperatura ambiente.

Inoltre, il contenuto di molibdeno nella lega è fortemente legato alla morfologia del deposito.

7 Litio ferro fosfato drogato con manganese - $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ come materiale catodico in batterie litio-ione

Diversi studi svolti precedentemente nell'ambito del progetto hanno mostrato la possibilità di utilizzare alcuni arilfosfonati magnetici di Fe(II) come precursori per ottenere composti di LiFePO_4/C . La bassa conducibilità elettronica ed una ristretta diffusione ionica limitano però l'impiego di questo materiale come catodo in batterie leggere. La conducibilità elettronica del LiFePO_4 può essere migliorata tramite l'ausilio di diversi accorgimenti durante la sintesi del materiale come per esempio la formazione di carbone grafítico in situ durante la preparazione del materiale, la copertura di LiFePO_4 submicrometrica con particelle conduttive nanoparticolate oppure attraverso il drogaggio del materiale catodico con ioni conduttivi. Il raggio ionico degli ioni droganti dovrebbe essere il più vicino possibile a quello degli ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} presenti nel materiale per cui ioni di cobalto, magnesio e manganese

sono i droganti più indicati per migliorare la conducibilità elettronica del litio ferro fosfato. Un ulteriore aspetto importante è costituito dalla ottimizzazione della morfologia delle particelle di litio ferro fosfato in modo da garantire una sufficiente diffusione degli ioni di litio durante i processi di intercalazione e de-intercalazione. Si è quindi scelto di investigare le proprietà elettrochimiche di litio ferro fosfato drogato con manganese utilizzando come precursori rapporti appropriati di Fe(II) e Mn(II) fenilfosfonati, $\text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ e $\text{Mn}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ oppure un fenilfosfonato di ferro drogato con manganese, $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, aggiungendo litio carbonato come fonte di litio.

Descrizione della sintesi dei precursori: (eseguita al CNR)

Tutti i precursori sono stati preparati utilizzando le tecniche di Schlenck: ad una soluzione acquosa degassata contenente solfato di ferro(II) e/o solfato di manganese(II) viene aggiunto il sale ammoniacale del acido fenilfosfonico. La formazione del rispettivo fenilfosfonato metallico è istantanea e si presenta come un precipitato bianco. La sospensione bianca così ottenuta viene mantenuta in agitazione sotto azoto. Il precipitato viene infine filtrato all'aria, lavato con acqua fino a neutralità delle acque di lavaggio e seccato all'aria.

Descrizione della sintesi dei materiali catodici: (eseguita al CNR)

I precursori sono stati utilizzati in diverso modo per ottenere diversi materiali drogati con manganese in particolare la sintesi è stata ottenuta sia partendo dai precursori a base di ferro drogati con manganese, sia partendo dai precursori di ferro e manganese puri mescolati tra loro opportunamente. Questo per verificare se nei due casi si ottiene un LiFePO_4 drogato oppure una miscela di LiFePO_4 e LiMnPO_4 .

Come esempio si riporta la sintesi di $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ secondo le due diverse modalità. Dopo aver preparato i precursori nel modo sopra descritto, si è proceduto alla sintesi del materiale catodico nel seguente modo: Li_2CO_3 ed il precursore $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sintesi 1) oppure Li_2CO_3 ed i precursori $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sintesi 2) in rapporto molare 0.9/0.1, sono stati mescolati con un mulino meccanico per circa due ore. Terminata la macinazione la miscela omogenea dei due reagenti è stata deposta in navicelle di allumina ed inserita nella zona centrale di un forno tubolare per eseguire la calcinazione. Sono stati preparati una serie di campioni, per i quali è stata usata la stessa miscela di precursori, variando il rapporto tra ferro fenilfosfonato e manganese fenilfosfonato della miscela della miscela iniziale. Per mantenere l'ambiente inerte durante la calcinazione si è utilizzato come gas l'azoto. Dopo l'introduzione della navicella di allumina contenente la

miscela dei reagenti si è fatto fluire gas inerte per 60 minuti nel forno mantenendo il tutto a temperatura ambiente, in modo da degassare la polvere, successivamente si è proceduto con la calcinazione a 850 °C, per 16 h. Il prodotto calcinato è stato poi fatto raffreddare nel forno tubolare sotto corrente di gas inerte fino a temperatura ambiente. Al termine della calcinazione si ottiene una fine polvere nera. In Materiali sintetizzati i materiali prodotti secondo le due sintesi.

Tabella 3 Materiali sintetizzati

Sintesi 1	Sintesi 2
	LiFe _{0.95} Mn _{0.05} PO ₄
LiFe _{0.9} Mn _{0.1} PO ₄	LiFe _{0.9} Mn _{0.1} PO ₄
	LiFe _{0.5} Mn _{0.5} PO ₄

Caratterizzazione morfologica e strutturale

I materiali (precursori e materiali catodici) sono stati caratterizzati e studiati attraverso le seguenti tecniche di analisi:

- 1) **Analisi ai raggi X (contributo al lavoro)**
- 2) Analisi FT-IR (eseguita al CNR)
- 3) Analisi TG-DSC (eseguita al CNR)
- 4) **Analisi SEM (contributo al lavoro)**
- 5) **Analisi BET (contributo al lavoro)**

Analisi ai raggi X dei precursori

In Figura 17 è riportato lo spettro di diffrazione ai raggi X dei precursori. La figura riporta anche lo spettro calcolato e il risultato dell'affinamento ottenuto attraverso il metodo di Rietveld. I risultati dello studio cristallografico sono: Sistema cristallino: *Ortorombico*, Gruppo spaziale: *Pmn2₁*. La Tabella 4 riporta i parametri i relativi parametri di cella.

Dall'analisi dei raggi X dei campioni risulta che l'unica fase cristallina presente nella polvere analizzata è corrispondente al fenilfosfonato drogato aspettato.

Tabella 4 Precursori

Fe _{0.9} Mn _{0.1} (C ₆ H ₅ PO ₃)·H ₂ O	P1	a=5.652 Å	b=14.404 Å	c=4.882 Å	α = β = γ = 90.0°
Fe(C ₆ H ₅ PO ₃)·H ₂ O	P2	a=5.680 Å	b=14.410 Å	c=4.900 Å	α = β = γ = 90.0°
Mn(C ₆ H ₅ PO ₃)·H ₂ O	P3	a=5.751 Å	b=14.391 Å	c=4.953 Å	α = β = γ = 90.0°

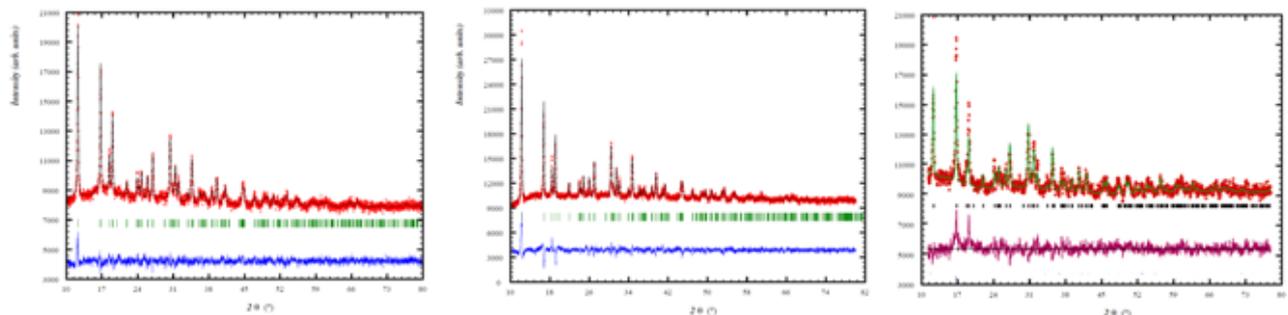


Figura 17 Spettro di diffrazione ai raggi X di P1, P2 e P3.

Analisi FT-IR dei precursori

L'IR del ferro fenilfosfonato monoidrato, in accordo con quello riportato in letteratura, presenta due bande, una tra 3420 e 3470 cm^{-1} che corrisponde alle vibrazioni di stiramento del legame O-H dell'acqua, mentre l'altra a 1604 cm^{-1} viene assegnata alle vibrazioni di deformazione dell'angolo di legame H-O-H, sempre relativo alla molecola di acqua presente nel ferro(II) fenilfosfonato monoidrato (Figura 18).

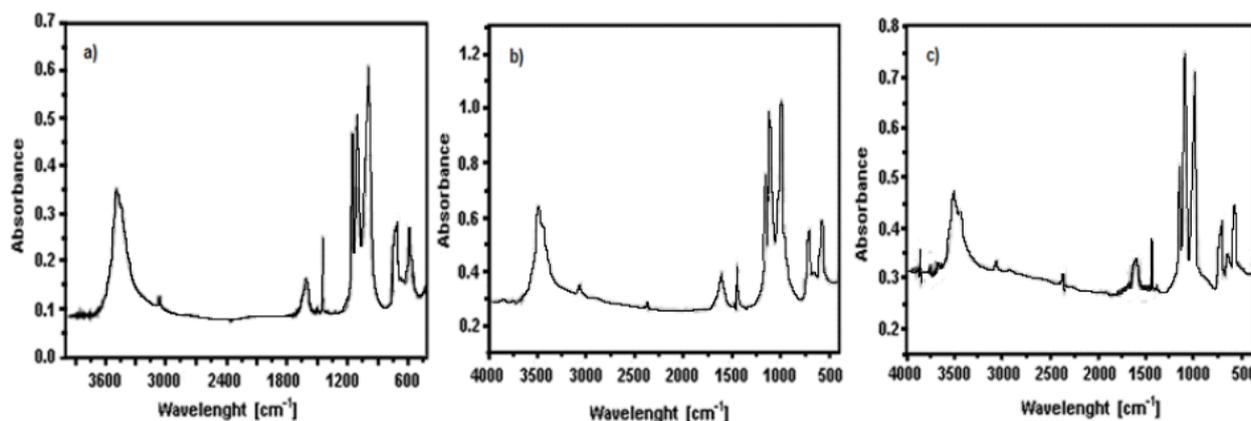


Figura 18 FT-IR spettro dei precursori: (a) $\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (P1); and (b) $\text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)\text{H}_2\text{O}]$ (P2) e (c) $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (P3).

Altre bande caratteristiche per questo composto si trovano tra 3074 e 3054 cm^{-1} e sono associabili alle vibrazioni di stiramento del legame C-H del gruppo fenilico e di stiramento del legame C-C, i.e. a 1438 cm^{-1} , sempre dello stesso gruppo. Nella regione tra 1200-970 cm^{-1} si osservano le caratteristiche vibrazioni di stiramento del legame P-O dell'anione $(\text{PO}_3)^{2-}$.

La completa conversione dell'acido fenilfosfonico in fosfonato di Fe(II) è confermata dall'assenza delle tipiche vibrazioni di stiramento del legame O-H appartenente al gruppo P-OH, che si osservano generalmente come bande larghe nella regione tra 2900 - 2300 cm^{-1} .

Analisi TG-DSC dei materiali catodici con stechiometria $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$

La curva termogravimetrica in Figura 19 mostra una perdita di peso nell'intervallo di temperatura che va dalla temperatura ambiente a 180 °C. Questa corrisponde all'eliminazione delle molecole di acqua coordinate agli ioni Fe(II) e Mn(II). Un'ulteriore perdita di peso di circa il 30 %, si è registrata nella regione tra 180 e 680 °C. Dopo il raggiungimento di una temperatura superiore a 680 °C, le reazioni in atto durante il trattamento termico sembrano essere terminate. Infatti il peso del campione calcinato rimane pressoché invariato. Inoltre la curva di analisi termica differenziale mostra andamenti esotermici a 450 °C e 680 °C. L'analisi termogravimetrica in ambiente inerte della miscela iniziale ha mostrato quindi una perdita di peso in una regione di temperatura che va dalla temperatura ambiente fino alla temperatura di 200 °C e la quale corrisponde alla perdita delle molecole di acqua presenti nella miscela iniziale. Ulteriori perdite di peso si sono registrate nell'intervallo di temperatura tra 200-800 °C e sono stati associati alla decomposizione della miscela iniziale con formazione del composito LiFePO_4/C .

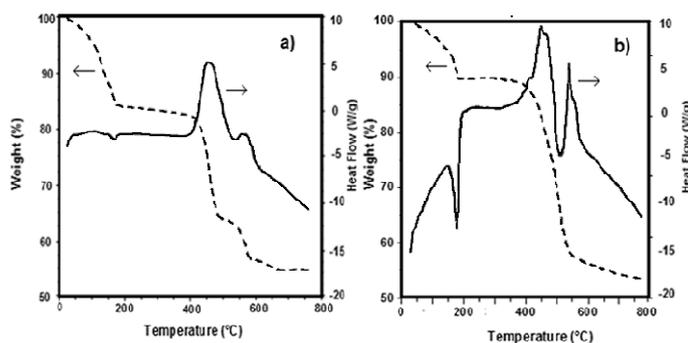


Figura 19 TG/DSC di: (a) campione S1: P1/ Li_2CO_3 ; (b) campione S2: (P2:P3 = 0.9:0.1)/ Li_2CO_3 .

Analisi diffrattometrica dei materiali catodici con stechiometria $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ per $x=0.05; 0.1; 0.5; 0.9; 0.95$

L'analisi XRD per i materiali con stechiometria $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ ottenuti attraverso le due diverse sintesi S1 e S2, ha mostrato un andamento molto simile come mostrato in Figura 20. Per quanto riguarda in particolare la sintesi che fa uso dei precursori P2 e P3 si è voluto aumentare la sua quantità del manganese relativamente a quella del ferro, per verificare la possibilità o meno di esistenza di un' unica fase fosfato a prescindere dalla natura dello ione e quindi a prescindere dalla intensità del drogaggio, per cui sono state realizzate anche le seguenti sintesi partendo dai precursori P2 e P3 dove sono cambiate soltanto le quantità relative. Così partendo da x del manganese pari a zero si è giunti ad x pari ad 1 come di seguito illustrato in Figura 21:

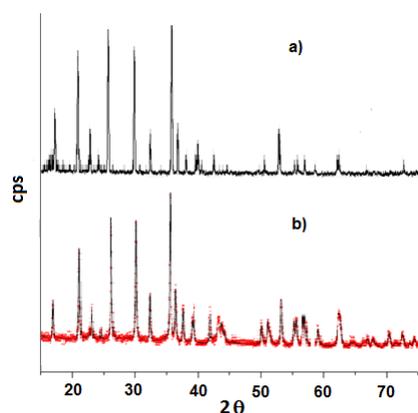


Figura 20 Diffratogrammi di $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$: (a) campione S1: P1/ Li_2CO_3 ; e (b) campione S2:(P2:P3 = 0.9:0.1)/ Li_2CO_3 .

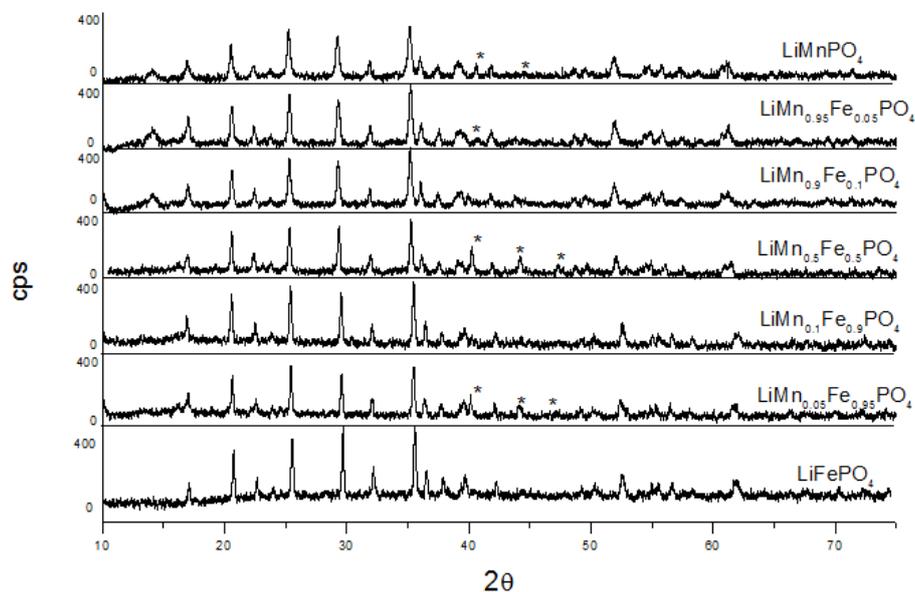


Figura 21 Diffratogrammi per $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{PO}_4$ per $x=0.05; 0.1; 0.5; 0.9; 0.95$

In Figura 21 si possono osservare i diffratogrammi relativi ai materiali che vanno dai fosfati di ferro drogati con manganese fino ai fosfati di manganese drogati con ferro.

Si può vedere come passando dal fosfato di manganese a quello di ferro tutti i picchi si spostano leggermente verso destra, anche se appare evidente la somiglianza della struttura cristallina dei due fosfati. È possibile notare la presenza del fosfuro di ferro Fe_2P (fase * in Figura 21) che in alcune sintesi però è assente o quasi mentre in altre è leggermente maggiore del 5%. La presenza del fosfuro di ferro non è desiderabile perché formandosi durante la sintesi del litioferrofosfato sottrae materiale attivo non disponibile ai cicli di carica-scarica a cui quest'ultimo è destinato. Sia nel fosfato di ferro, sia in quello di manganese l'atomo metallico drogante bivalente va a sostituire l'altro nella struttura cristallina in quanto nei diffratogrammi non sono presenti picchi splittati,

come nel caso della Figura 22a), in cui sono rappresentati i picchi sperimentali di una polvere ottenuta mischiando insieme i due materiali LiMnPO_4 e LiFePO_4 . In questo caso, infatti, si vedono due strutture cristalline simili ma con una posizione dei picchi leggermente diversa, per cui, come si può osservare meglio nella Figura 22b), risultano evidenti due fasi ben distinte e picchi splittati.

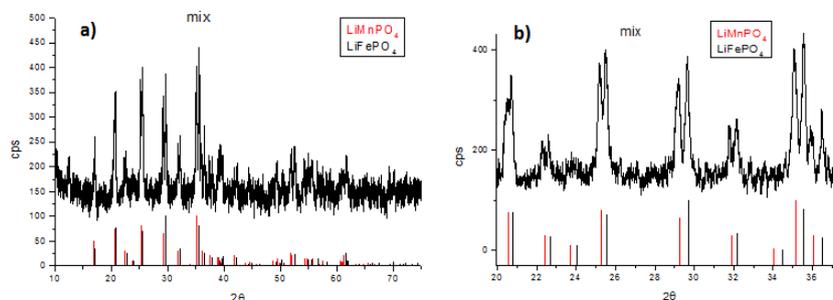


Figura 22 a) Diffattogramma del materiale sintetizzato con stechiometria $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$; b) diffattogramma dei materiali LiMnPO_4 e LiFePO_4 miscelati in rapporto 50:50.

Quindi nel caso del manganese e del ferro, anche quando essi sono presenti al 50 % come nel $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, durante la sintesi non si formano due fasi diverse di fosfato, ma un'unica fase fosfato.

Analisi BET

I risultati dell'analisi BET per le polveri catodiche ottenute sono riportati nella Tabella 5 insieme alla percentuale di peso del carbonio determinata per analisi elementare, che varia dal 10% al 13,7%. Questo valore percentuale è stato confermato anche dall'analisi EDX eseguita su alcuni campioni. La superficie specifica media è pari a circa $115 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabella 5 Superficie specifica dei campioni e contenuto % di C

Materiale	Area Specifica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Contenuto C (%)
LiFePO_4	105	10.0
$\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$	100	10.2
$\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$	130	12.5
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$	115	10.3
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	110	11.3
$\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$	151	13.7
LiMnPO_4	105	11.5

Analisi SEM

Le particelle sono sferoidali, o comunque non esiste una dimensione che prevale sulle altre durante la crescita, come ad esempio nella morfologia aghiforme; tali prove sperimentali suggeriscono che durante il trattamento termico si sviluppa una forte nucleazione con formazione di piccoli nuclei che crescono indifferentemente in tutte le

direzioni. Le immagini SEM di Figura 23 mostrano somiglianze sia di morfologia che di dimensione delle particelle tra i vari campioni e nessuna particolare differenza può essere evidenziata.

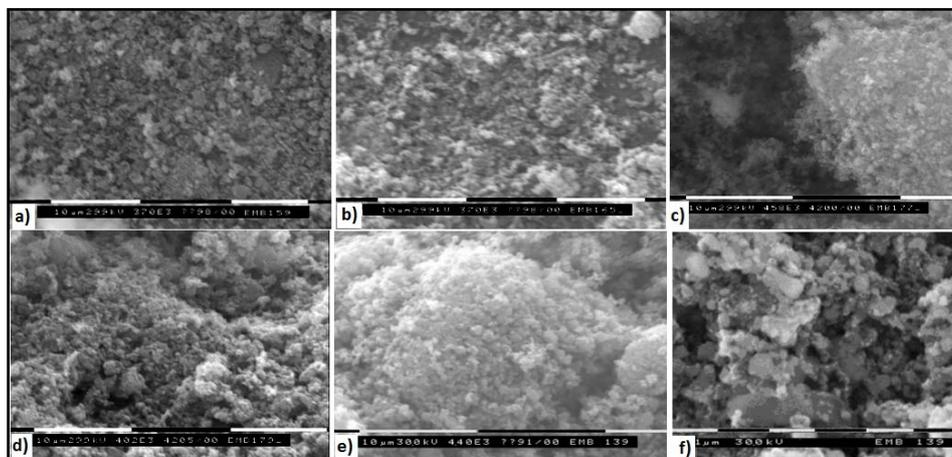


Figura 23 Immagini SEM di: (a) LiFePO_4 ; (b) $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$; (c) $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$; (d) $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$; (e) $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$; and (f) LiMnPO_4 .

Caratterizzazione elettrochimica (contributo al lavoro)

I test elettrochimici hanno indicato che il litioferrofosfato puro è il materiale con la massima capacità specifica, cioè circa 150 mAh/g. All'aumentare del contenuto di manganese, la capacità scende gradualmente, raggiungendo un valore significativamente basso di 23 mAh/g per il composto con stechiometria $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$. Perciò, per quanto riguarda la capacità specifica, la presenza di manganese non sembra avere particolari vantaggi.

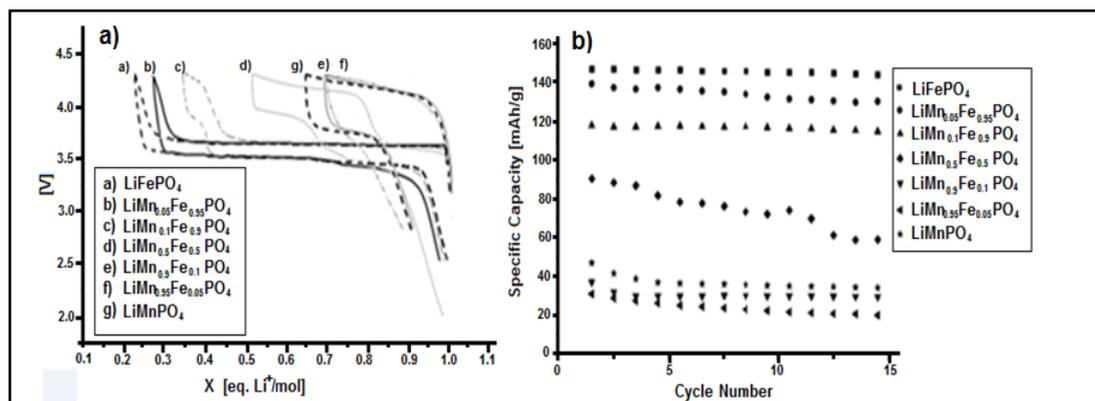


Figura 24 Risultati dei test elettrochimici a C/5 per $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ ($x = 0.05; 0.1; 0.5; 0.9; 0.95$): (a) curve di carica-scarica; e (b) capacità specifica.

Come si può vedere dalla Figura 24, l'unico vantaggio mostrato dalla presenza di manganese è un valore di potenziale di inserzione-deinserimento più elevato. In effetti, il valore del potenziale della coppia redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ è 4,15 V, mentre per la coppia redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ il potenziale risulta essere 3,5 V, rispetto a Li^0/Li^+ .

Il composto $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ mostra una scarsa stabilità durante i cicli, mentre i composti con una percentuale più alta di manganese mostrano una bassa capacità. Prendendo in considerazione i due composti puri, vale a dire LiFePO_4 e LiMnPO_4 , entrambi hanno una capacità superiore ai rispettivi composti modificati. In particolare, la presenza di Mn(II) diminuisce la capacità di LiFePO_4 più di quanto non faccia il Fe(II) nel LiMnPO_4 . Infatti i plateau a 3,5 V per $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ e $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$ sono assenti, mentre per $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ il plateau a 3.5 V è più corto di quello a 4,15 V. Anche se c'è solo una fase, come è possibile notare dall'analisi XRD, l'inserimento di ioni di litio nella struttura induce la riduzione di Fe^{+3} a Fe^{+2} a circa 3,5 V o la riduzione di Mn^{+3} a Mn^{+2} a circa 4,1 V, producendo in entrambi i casi un equilibrio tra specie ossidata e ridotta (cioè $\text{MePO}_4 / \text{LiMePO}_4$, dove Me è Fe o Mn), e quindi determinando uno stress all'interno del struttura. Tale stress, prodotto dalla riduzione dell'etero-atomo, viene addirittura aumentato quando la sua quantità è bassa, poiché, in questo caso, attorno alla sua posizione sono presenti atomi dissimili e la reazione redox potrebbe essere così inibita. Tuttavia, la presenza di una bassa quantità di manganese può aiutare l'inserimento del litio nella struttura a base di ferro, ma non viceversa. Tra i diversi composti della serie, solo quelli di ferro-fosfato di litio con contenuto di manganese basso è stato preso in considerazione per ulteriori indagini, dal momento che hanno mostrato le più alte capacità. Per valutare le prestazioni di tali campioni come il grado di reversibilità del processo di inserimento-deinserimento del litio, come il coefficiente di pseudo-diffusione del litio e come la resistenza al trasferimento di carica, sono state effettuate analisi PSV, PITT e EIS, rispettivamente.

Nella Figura 9 viene mostrata la voltammetria a step di potenziale per LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ e $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$. In Figura 25, il processo di inserimento-deinserimento può essere osservato in corrispondenza di due picchi. I picchi verso l'alto corrispondono al processo di ossidazione a circa 3,47 V per tutti i campioni (sweeps dispari), mentre i picchi verso il basso rappresentano il processo di riduzione a circa 3,37, 3,40 e 3,42 V (sweep pari) per LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ e $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$, rispettivamente.

In termini generali, minore è la distanza tra i picchi di ossidazione e riduzione, maggiore è il valore della reversibilità del processo. Nel presente caso è possibile riconoscere come il contenuto di manganese in LiFePO_4 aumenta la reversibilità del processo.

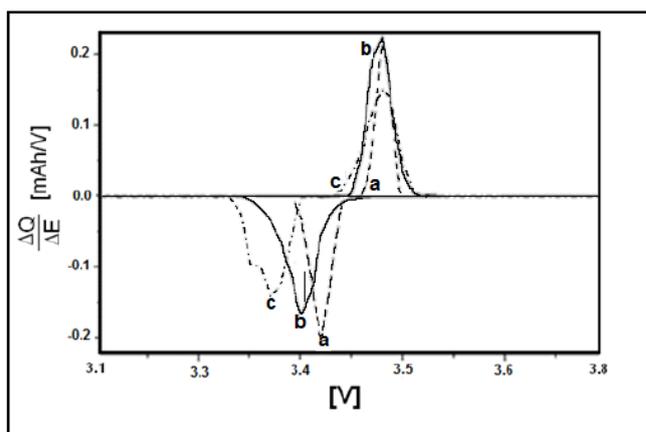


Figura 25 Spettroscopia di potenziale: (a) $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$; (b) $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$; (c) LiFePO_4

Tabella 6 Coefficienti di pseudo-diffusione D (in cm^2/s).

Materiali	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
LiFePO_4	2.0×10^{-14}
$\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$	5.7×10^{-14}
$\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$	7.7×10^{-14}

Il valore medio del coefficiente di pseudo-diffusione è stato valutato tramite la determinazione della regione di Cottrell per la voltammetria a step di potenziale corrispondente al processo di deintercalazione, usando la tecnica PITT, e assumendo come lunghezza caratteristica di diffusione L, il raggio medio delle particelle pari a circa $0,1 \cdot 10^{-4}$ cm. Nella Tabella 6 è stato riportato il valore del coefficiente di pseudo-diffusione sia per il LiFePO_4 puro che per i materiali con basso contenuto di manganese. Aumentando il contenuto di manganese, il valore aumenta leggermente.

Anche la spettroscopia di impedenza è stata eseguita su questi tre materiali e in Figura 26, (Diagramma di Nyquist) sono state riportate le parti reali e immaginarie dell'impedenza.

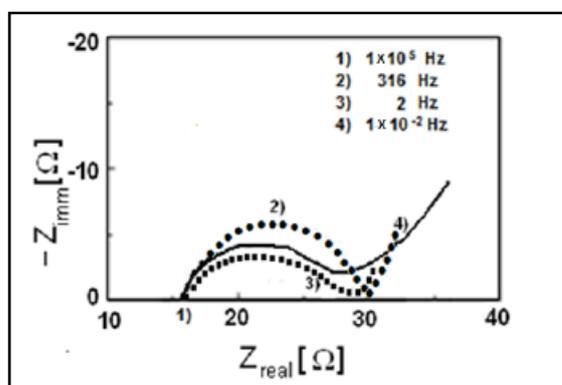


Figura 26 Spettroscopia di impedenza di: (a) $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$; (b) $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$; e (c) LiFePO_4 .

La resistenza elettrolitica R_{el} è la prima intercetta del semicerchio con l'asse x, mentre il

seconda intercetta meno la prima rappresenta la resistenza al trasferimento della carica R_{ct} . Pertanto, è possibile affermare che per tutti i casi R_{ct} è di circa 15 Ω . È noto dalla letteratura che la resistenza al trasferimento di carica per LiFePO_4 puro senza formazione di carbonio in situ è superiore a 40-50 Ω , quindi si può affermare che utilizzando questo metodo di sintesi con formazione di C in situ si abbia una diminuzione della resistenza di trasferimento della carica.

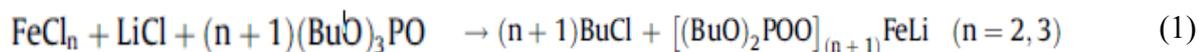
Concludendo, aumentando il contenuto di manganese, la capacità diminuisce notevolmente e l'unico vantaggio è la presenza di un secondo plateau con un valore potenziale più elevato. Inoltre, mentre il grado di reversibilità del processo di inserimento-deinserimento aumenta, il coefficiente di pseudo-diffusione del litio aumenta solo leggermente e la resistenza di trasferimento della carica è quasi costante, mantenendosi in ogni caso abbastanza inferiore ai valori corrispondenti riportati in letteratura per LiFePO_4 puro. Ciò è dovuto essenzialmente alla presenza del carbonio prodotto in situ durante la sintesi, che sembra essere l'unico componente in grado di aumentare sostanzialmente le prestazioni elettrochimiche di questo materiale catodico.

8 Sintesi e caratterizzazione di alchilfosfati di ferro e litio-ferro per batterie al litio

In collaborazione con i ricercatori del CNR di Montelibretti è stata effettuata anche una caratterizzazione su materiali ibridi inorganici/organici composti da atomi di ferro legati ad alchilfosfati che possono essere facilmente sintetizzati miscelando a 110 ° C cloruri di ferro con tri-alchilfosfati. Poiché mancano informazioni strutturali su questi prodotti e tenendo conto che i materiali ibridi organici possono essere importanti nella tecnologia delle batterie agli ioni di litio, è stata effettuata una caratterizzazione su diversi materiali ibridi sintetizzati di litio ferro butilfosfato. Questi materiali sono caratterizzati dalla presenza di cristalli esagonali allungati stabili fino a 315 ° C. L'inserimento di litio non influisce sulla struttura cristallina. Grazie a tali strutture il materiale può essere ciclato elettrochimicamente e gli ioni Li^+ possono trovare percorsi preferenziali per le reazioni elettrochimiche redox.

In particolare la sintesi e la caratterizzazione morfologico-strutturale è stata eseguita nel Centro di Montelibretti, mentre la caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata presso il dipartimento SBAI della Sapienza. Sono stati utilizzati i seguenti reattivi: n-butilfosfato (TBP), FeCl_3 , FeCl_2 , LiCl da Sigma Aldrich. I campioni Fe-TBP sono stati preparati aggiungendo TBP alla quantità ponderata di FeCl_3 o FeCl_2 in modo da ottenere un rapporto molare R: Fe/TBP desiderato (R = 0,018, 0,16 e 0,33). I campioni contenenti litio sono stati

preparati aggiungendo la soluzione Fe-TBP ($R = 0,16$) a una quantità ponderata di litio cloruro per ottenere un rapporto molare 1: 1 Li/Fe e mantenendo un'agitazione a 110°C per almeno 48 ore. Il prodotto solido della reazione è stato filtrato e lavato tre volte con n-ottano. In definitiva la reazione globale è la seguente:



Sono state eseguite analisi morfologico-strutturali tramite, SEM/EDS ed XRD ed una successiva caratterizzazione elettrochimica

Analisi SEM/EDS (eseguita al CNR)

TBP/Fe(III) con $R = 0,018, 0,16$ e $0,33$ sono stati analizzati al SEM e in Figura 27 A è mostrata un'immagine rappresentativa ($R = 0,16$). I campioni sono cristallini con pochi micron di spessore e con cristalli lunghi decine di micron.

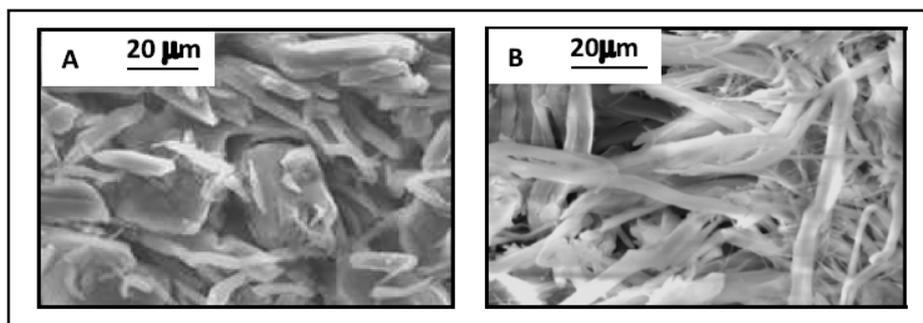


Figura 27 micrografie SEM di TBP/Fe(III) (A) e TBP/Fe(III)/Li (B);

La loro struttura è stata trovata a essere abbastanza indipendente dai valori di R , come previsto dai risultati FT-IR. Con una osservazione più approfondita può essere individuata una struttura esagonale allungata. Si suppone che questa forma rifletta la simmetria della struttura atomica della cella unitaria sottostante. L'EDS ha rivelato la natura chimica di questi composti: coerentemente con le analisi SEM e FT-IR, l'EDS mostra che anche la composizione non è influenzata dal parametro R . Inoltre, l'assenza di cloro i prodotte è un ulteriore suggerimento che la reazione di sintesi ha luogo completezza. Micrografie SEM sono state effettuate anche per TBP/Fe (III) / Li (Figura 27B): i cristalli allungati mostrano una struttura fibrosa. Questo indica che l'inserimento di ioni di litio all'interno della microstruttura influenza la sistemazione strutturale a livello meso. Il rapporto O/P atomico è $4,8 \pm 0,5$ e quello Fe/P atomico è $0,23 \pm 0,02$, il che mostra una leggera variazione dell'abbondanza atomica relativa indotta dalla presenza dello ione litio.

Analisi XRD (eseguita al CNR)

Gli spettri XRD dei quattro campioni sono mostrati in Figura 28 C. Tutti i i campioni mostrano la stessa struttura, ma nei campioni preparati da FeCl_2 i picchi di diffrazione si trovano ad angoli leggermente più alti. Ciò evidenzia l'abbassamento delle distanze interplanari durante il passaggio da Fe (III) a Fe (II). Inoltre, entrambi i campioni contenenti litio hanno riflessioni a angoli più alti rispetto ai corrispondenti campioni privi di litio, rivelando una elettrostrizione a causa degli ioni di litio con alta densità di carica. I due fattori hanno lo stesso effetto nel ridurre il parametro reticolare (Tabella 7), quindi il campione con Fe (II) e litio ha il parametro reticolare più basso. Inoltre, i picchi dei campioni che contengono litio sono generalmente più ampi, mostrando una diminuzione di cristallinità indotta dall'introduzione del sale di litio, in modo coerente ai risultati SEM.

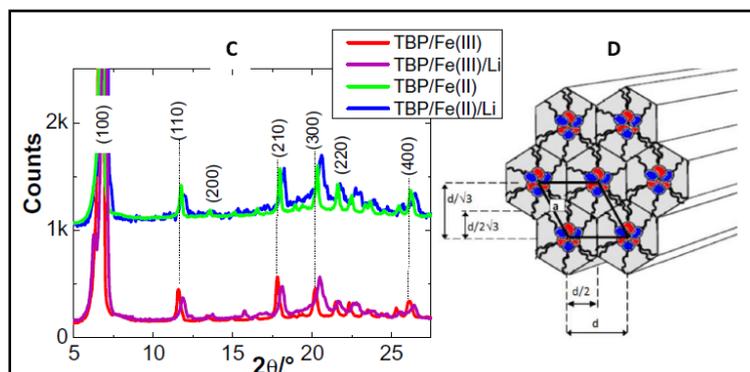


Figura 28 (C) diffrattogrammi XRD ; (D): rappresentazione schematica della struttura

Tabella 7 parametro reticolare

campione	a (Å)
TBP/Fe(III)	15.29 ± 0.05
TBP/Fe(III)/Li	14.86 ± 0.06
TBP/Fe(II)	15.02 ± 0.05
TBP/Fe(II)/Li	14.7 ± 0.2

Caratterizzazione elettrochimica (contributo al lavoro)

I test elettrochimici sono stati eseguiti con un Potenziostato VMP multicanale (Perkin Elmer Instruments) a temperatura ambiente, usando una cella T. L'elettrodo positivo è stato ottenuto miscelando il campione con carbonio super S e Teflon come legante. Per l'elettrodi negativo e di riferimento, è stato usato litio metallico. Il separatore è lana di vetro e l'elettrolita una soluzione di LiPF_6 in dimetilcarbonato e dietilcarbonato (rapporto molare 1: 1). I risultati dei test elettrochimici preliminari usando $[(\text{BuO})_2\text{POO}]_3\text{FeLi}$ come elettrodo positivo mostra che il materiale può essere elettrochimicamente ciclato: la carica (de-intercalazione del litio) avviene a circa 3 V, mentre la scarica (intercalazione del litio) avviene a circa 2,5 V (vedi Figura 29A).

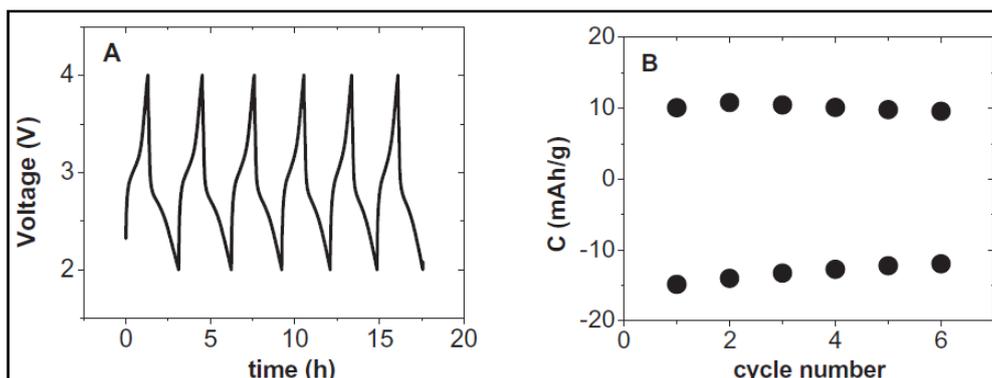


Figura 29 (A) cicli di carica-scarica per $[(\text{BuO})_2\text{POO}]_3\text{FeLi}$; (B): capacità in funzione del numero di cicli.

La capacità della cella ottenuta a $C/5$ (C) è riportato in Figura 29B in funzione del numero di cicli, e considerando che la capacità teorica specifica è di circa 40 mAh/g, presenta valori bassi, il che suggerisce che è necessario produrre ulteriori sforzi per migliorare le prestazioni.

9 Materiale carbonioso usato come anodo in batterie Li o Na ione e ottenuto da un innovativo processo di riciclaggio degli pneumatici (HPWJ)

In questo lavoro si valuta un innovativo processo di riciclaggio degli pneumatici tramite una tecnica di polverizzazione chiamata “High Pressure Water Jet” (HPWJ) per produrre un materiale carbonioso da utilizzare come anodo in batterie agli ioni alcalini (Li, Na). Il processo di polverizzazione è stata eseguita da una società privata. Successivamente al processo di polverizzazione il materiale viene lavato con una soluzione di acido solforico prima di essere utilizzato. Il materiale così ottenuto è stato caratterizzato morfologicamente e strutturalmente tramite analisi SEM ed EDX, mentre la successiva preliminare caratterizzazione elettrochimica è stata eseguita mediante cicli di carica/scarica in modalità galvanostatica a velocità $C/10$. È stato effettuato un confronto tra l'intercalazione di Li e Na. Per le batterie agli ioni di litio sono state ottenute capacità di circa 290 mAh/g. mentre per le batterie Na-ion è stata raggiunta una capacità di 140 mAh/g.

Nella Figura 30 è illustrato lo schema di sintesi seguito per ottenere il materiale carbonioso oggetto di tale lavoro. HPWJ applica un getto d'acqua ad altissima pressione, circa 2.500 bar, per l'estrazione e la disintegrazione simultanea di parti in gomma, lasciando intatta la parte di rinforzo in metallo pronta per essere completamente recuperata come fili di acciaio inossidabile alla fine del ciclo di trattamento. Il processo include il lavaggio e la pulizia degli

pneumatici. Dopo aver separato l'acqua dal fango di macinazione, si completa l'essiccazione finale del prodotto.

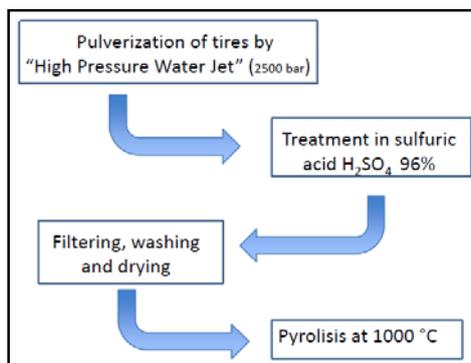


Figura 30 Sintesi

Dopo la polverizzazione, è stata eseguita il trattamento con acido solforico variando una procedura riportata in letteratura. 300 ml di H₂SO₄ (96%) sono stati aggiunti gradualmente a 50 g di carbonio in un pallone a fondo rotondo. La miscela è stata riscaldata a 70 °C e agitata per 6 ore. La reazione è stata raffreddata in un bagno di ghiaccio e aggiungendo lentamente 300 ml di acqua distillata. La miscela è stata filtrata sotto vuoto su un gooch e il solido è stato lavato fino a pH neutro (3,5 L di H₂O necessari). Il solido è stato essiccato all'aria e infine raccolto, dando così 110 g di polvere nera. Successivamente, è stato eseguito il processo di pirolisi. Le condizioni operative dell'esperimento per la produzione di carbone sono presentate nella Tabella 8. **La pirolisi termica è stata effettuata in ENEA** in un reattore semi-batch su scala da banco, dove sono stati caricati 6-8 g del campione.

Tabella 8– Condizioni operative di pirolisi.

Temperature (°C)	1000
Temperature program	Dinamica (~ 20 °C/min) isoterma per 15 min
Reattore	Semi-batch
Gas carrier	N ₂
Flusso di N2 (mL/min)	8
Sistema di condensazione	Bagno di raffreddamento (-20 °C)
Peso del campione (g)	6 ÷ 8

Il reattore è un tubo di quarzo con un diametro interno di 14 mm, lungo 450 mm, riscaldato da un forno elettrico esterno. L'atmosfera inerte è garantita da un flusso continuo di N₂, utilizzato anche come vettore dei gas e vapori evoluti durante la degradazione. I prodotti gassosi sono stati rimossi progressivamente man mano che venivano formati. In particolare, il campione è stato caricato nel reattore a temperatura ambiente. Successivamente la temperatura è stata aumentata fino a 1000 °C e quindi, al raggiungimento di 1000 °C, è stata

mantenuta per 15 minuti. La reazione è stata considerata completa quando non è stato più possibile osservare vapori uscire dal reattore e quando quindi i due misuratori di flusso, posizionati prima e dopo il reattore, hanno visualizzato lo stesso valore di flusso.

Caratterizzazione morfologica e strutturale

Le caratterizzazioni morfologica e strutturale sono state eseguite sul materiale carbonioso ottenuto, mediante: **analisi SEM, X-ray, EDX (contributo al lavoro) TG-DSC** (eseguita all'ENEA) e XPS (eseguita al CNR). La Figura 31 mostra il materiale carbonioso ottenuto dopo la polverizzazione eseguito utilizzando la tecnica HPWJ. La struttura gommosa è ancora evidente, anche se sono visibili anche particelle molto fini come è possibile osservare in particolare in Figura 31a) dove la dimensione di una particella è stata determinata pari a circa 58 nm. Pertanto, la polvere ottenuta ha una dimensione nanometrica.

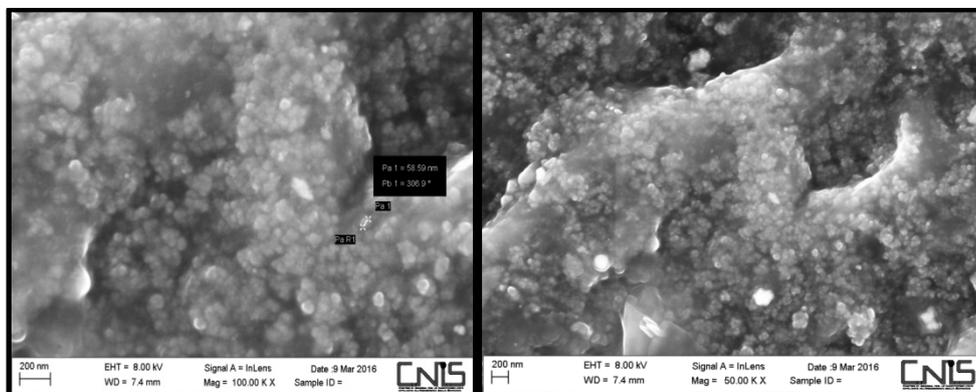


Figura 31 Morfologia del campione ottenuto dopo polverizzazione tramite HPWJ.

Nella Figura 32 viene mostrata l'analisi TG DSC dopo la polverizzazione. Ci sono due principali perdite di peso a 380 °C e 440 °C a causa della decomposizione della gomma naturale (NR) e della gomma sintetica (Styrene Butadiene Rubber SBR). La perdita di peso totale è stata di circa il 60%. Vale la pena sottolineare che, nonostante il processo di decomposizione finisca a circa 500 °C. E' necessaria una temperatura vicina a 1000 °C e superiore per ottenere un materiale carbonioso elettrochimicamente attivo come successivamente verrà illustrato. L'analisi elementare è stata utilizzata per determinare simultaneamente le percentuali in peso di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo su 20-30 mg di campione. Il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e lo zolfo dopo la polverizzazione è riportato nella Tabella 9.

Tabella 9 Contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e lo zolfo dopo polverizzazione e dopo pirolisi

Elemental analysis after pulverization and after pyrolysis.				
	C%	H%	S%	N%
After pulverization	80.90	7.70	2.33	0.40
After pyrolysis	94.20	0.26	2.22	0.50

Tuttavia, come entrambe le analisi EDX in Figura 33 e gli XRD in Figura 34 e Figura 35 suggeriscono, sono presenti anche altri elementi come Zn, Si e O presenti nella composizione originale degli pneumatici. In effetti, alcuni elementi o composti come silicio e ossido di zinco sono normalmente aggiunti alla gomma per la produzione di pneumatici per migliorare le loro caratteristiche e catalizzare il processo di vulcanizzazione. In Figura 34a), mediante analisi a raggi X, la presenza di silicio e di ossido di zinco sono evidenti, oltre alla struttura amorfa della grafite (G).

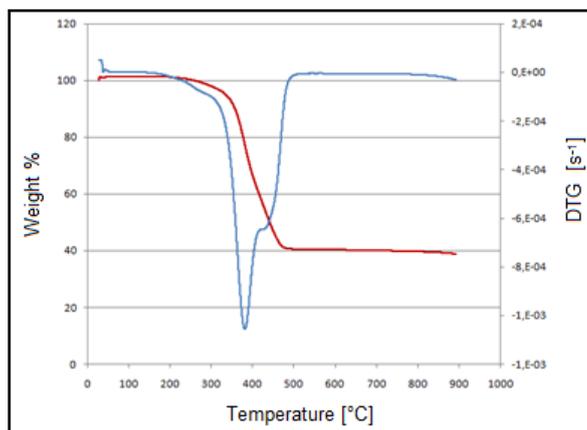


Figura 32 TG/DSC analisi dopo polverizzazione.

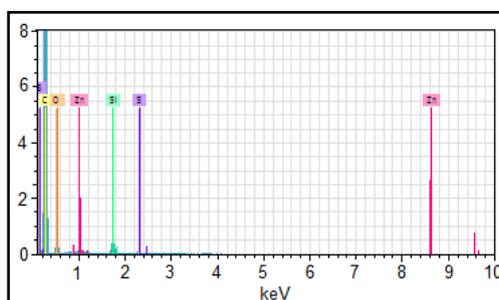


Figura 33 Analisi EDX dopo polverizzazione

Il contenuto di ceneri dopo la combustione è 8,5% in peso, dove solo Zn, Si e ossigeno sono presenti. In Figura 35a) gli XRD delle ceneri del materiale carbonioso proveniente dalla polverizzazione (prima dei processi con solforico e di pirolisi) mostrano la presenza, in particolare, di ZnO e Si che a 800 ° C con ossigeno formano Zn_2SiO_4 , mentre dopo i trattamenti con acido solforico e pirolisi è presente solo SiO_2 come risulta in Figura 35b). In effetti, il trattamento acido è stato eseguito per ridurre la quantità di ZnO e Si il più possibile, oltre che per aumentare il disordine strutturale e la porosità. Infine In Figura 35b), sono mostrati gli XRD della polvere dopo i trattamenti acidi e termici.

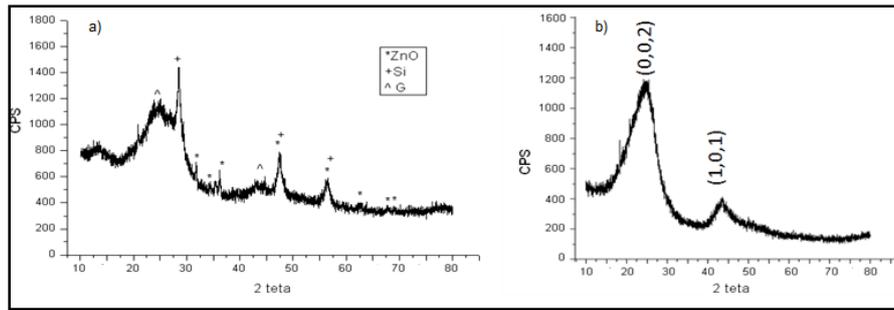


Figura 34-XRD del materiale carbonioso a) dopo il processo di polverizzazione b) dopo i trattamenti acidi e termici

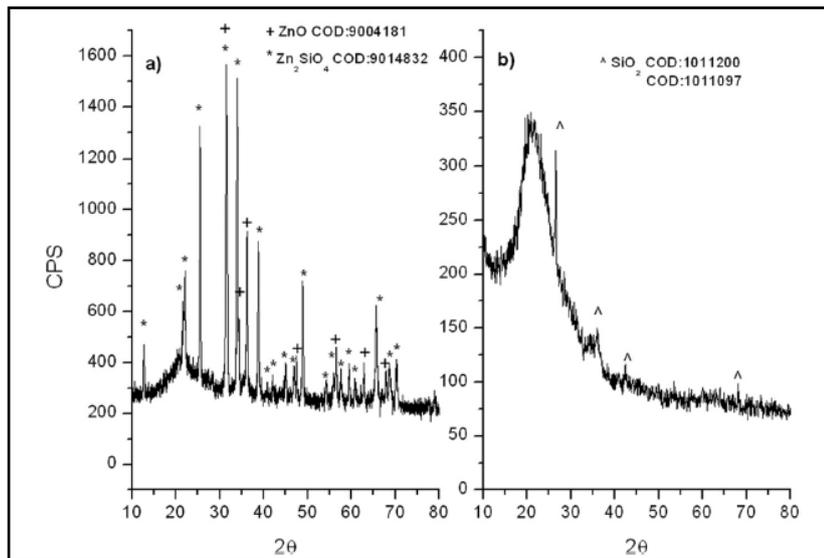


Figura 35-XRD delle ceneri del materiale carbonioso a) dopo il processo di polverizzazione b) dopo i trattamenti acidi e termici

Non sono presenti tracce rilevabili di altri composti confermando l'efficacia del trattamento in acido solforico. Due ampi picchi sono stati indicizzati come piani (0,0,2) e (1,0,1), che corrispondono alla presenza di un reticolo di grafite esagonale. L'ampliamento dei due picchi indica un grado di grafittizzazione molto basso e la presenza di fase amorfa. Nel nostro caso, la distanza interplanare $d(002)$ è uguale a $3,65 \text{ \AA}$. Franklin et al. hanno suggerito che la distanza interplanare $d(002)$ per il carbonio grafitico è $3,354 \text{ \AA}$, mentre per quello non-grafitico è $3,44 \text{ \AA}$. I carboni disordinati sono caratterizzati da regioni in cui i piccoli cristalliti si intersecano a caso tra loro, dando luogo a microcavità che possono fornire siti per lo stoccaggio di ioni di litio. Inoltre, questa struttura altamente disorganizzata è caratterizzata dalla presenza di siti superficiali ai bordi dei cristalliti di carbonio disordinati che migliorano la capacità di stoccaggio del Li. Secondo Maire e Mering's Eq. (1), il grado di grafittizzazione "g" è dato dalla seguente relazione:

$$g = \frac{3.44 - d(002)}{3.44 - 3.354}$$

Quando $d(002)$ cambia da 3.440 Å a 3.354 Å, il grado di grafittizzazione cambia da 0 a 1, ed a $d(002)$ pari a 3.44 Å, il carbonio diventa turbostratico. È stato dimostrato che quando "g" diminuisce, la capacità dei materiali carboniosi di intercalare Li diminuisce anche perché la struttura diventa turbostratica, raggiungendo un minimo a $d(002) = 3.44$ Å. Tuttavia, per $d(002) > 3.44$ Å, come nel nostro caso, sia le microcavità che la probabilità di formare un singolo grafene aumentano. In queste condizioni, la capacità può migliorare attraverso l'inserimento di Li all'interno delle microcavità formate, come discusso sopra.

In Figura 36, le immagini SEM mostrano il materiale in polvere dopo la pirolisi: come è possibile osservare, la struttura gommosa non esiste più, anche se le particelle mantengono le loro dimensioni nanometriche e forma sferoidale.

L'analisi elementare ed gli EDX dopo pirolisi, in Tabella 9 e Figura 37 rispettivamente, confermano i risultati XRD e XPS: sono presenti solo quantità di silice e zolfo molto basse ed il carbonio è di gran lunga il principale costituente del materiale. Il contenuto di ceneri ora è solo circa 2,5% in peso (praticamente solo SiO_2).

Le regioni disordinate sono rappresentate da domini altamente tensionati di strati simili a grafite con piani deformati o gruppi di carbonio legato tetraedricamente, aventi ibridizzazione sp_2 e sp_3 , rispettivamente. Tuttavia, l'analisi XPS, riportata in Figura 38 e nella Tabella 10 suggeriscono che tutto il carbonio è grafítico e in quanto tale è specificamente caratterizzato da legame di carbonio puramente sp_2 . Come riportato nella tabella 8, sono stati anche rilevati legami carbonio-ossigeno e carbonio-zolfo.

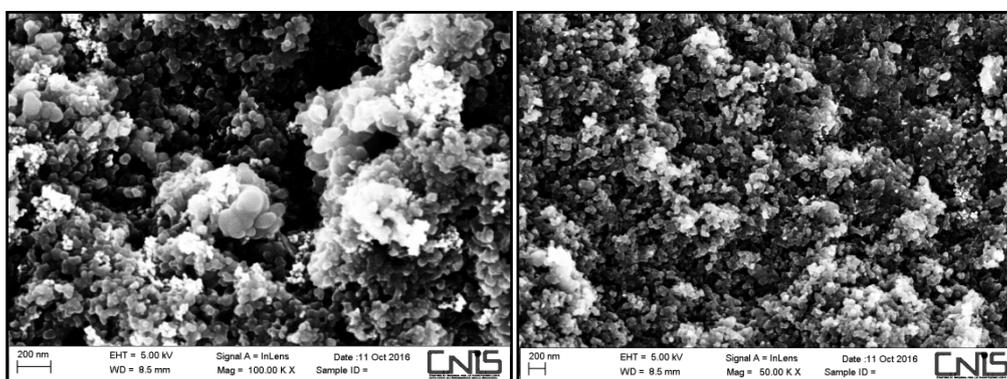


Figura 36 Morfologia del materiale ottenuto dopo trattamento acido e termico.

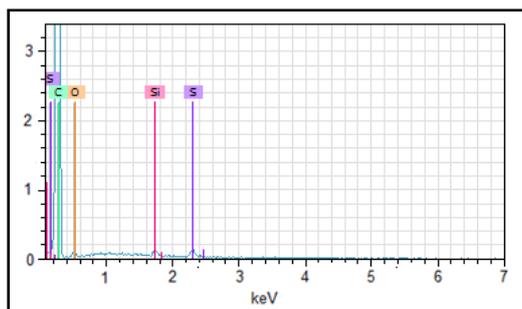


Figura 37 Analisi EDX della polvere dopo i trattamenti acidi e termici

La configurazione grafittica del carbonio è confermata dalla posizione del Picco C1 (BE = 284,4 eV) e la sua forma asimmetrica, così come il valore del parametro D (circa 22 eV). Inoltre, il segnale della banda di valenza inizia dal livello di Fermi (BE = 0 eV), indicando così la presenza di grafite.

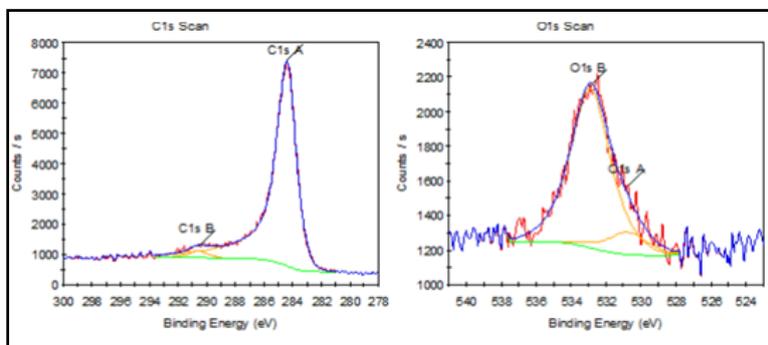


Figura 38- Analisi XPS della polvere dopo i trattamenti acidi e termici

Tabella 10– risultati XPS

Name	Peak BE	FWHM	Atomic %	Chemical State
C1s A	284.4	1.5	89.2	graphite
C1s B	290.6	1.5	2.0	C-S; C=O
O1s A	530.8	2.7	0.8	OH; C=O
O1s B	532.9	2.7	5.9	SiO ₂ ; H ₂ O
S2p	163.4	1.5	0.4	CS ₂
Si2p	103.8	2.2	1.7	SiO ₂

Caratterizzazione elettrochimica preliminare (contributo al lavoro)

La polvere è stata testata come materiale anodico in una cella elettrochimica. La polvere è stata mescolata e pestata insieme a un legante, come il Teflon, con un pestello in un mortaio e poi laminato. È stata utilizzata una giunzione idraulica a forma di T, rappresentata nella Figura 39 come cella elettrochimica dove il litio metallico e la lana di vetro sono rispettivamente anodo e separatore, mentre una soluzione di LiPF₆ o NaPF₆ in dimetilcarbonato ed etilenecarbonato (1: 1 M) rappresenta l'elettrolita.

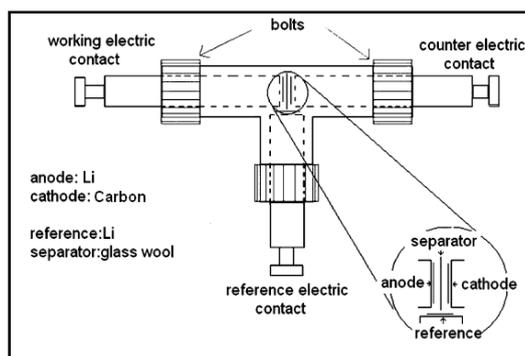


Figura 39 Cella elettrochimica

In Figura 40 sono mostrate le capacità del carbonio raggiunte in batterie al litio ed al sodio per diverse temperature di pirolisi. I valori di capacità più elevati sono stati ottenuti, in entrambi i casi, utilizzando materiale carbonioso trattato a 1000 °C, quindi abbiamo riportato il comportamento ciclico elettrochimico solo per questo materiale.

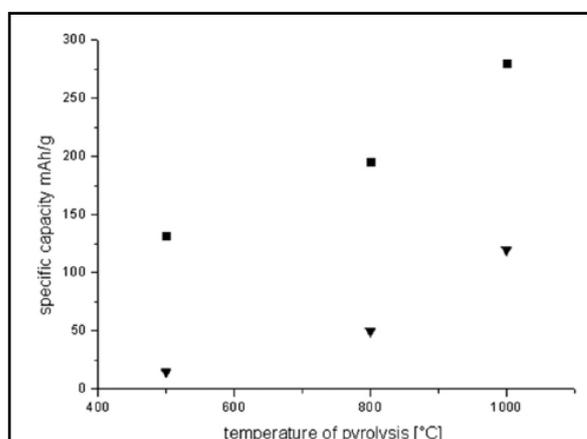


Figura 40 Capacità ottenute per differenti temperature di pirolisi. Batteria Li (■); Batteria Na (▼).

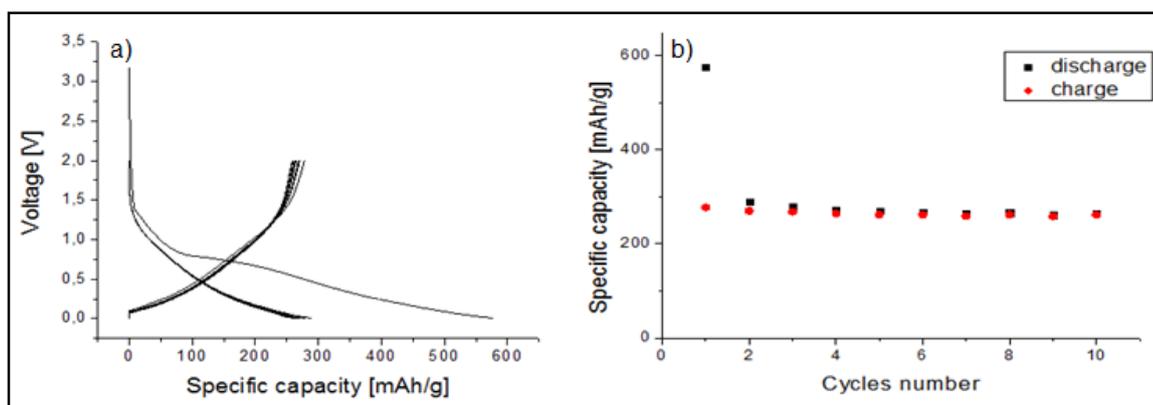


Figura 41– a) Curve galvanostatiche di carica e scarica a C/10 per celle al litio b) Capacità specifica vs. numero di cicli

Nel caso di carbonio altamente grafitizzato, durante la prima carica (come anodo o scarica come catodo), la decomposizione dell'elettrolita avviene con la formazione di un film superficiale sull'anodo (SEI: Solid Electrolyte Interface). Corrispondentemente, come catodo, il potenziale inizialmente diminuisce rapidamente da 1 V a circa 0.8 V (rispetto a Li^+/Li) e quindi rimane abbastanza costante. La durata del plateau è correlata alla decomposizione dell'elettrolita. Al termine, il potenziale diminuisce a valori inferiori a 0.25 V e si verifica l'intercalazione del Li. Con carboni amorfi si hanno invece profili di potenziale senza evidenti fenomeni di intercalazione. In effetti, nel presente caso l'uso di tale carbonio amorfo determina un potenziale avente una certa pendenza, come si può osservare nelle Figura 41a) e Figura 42a) rispettivamente per i processi di intercalazione del Li e del Na.

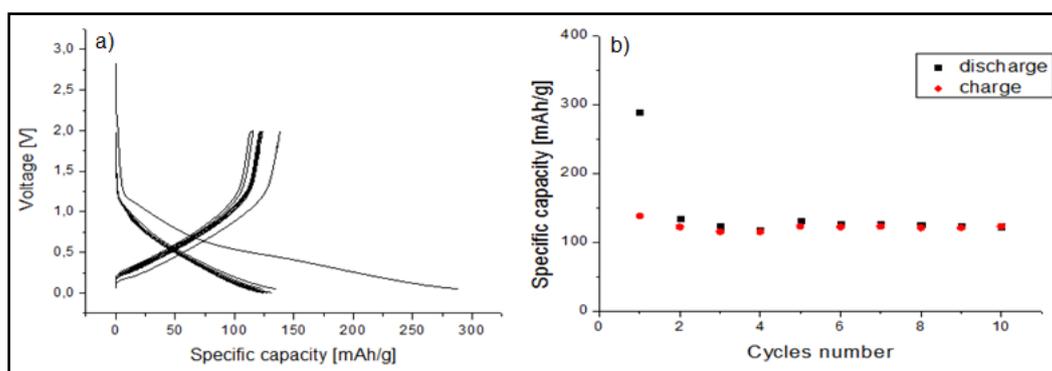


Figura 42– a) Curve galvanostatiche di carica e scarica a C/10 per celle al sodio b) Capacità specifica vs. numero di cicli

corrispondentemente di conseguenza in entrambi i casi la decomposizione dell'elettrolita avviene senza alcuna evidenza nel profilo di potenziale e la differenza tra i primi semi-cicli di carica e scarica rappresenta la perdita di capacità irreversibile correlata alla decomposizione dell'elettrolita. In entrambi i casi tutte le capacità sono state rilasciate con un potenziale di elettrodo sempre molto più alto di quello della coppia Li^+/Li , che rappresenta un vantaggio in termini di sicurezza. Infatti, per la grafite o altri materiali carboniosi il potenziale redox durante il processo di inserimento nei nanopori è quasi 0 V rispetto a Li^+/Li e, come tale, l'uso di alte densità di corrente ha un rischio rilevante per la formazione di Li metallico dendritico sulla superficie dell'elettrodo. Nelle Figure 25a) e 26a) sono mostrate le curve di carica e scarica galvanostatiche a C/10 tra 2 V e 0,1 V (rispetto a Li^+/Li) rispettivamente per gli ioni Li e Na. La capacità per gli ioni di litio è di circa 290 mAh g^{-1} (Figura 41b)), mentre per lo ione sodio è di circa 135 mAh g^{-1} (Figura 42b)). In entrambi i casi l'efficienza coulombica del primo ciclo è di circa il 50%, mentre in seguito raggiunge un valore del 99%. La grande perdita di capacità irreversibile potrebbe essere correlata all'alta superficie specifica del carbonio e alla riduzione dei gruppi funzionali sulla superficie del

carbonio seguita dalla decomposizione dell'elettrolita e dalla formazione del SEI. I risultati ottenuti in questo lavoro sono in accordo e sostanzialmente equivalenti a quelli riportati in letteratura per materiale HC.

Conclusioni

Per ridurre quindi gli pneumatici usati in polvere, il metodo HPWJ risulta essere una valida alternativa a quello tradizionale, che utilizza la macinatura meccanica. Dopo la pirolisi, a 1000 °C, è stata prodotta una polvere di carbone molto fine. La struttura altamente disordinata del carbonio conferisce al materiale una buona reversibilità per l'intercalazione degli ioni di litio e sodio dopo il primo ciclo. In particolare, con test elettrochimici preliminari, è stata ottenuta una capacità di 290 e 140 mAh g⁻¹ per batterie Li e Na ione, rispettivamente. In conclusione, dal processo di riciclaggio degli pneumatici HPWJ è stato ottenuto, un materiale carbonioso con un alto valore aggiunto per applicazioni elettrochimiche.

10 Crescita di nanofili di Si su substrati di carbon paper catalizzata da particelle di Cu per applicazioni elettrochimiche in celle al litio-ione.

Il contributo al lavoro in questo caso è relativo alla collaborazione nell'elaborazione ed interpretazione dei dati e dei risultati. Il lavoro sperimentale è stato eseguito in parte all'ENEA ed in parte al CNR. Con questo lavoro sono stati eseguiti quindi studi preliminari sul silicio nell'ambito delle batterie agli ioni di Li, grazie alla sua elevata capacità specifica teorica, a temperatura ambiente che è pari a 3800 mAhg⁻¹. Il silicio infatti risulta essere uno tra i candidati favoriti tra i materiali anodici alternativi alla grafite. E' altrettanto vero, però, che, a fine carica, quando l'alligazione con il Litio è completa, si ha una grande espansione di volume (300%) e questo determina una rapida degradazione del materiale. Per superare il problema della rapida polverizzazione del materiale, l'attenzione si è spostata verso le nanostrutture in particolare i nanofili, che grazie alla loro naturale conformazione sembrano avere una maggiore resistenza allo stress indotto dall'alligazione. Inoltre i nanofili presentano una minore lunghezza di diffusione e garantiscono così una maggiore reversibilità ed una più alta capacità specifica. Nel presente lavoro sono stati sintetizzati nanofili di Si tramite Chemical Vapour Deposition (CVD) su substrati di carbon paper (CP) ad elevata porosità funzionalizzati con una sospensione colloidale di nanoparticelle di Cu per la mediazione catalitica che hanno permesso di ottenere delle elevate densità di materiale attivo (2-5 mg/cm²). La combinazione del processo di nebulizzazione a del meccanismo VLS ha permesso di far crescere una grande quantità di nanofili uniformemente

distribuiti sul substrato. Di seguito in Figura 43 è mostrata la morfologia presentata dai nanofili sintetizzati che hanno un diametro da 200 a 300 nm circa ed una lunghezza superiore a circa 5 μm.

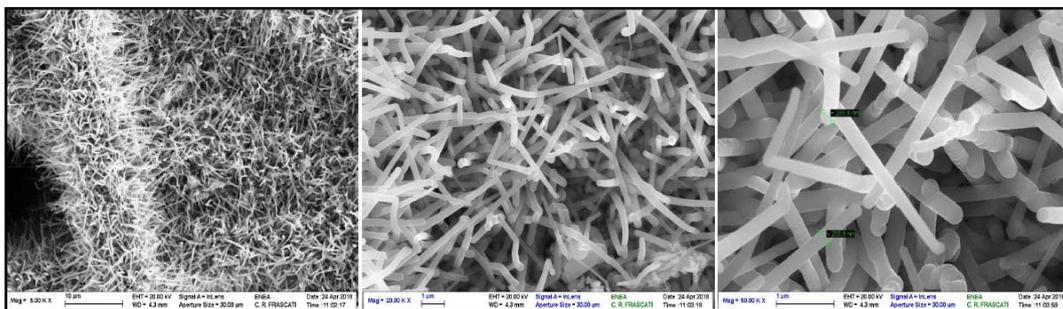


Figura 43 Morfologia dei nanofili di silicio sintetizzati su di un substrato di CP

Inoltre in Figura 44 è mostrato il substrato di CP le cui dimensioni sono circa 2x2 cm².

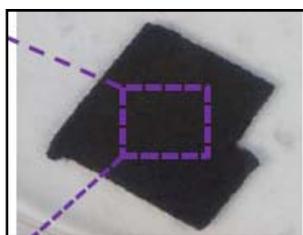


Figura 44 Substrato di CP

Caratterizzazione elettrochimica preliminare

I campioni ottenuti sono stati direttamente usati come catodi (anche se essi sono studiati come anodi) per le analisi elettrochimiche utilizzando Litio metallico come anodo e sono stati usati due differenti elettroliti: EC/DEC 1:1 LiPF₆ 1M (LP30) e EC/DEC 1:1 LiPF₆ 1 M + FluoroEthylene Carbonate (FEC) 10% w/w (LP30+FEC). Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone e di seguito i primi risultati sono stati riportati in Figura 45 e Figura 46.

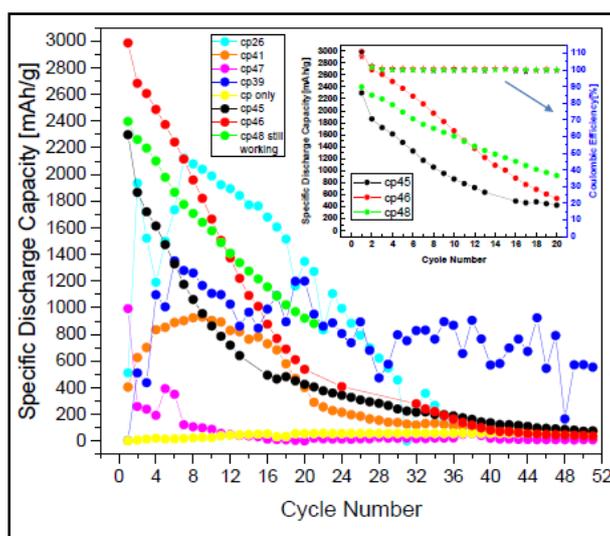


Figura 45 Andamento della capacità specifica con il numero di cicli.

È stata montata una cella utilizzando come elettrodo solamente il substrato per valutarne il contributo. Come è possibile osservare in Figura 45 possiamo affermare che il suo contributo è pressochè nullo e sono solamente i nanofili di silicio che lavorano elettrochimicamente. Si ha però, come si vede in Figura 46, una perdita importante di capacità nei primi cicli in particolare il 15% di perdita di capacità specifica nella prima scarica, ed una costante perdita di capacità dal 5% al 10% (3000-1600 mAh/g) fino ai primi 10 cicli

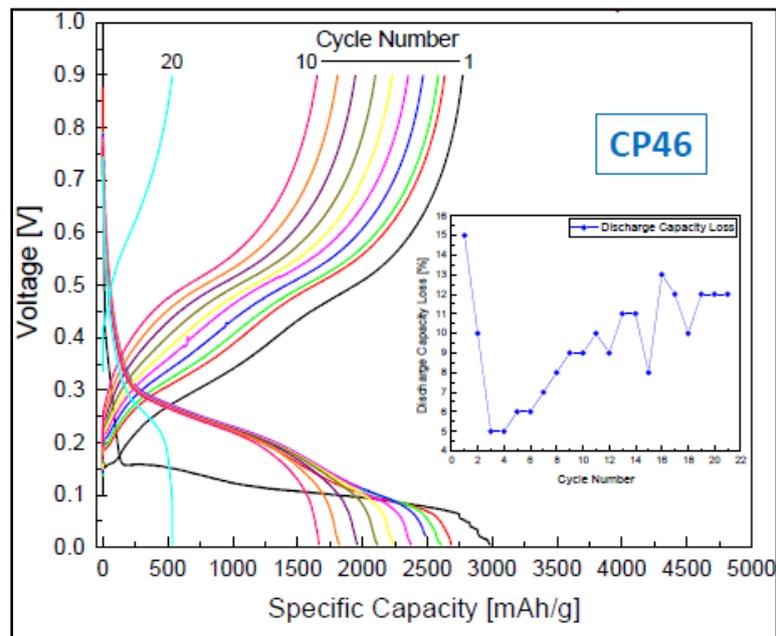


Figura 46 Profili dei cicli di carica e scarica per le celle elettrochimiche analizzate.

Nel primo ciclo la efficienza coulombica è più bassa del 100% a causa della formazione del SEI (Solid Electrolyte Interface) Dopo il 2° ciclo l'efficienza coulombica è circa il 100% si riesce a scaricare in pratica quasi tutto quello che si è caricato.

11 Trattamento termico e analisi XRD di SiO₂/PCL (poli(ε-caprolattone))

Descrizione dei risultati ottenuti da tale lavoro in collaborazione con il Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione Università della Campania e colleghi del Dipartimento SBAI

Sono stati sintetizzati anche composti ibridi a base di SiO₂ (S) e PCL (P) contenenti 6, 12, 24 e 50% in peso di PCL (con i simboli SP6, SP12, SP24 e SP50, rispettivamente).

Descrizione del contributo al lavoro

I campioni S, SP6, SP12, SP24, SP50, in questo caso sono stati trattati a 450 °C, 600 °C e 1000 °C in una muffola sotto flusso di argon per 2 ore dentro un crogiuolo di ceramica. E' stato utilizzato anche un reattore tubolare per arrivare alla temperatura di 1200 °C mantenuta per circa una ora e

mezza. I campioni sono stati inseriti una volta che all'interno del forno la temperatura ha raggiunto il valore voluto. Di seguito l'analisi ai raggi X effettuata sui campioni dopo il trattamento termico. L'analisi XRD è stata effettuata utilizzando il diffrattometro PHILIPS PW 1830 con sorgente Cu-K α avente una lunghezza d'onda $\lambda=0.15418$ nm.

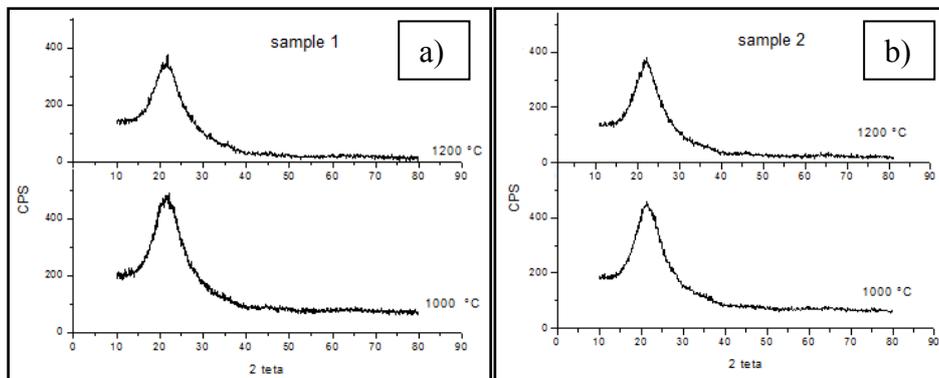


Figura 47 a) diffrattogrammi del campione 1 portato a 1000 °C e 1200 °C, b) diffrattogrammi del campione 2 portato a 1000 °C e 1200 °C

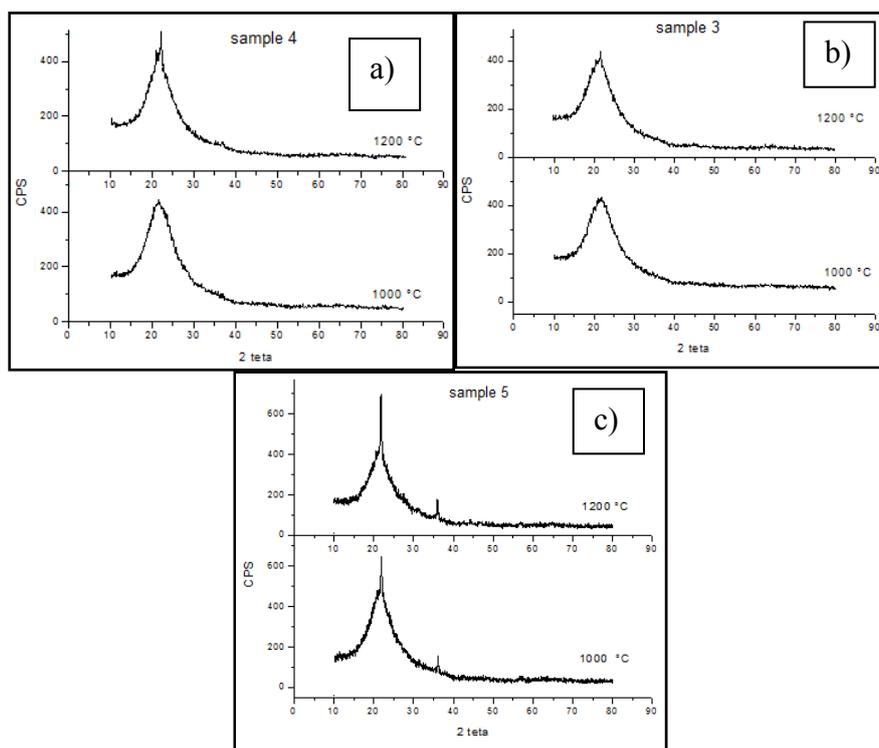


Figura 48 a) diffrattogrammi del campione 3 portato a 1000 °C e 1200 °C, b) diffrattogrammi del campione 4 portato a 1000 °C e 1200 °C c) diffrattogrammi del campione 5 portato a 1000 °C e 1200 °C

Tutti i campioni presentano una struttura amorfa che si mantiene fino ed oltre i 1000 °C (Figura 47 e Figura 48). Solamente il campione SP50 comincia a manifestare la struttura cristallina della cristobalite SiO₂ a 1000 °C (figura 32) e soltanto portando la temperatura fino a 1200°C per circa 1 ora e mezzo, anche per gli altri campioni cominciano appena a comparire i picchi della cristobalite in particolare il picco principale per 2 teta uguale a 21,9 mentre solamente per i campioni SP24 e

SP50 compare, anche se solo accennato, il picco a 2 theta uguale a 36,1. Il quarzo si può trasformare solamente se riscaldato sopra i 1470 °C. In letteratura è stato sintetizzato però SiO₂ che cristallizza in cristobalite a 1000 °C perchè avviene un istantaneo arrangiamento locale del materiale amorfo che è simile alla β-cristobalite. Quindi SiO₂ è più facilmente cristallizzabile in β-cristobalite ad alta T e la β-cristobalite si trasforma in α-cristobalite a più bassa temperatura.

12 Caratterizzazione termica, morfologica e strutturale di composti ibridi a base di zirconia idrossiapatite e zirconia policaprolattone sintetizzati per via sol-gel

Descrizione dei risultati ottenuti da tale lavoro in collaborazione con il Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione Università della Campania e colleghi del Dipartimento SBAI

Nell'ambito dei biomateriali sono stati caratterizzati due materiali compositi a base di zirconia ZrO₂ con idrossiapatite (indicate come Z e HAp, rispettivamente), o con poli(ε-caprolattone) (PCL) preparati mediante metodo sol-gel. Per lo studio è stata utilizzata la tecnica termogravimetrica (TG) fino a 1200 °C in atmosfera di gas inerte. Inoltre i campioni sintetizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia a infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR), mediante l'analisi XRD e osservati attraverso il microscopio a scansione elettronica SEM. Per quanto riguarda i campioni con zirconia ed idrossiapatite la termogravimetria ha messo in luce un processo di decomposizione termica multi-step che prevede in sequenza una disidratazione, e successivamente la perdita di alcol e poi di acetilacetone. Infatti, durante il verificarsi di questo fenomeno l'analisi FTIR ha dimostrato l'evoluzione di CO, CO₂, acetone ed etilene, dovuti alla decomposizione simultanea di acetilacetone ed etanolo, non presente nei campioni calcinati a 120 °C. Per quanto riguarda lo studio strutturale, la zirconia pura cristallizza a 1000 °C producendo una fase monoclinica, ma la presenza di HAp consente la cristallizzazione di Z nella fase metastabile tetragonale. Infine, il grado di cristallinità diminuisce con l'aumento del contenuto di Z in tutti compositi trattati a 600 e 1000 °C. Per quanto riguarda i campioni sintetizzati con poli(ε-caprolattone), l'analisi FTIR della miscela gassosa evoluta dai campioni sottoposti a termogravimetria ha identificato il meccanismo di ciascun processo attivato alle diverse e ben definite temperature. I risultati ottenuti suggeriscono che la matrice inorganica di tali materiali ibridi organici-inorganici (OIH) preparati con questo metodo esercita un effetto stabilizzante sul polimero, in particolare per i materiali ibridi con minori quantità di PCL. In effetti, il diverso comportamento termico del campione ZP50 (50% Z e 50% PCL) suggerisce che il polimero non è interamente legato ai gruppi -OH della matrice di zirconia a causa della loro saturazione. Per questo motivo una parte di PCL non è influenzata dall'effetto

stabilizzante della matrice ed è soggetta a degradazione termica. Infine, l'analisi strutturale mediante diffrazione a raggi X (XRD) ha rivelato che a 400 ° C i materiali sono amorfi, mentre a 600 ° C sono per lo più tetragonali e il contenuto della fase tetragonale diminuisce con l'aumento di PCL negli OIH. Tutti i materiali trattati a 1000 ° C sono invece monoclinici, ma la loro cristallinità diminuisce con l'aumentare del contenuto di PCL.

Descrizione del contributo al lavoro

Trattamento termico dei campioni

Tutti i campioni sintetizzati via sol-gel sono stati trattati termicamente mettendoli in muffola in ambiente inerte di argon per due ore. I campioni di zirconia-idrossiapatite sono stati trattati a 120 °C, 600°C e 1000°C, mentre i campioni zirconia-poli(ϵ -caprolattone) a 400°C, 600°C e 1000°C.

Studio strutturale XRD e SEM dei materiali compositi ZrO₂-idrossiapatite trattati a 600 °C e 1000 °C

Gli spettri XRD dei materiali compositi esaminati (Z90HAp10, 70HAp30, Z50HAp50) pretrattati a 120 ° C ha rivelato che essi sono tutti amorfi. Per quanto riguarda i campioni trattati a 600 ° C, la Figura 49a mostra lo spettro XRD della HAp pura che non rivela la presenza di fosfato di calcio, ma solo di un piccolo contenuto di calcio ossido. Aumentando la quantità di Z nei compositi (dal 50% al 90% in moli) in Figura 49 b-d il grado di cristallinità diminuisce: Z90HAp10 è sostanzialmente amorfo, anche se trattato a 600 ° C), mentre Z è presente come miscela di fasi monoclinica e tetragonale (t-ZrO₂ e mZrO₂, rispettivamente, in Figura 49 e), con un evidente allargamento dei picchi che suggerisce il basso grado di cristallinità per entrambe le fasi. Come previsto, gli spettri XRD dei campioni trattati a 1000 ° C hanno rivelato in Figura 50 un aumento del grado di cristallinità accompagnato da picchi ben definiti in quasi tutti gli spettri (ad eccezione del pattern d, relativo a Z90HAp10). Sono state identificate diverse fasi cristalline in Figura 50a, tra le quali la principale è quella dell'idrossiapatite e del fosfato di calcio, insieme ad una piccola quantità di ossido di calcio. Analogamente a quanto osservato per i materiali compositi trattati a 600 ° C, anche per quelli trattati a 1000 ° C è evidente che la cristallinità dell'idrossiapatite diminuisce con l'aumento del contenuto di Z. Lo spettro della zirconia a 1000°C è riportato in basso e come si può notare la fase è completamente monoclinica, ma quando viene ad essa aggiunta idrossiapatite, anche secondo diversi rapporti, la zirconia a 1000°C cristallizza con fase tetragonale. All'aumentare della quantità di zirconia comunque l'idrossiapatite risulta essere sempre più amorfa. Gli indici Miller ed il “*d-spacing*” dei tre picchi più intensi presenti in Figura 50 sono stati riportati in Tabella 11.

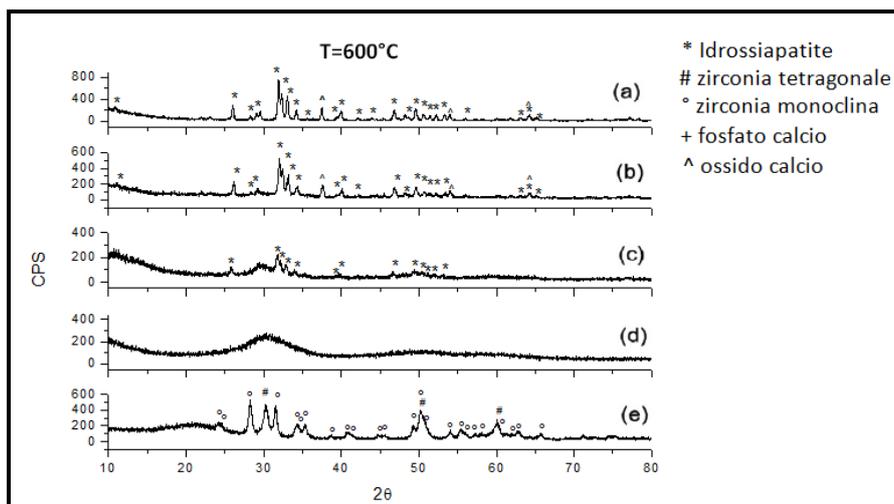


Figura 49 X-ray diffraction pattern of materials treated at 600 °C: HAp (a), Z50HAp50 (b); Z70HAp30 (c); Z90HAp10 (d); Z (e).

Si possono trarre due importanti osservazioni conclusive sul comportamento di cristallizzazione di questi materiali. Primo, la Z pura cristallizza a 1000 °C in una fase monoclina, ma la presenza di HAp, consente la cristallizzazione nella fase tetragonale. Secondo, l'aumento del contenuto di Z causa una diminuzione del livello di cristallinità di HAp per tutti i compositi trattati a 600 e 1000 °C. Le modifiche strutturali osservate sono in accordo con i risultati ottenuti sullo stesso materiali mediante spettroscopia FTIR, e influenzano notevolmente le proprietà biologiche dei materiali investigati.

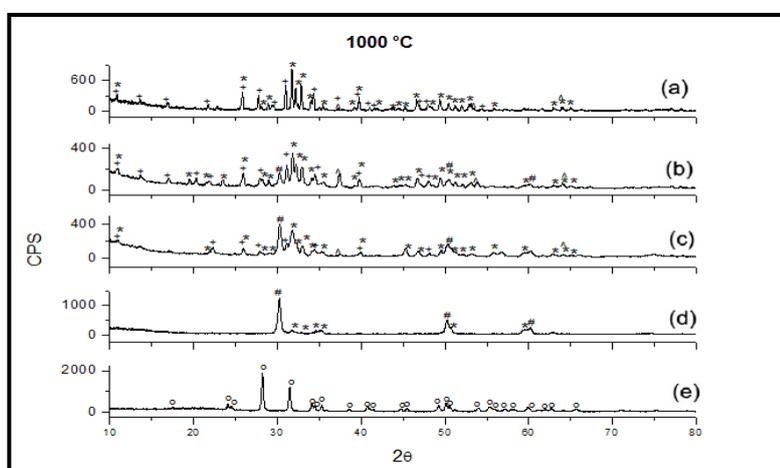


Figura 50 X-ray diffraction pattern of materials treated at 1000 °C: HAp (a), Z50HAp50 (b); Z70HAp30 (c); Z90HAp10 (d); Z (e).

Il materiale trattato a 1000 °C è risultato in letteratura a più elevata biocompatibilità, in termini di una maggiore capacità di assorbire le proteine del sangue per adesione cellulare. Questa abilità è influenzata dal rilascio di ioni da questi materiali, che influenza la carica superficiale che, a sua volta, è influenzata dal grado di cristallizzazione.

La microscopia SEM mostra che in tutti i campioni, indipendentemente dal trattamento termico, i due componenti sono indistinguibili. Per questo motivo, sono state riportate in Figura 51 e Figura

52, solo le micrografie SEM dei campioni riscaldati a 1000 °C. Tali materiali pertanto sono ibridi ma omogenei, secondo la definizione IUPAC.

Tabella 11 Indici di Miller e d-spacing dei picchi principali per i campioni trattati a 1000 °C

Materials (C.O.D. ^o code)	Miller indices	Strongest XRD Peaks assigned	
		2θ(°)	d(Å)
HAp (9001343)	(121)	31.76	2.816
	(112)	32.17	2.781
	(300)	32.93	2.718
<i>m</i> -ZrO ₂ (9006695)	(11-1)	28.17	3.164
	(111)	31.49	2.839
	(220)	50.13	1.81
<i>r</i> -ZrO ₂ (9016714)	(101)	30.27	2.95
	(112)	50.25	1.814
	(211)	60.25	1.532
Ca phosphate (1525706)	(1010)	25.81	3.442
	(0210)	31.06	2.886
	(220)	34.42	2.604
Ca oxide (1517238)	(111)	32.16	2.781
	(220)	37.37	2.404
	(202)	53.80	1.701

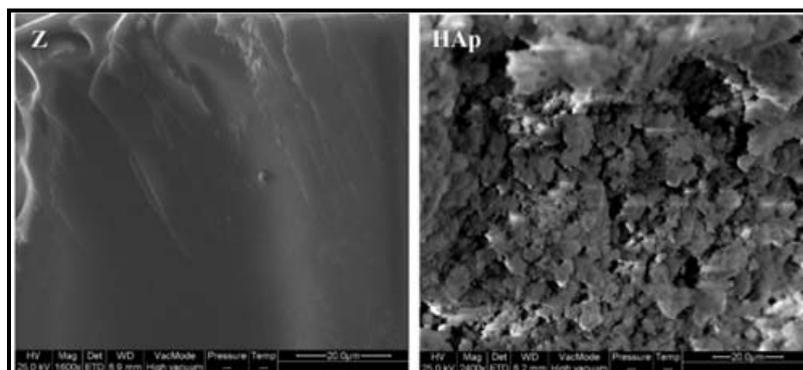


Figura 51 Immagini SEM della zirconia e della Idrossiapatite trattate a 1000 °C

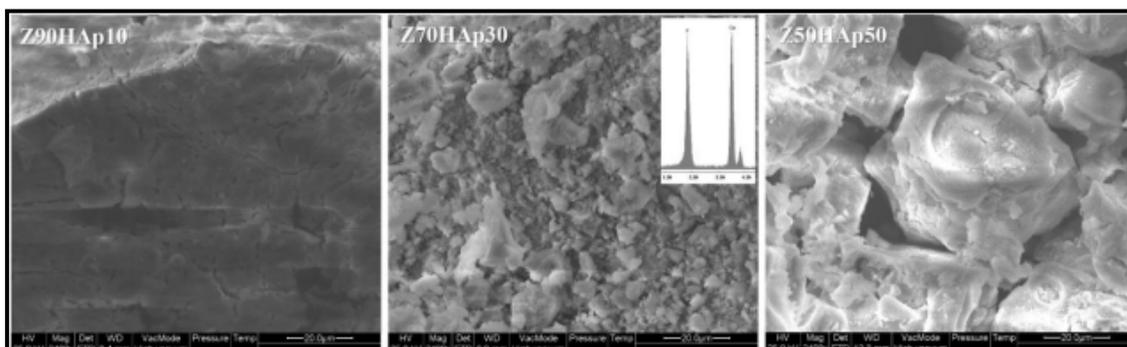


Figura 52 Immagini SEM dei campioni Z90HAp10; Z70HAp30 e Z50HAp50 trattati a 1000 °C

Questo metodo di sintesi quindi assicura l'omogeneità dei materiali mediante miscelazione dei reagenti dopo la dissoluzione nel sol liquido. La composizione dei materiali, tuttavia, influenza la loro morfologia. In realtà, Z ha un aspetto compatto, mentre la HAp mostra una struttura simile a una spugna (vedi Figura 51). Il campione ricco di zirconia (Z90HAp10) ha una struttura compatta come quella del campione Z, mentre aumentando la quantità di HAp (dal 30% al 50%) la morfologia dei campioni diventa più simile a quella di HAP pura (cfr Figura 52).

Conclusioni

Il comportamento termico della zirconia, dell'idrossiapatite pure e di tre materiali compositi zirconia/idrossiapatite è stato studiato con la tecnica TG accoppiata all'analisi FTIR per esaminare i gas evoluti durante ogni processo di decomposizione termica. Inoltre, tramite l'analisi XRD è stata analizzata la modifica strutturale dei campioni determinata dal trattamento termico. I risultati ottenuti nello studio presente consente di identificare le temperature in grado di indurre specifici fenomeni di degrado o di riorganizzazione strutturale, che sono essenziali informazioni per sviluppare un materiale potenzialmente adatto per essere usato come biomateriale. La correlazione di questi dati con le note prestazioni biologiche mostrate da tali materiali compositi ZrO_2/HAp in funzione del trattamento termico post-sintesi, insieme ad ulteriori informazioni (ad esempio identificazione degli ioni rilasciati dai materiali, dei percorsi biochimici attivati, dell'alterazione del ciclo cellulare indotto, ecc.) potrebbe essere uno strumento utile per spiegare i meccanismi che guidano la risposta biologica a questi materiali.

Studio strutturale XRD e SEM dei materiali compositi OIHs ZrO_2 -poli(ϵ -caprolattone) trattati a 400 °C 600 °C e 1000 °C

Gli spettri XRD termico. In particolare, i campioni trattati a 400 °C (in Figura 53) sono amorfi e il contenuto della fase amorfa negli mostrati da Figura 53 a Figura 56 rivelano che la struttura di tutti i campioni organico-inorganici ibridi (OIH) dipendono dalla temperatura del trattamento OIH trattati a 400 °C diminuisce leggermente con l'aumentare della quantità di PCL. Questo può essere dovuto alla natura cristallina del puro PCL.

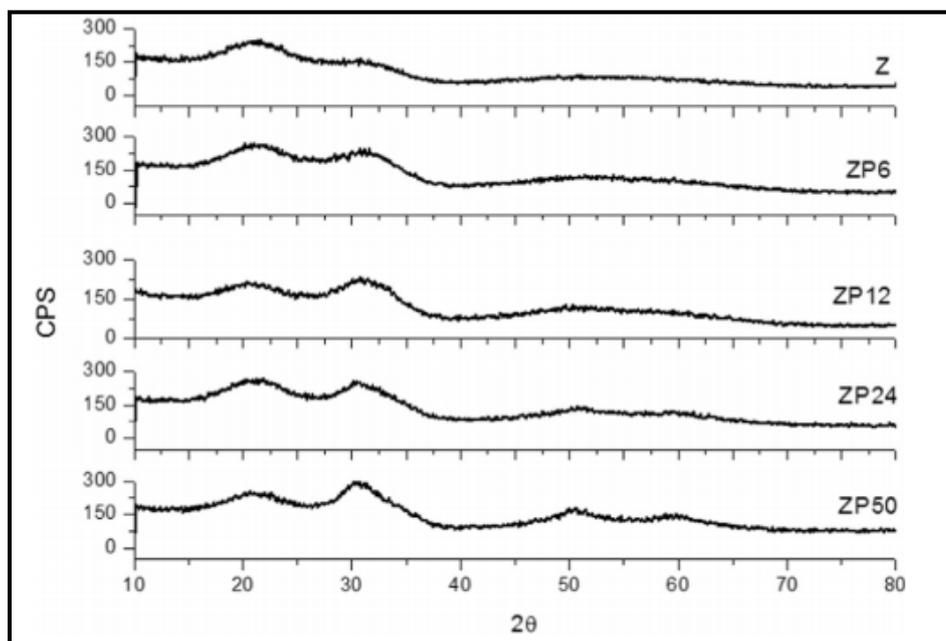


Figura 53 Spettri XRD di ZrO_2 puro e dei campioni ibridi trattati a 400 °C per 2 ore sotto flusso di argon

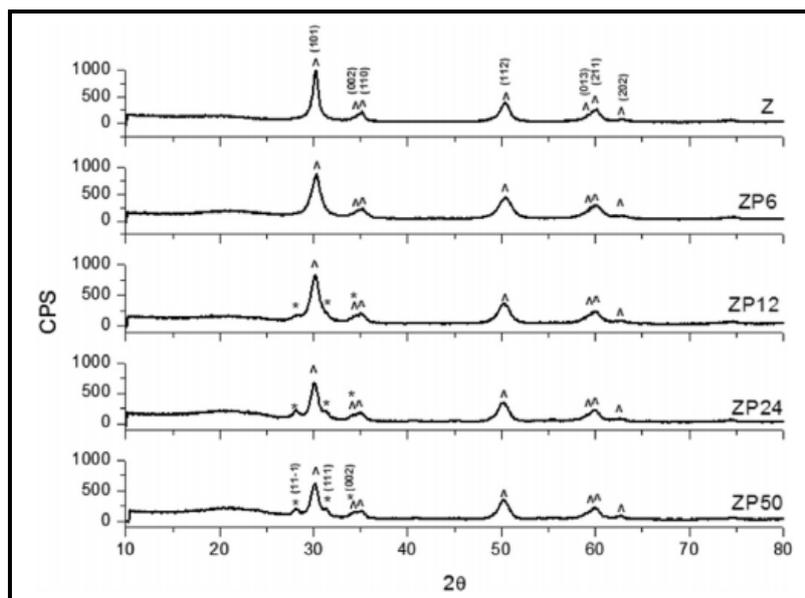


Figura 54 Spettri XRD di ZrO₂ puro e dei campioni ibridi trattati a 600 °C per 2 ore sotto flusso di argon

Osservando attentamente Figura 54, si può notare che i materiali ibridi trattati a 600 °C hanno una struttura cristallina tetragonale prevalente mentre la fase monoclinica aumenta leggermente all'aumentare della quantità di PCL nel OIH.

La percentuale della fase monoclinica rispetto alla tetragonale è stata valutata per i campioni ZP12, ZP24 e ZP50 trattati a 600 °C secondo l'equazione (2):

$$x = [I_m(11-1) + I_m(111)]/[I_m(11-1) + I_m(111) + I_t(101)] \quad (2)$$

dove $I_m(11-1)$, $I_m(111)$ e $I_t(101)$ rappresentano le aree sotto i picchi (11-1) (111) e (101) relativi alla fase monoclinica e alla fase tetragonale, rispettivamente mostrati in Figura 55. Le percentuali della fase monoclinica nei campioni ZP12, ZP24 e ZP50 così determinati sono pari a 11,1%, 20,8% e 23,2%, rispettivamente. L'aumento del contenuto della fase monoclinica con l'aumento della quantità di PCL può essere attribuita alle interazioni più forti tra i gruppi carbonile del PCL e i gruppi ossidrilici OH⁻, che secondo Sato e Shimada si creano per la reazione tra acqua e legami Zr-O-Zr sulla superficie, e che a loro volta causano la diminuzione degli stress strutturali, stabilizzando la fase t-ZrO₂ metastabile. Questa interazione tra i carbonili e i gruppi ossidrilici quindi potrebbe rendere meno efficace l'effetto stabilizzante dei gruppi OH⁻, favorendo così la fase monoclinica, termodinamicamente più stabile.

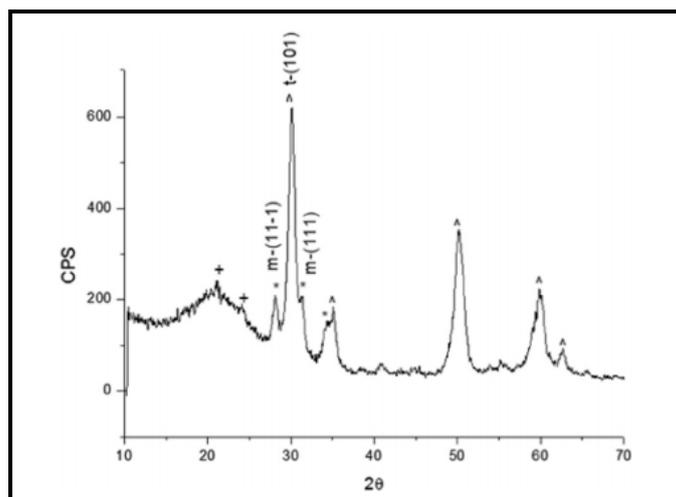


Figura 55 Particolare relativo all'identificazione dei picchi (11-1), (111) e (101) relativi alla fase monoclina e alla fase tetragonale, rispettivamente nel campione ZP50

Infine, tutti i campioni riscaldati fino a 1000 ° C mostrano una struttura monoclina (in Figura 56), ma l'intensità dei picchi diminuisce all'aumentare la quantità di PCL. Le dimensioni dei cristalliti sono state valutate tramite l'equazione di Sherrer e si può notare che tali dimensioni dei campioni trattati a 600 e 1000 ° C non dipende dalla quantità di PCL nel materiale (in Figura 57): praticamente i valori sono stati trovati costanti e pari a 43 e 10 nm, rispettivamente.

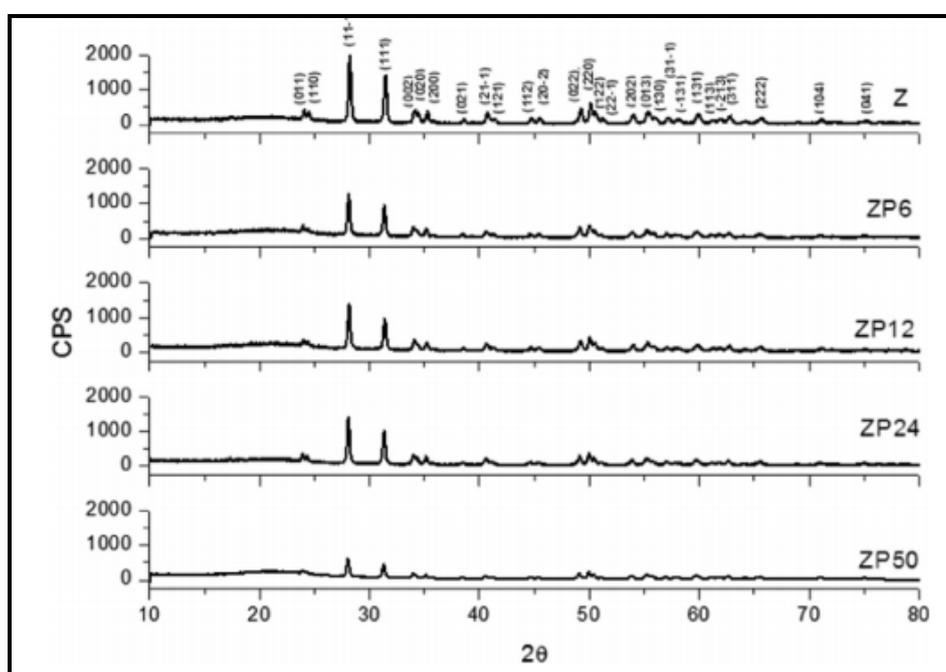


Figura 56 Spettri XRD di ZrO₂ puro e dei campioni ibridi trattati a 1000 °C per 2 ore sotto flusso di argon

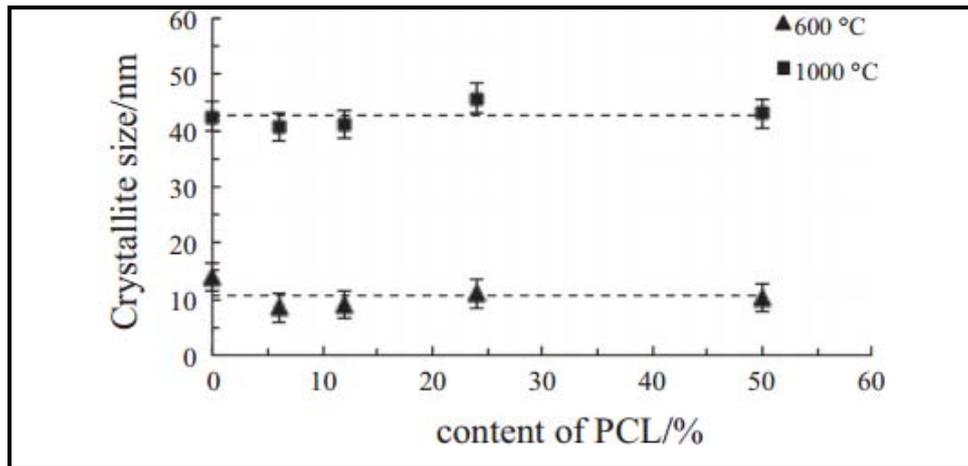


Figura 57 Dimensione dei cristalliti in funzione della quantità di PCL.

La morfologia degli OIH non trattati e trattati termicamente (Figura 58 e Figura 59) è stato osservata al SEM. la Figura 58 mostra le micrografie dei campioni non trattati. Tutti tali materiali hanno una morfologia compatta e ciò dimostra che i componenti organici e inorganici sono interpenetrati su scala nanometrica. Pertanto, tutti i campioni sono omogenei e nessuna separazione di fase è visibile sotto 1 μm , confermando che i materiali sintetizzato sono ibridi, secondo la definizione IUPAC. Le immagini SEM dei campioni trattati termicamente a 600 °C e a 1000 °C (Figura 59) mostrano che il riscaldamento non determina una modifica significativa della morfologia.

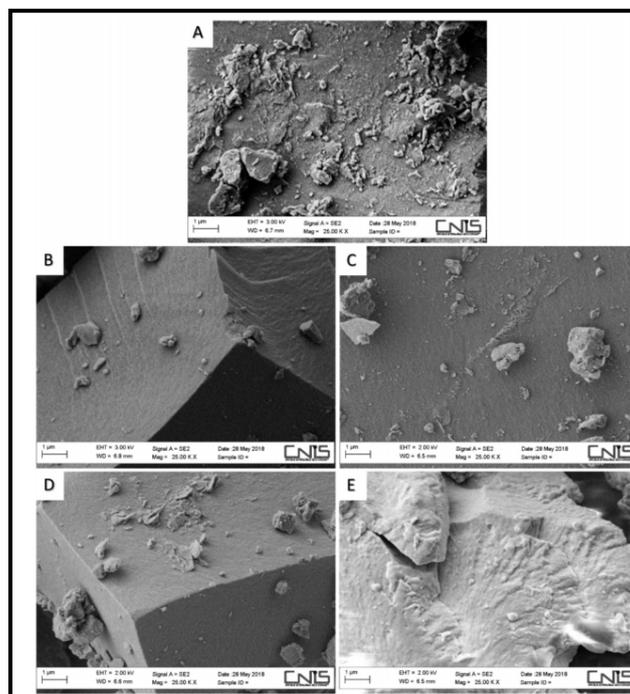


Figura 58 Micrografie SEM dei campioni a) Z; b)ZP6; c)ZP12; d)ZP24 ed e)ZP50

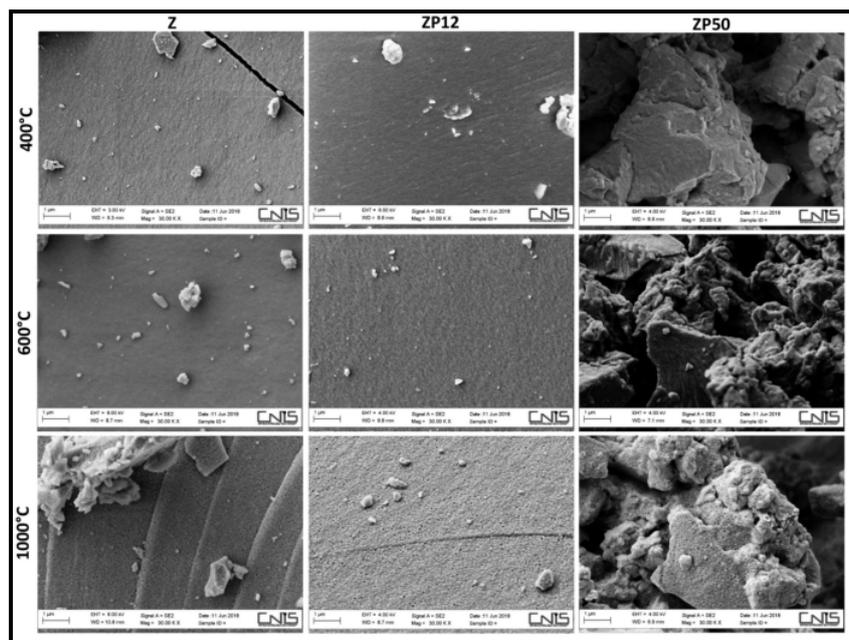


Figura 59 Micrografie SEM dei campioni a) Z; c)ZP12; e)ZP50 trattati a 400 °C 600 °C e 1000 °C

Conclusioni

Il metodo sol-gel è un processo versatile che consente la sintesi diversi materiali ibridi organico-inorganici. In particolare in questo caso materiali a base di ZrO_2 come inorganico e PCL come organico, contenenti il 6, 12, 24 e 50% in peso di componente organico. I risultati ottenuti suggeriscono che la matrice inorganica di gli OIH preparati con questo metodo esercitano un effetto stabilizzante sul polimero. Tuttavia, il diverso comportamento termico del campione ZP50 suggerisce che il polimero non è interamente legato ai gruppi -OH della matrice di zirconio a causa della loro saturazione. Per questo motivo, una parte di PCL non è influenzata dall'effetto stabilizzante della matrice ed è soggetta a degradazione termica. L'osservazione morfologica condotta da SEM ha dimostrato che nessuna separazione di fase è visibile nei campioni anche quando è presente il 50% in peso di polimero. Inoltre, è stato mostrato che i materiali sono omogenei prima e dopo il trattamento termico a 400, 600 e 1000 °C, confermando che tutti i materiali sono ibridi organico-inorganici. L'analisi strutturale mediante diffrazione a raggi X (XRD) ha rivelato che la struttura cristallina dei materiali cambia passando da una struttura amorfa a 400 °C ad una struttura metastabile tetragonale mista a monoclini a 600 °C ed ad una struttura monoclini a 1000 °C. Inoltre, il contenuto della fase tetragonale metastabile diminuisce con l'aumento della quantità di PCL negli OIH a causa delle forti interazioni che si verificano tra il carbonile del PCL e i gruppi OH- che si generano quando l'acqua reagisce con i legami superficiali della Zr-O-Zr. Questo risultato rende meno efficaci l'effetto stabilizzante dei gruppi -OH, favorendo così la fase m- ZrO_2 termodinamicamente più stabile. Riscaldando tutti i materiali a 1000 °C si ha una conversione completa dalla fase tetragonale a monoclini, mentre invece la dimensione dei

cristalliti dei campioni trattati a più alte temperature (600 e 1000 ° C) sembrano non dipendere dalla quantità di PCL nel materiale ibrido. Quindi anche in questo caso, i risultati ottenuti possono essere correlati con le proprietà biologiche degli ibridi ZrO₂/PCL rivelando informazioni importanti per la progettazione di biomateriali OIH innovativi.

13 Influenza del trattamento termico sulla dimensione delle particelle di titania sintetizzate per via sol-gel

Descrizione dei risultati ottenuti da tale lavoro in collaborazione con il Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione Università della Campania e colleghi del Dipartimento SBAI

È noto come le proprietà dei biomateriali di titanio sono influenzate da diversi fattori come le dimensioni delle particelle, la struttura cristallina e le caratteristiche superficiali. Le proprietà chimiche e strutturali delle nano particelle di tale materiale sono importanti, ma la loro dimensione è l'aspetto chiave. Lo scopo di questo studio è la sintesi di nanoparticelle di TiO₂ attraverso il metodo sol-gel, che rappresenta una tecnica ideale per preparare nanomateriali a bassa temperatura. Il trattamento termico successivo può influenzare però la struttura del prodotto finale e di conseguenza le relative proprietà biologiche. Per questo motivo, dopo ogni trattamento termico, sono state analizzate la struttura chimica e la morfologia delle nanoparticelle di TiO₂ sintetizzate, al fine di valutare le dimensioni delle nanoparticelle e le fasi formatesi. A tale scopo sono state utilizzate la tecnica spettroscopia FTIR, l'analisi strutturale ai raggi X e l'analisi al microscopio elettronico. I risultati di queste analisi suggeriscono che un aumento della temperatura di calcinazione induce la formazione di fasi cristalline miste con un diverso contenuto di anatase e rutilo a seconda del tipo di trattamento termico, mentre i risultati ottenuti dalle misurazioni SEM suggeriscono che l'aumento delle dimensioni delle particelle è determinato dall'aggregazione delle nanoparticelle di TiO₂ a causa delle alte temperature raggiunte durante i trattamenti termici.

Descrizione del contributo al lavoro

Analisi XRD

La formazione delle fasi cristalline delle nanoparticelle di TiO₂ è stata analizzata mediante misure XRD. Le nanoparticelle del campione TiO₂-1 trattato a 60 °C per 72 sono del tutto amorfe, come è chiaramente visibile in Figura 60 per l'assenza di picchi rilevabili nello spettro XRD. Aumentando invece la temperatura, si verifica la cristallizzazione in diverse fasi passando dal campione TiO₂-2 a quello TiO₂-5. In particolare, la fase metastabile anatase è stata l'unica fase cristallina rilevata nel campione TiO₂-2 riscaldato fino a 400 ° C, mentre una miscela di entrambe le fasi di anatase e

rutile (in quantità diversa per ciascun campione) è stata trovata negli altri campioni riscaldati fino a 600 C.

Il verificarsi della trasformazione della fase metastabile anatase a quella più stabile rutile è influenzata dalla temperatura del trattamento termico e dai difetti superficiali del materiale. Le particelle che si enucleano dalla reazione di idrolisi iniziale di solito contengono molti difetti dovuti alla deidrossilazione. Questo processo porta alla formazione di vacanze di ossigeno a causa del suo desorbimento superficiale e quando i materiali vengono riscaldati fino a 600 ° C, avviene un riarrangiamento degli atomi e la trasformazione dalla fase anatase a rutile. I pattern di diffrazione XRD dei campioni (TiO₂-3, TiO₂-4 e TiO₂-5) trattati a 600 C mostra in Figura 60 che i materiali contengono una miscela di fasi cristalline a diverse percentuali di anase e rutile, le cui quantità % sono state riportate in Tabella 12

Nonostante però la fase rutile sia più stabile, l'anatase non si trasforma completamente a rutile anche a 600 C.

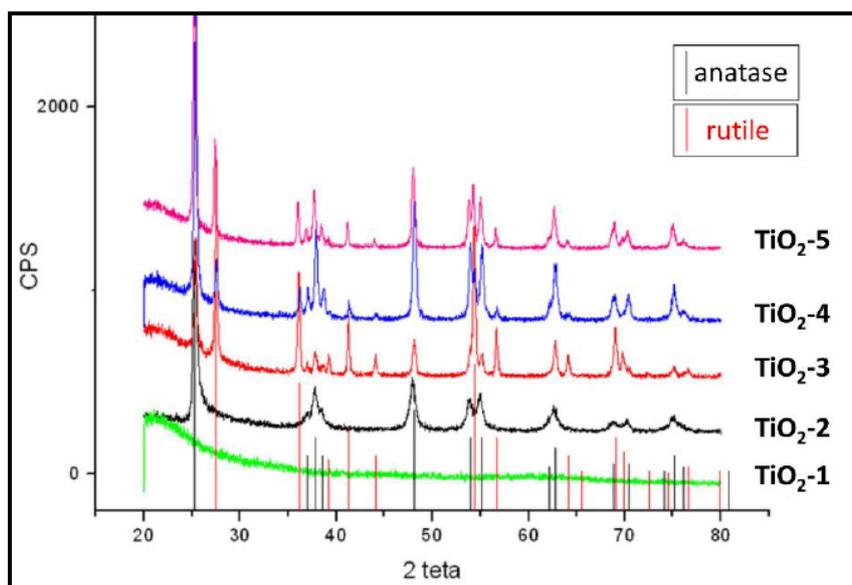


Figura 60 XRD del TiO₂-1 trattato a 60 C-72 h; TiO₂-2 trattato da 25 C a 400 C-2 ha 9 C/min; TiO₂-3 trattato da 25 C a 600 C-2 ha 9 C/min; TiO₂-4 trattato a 600 C-1 h; TiO₂-5 precipitati umidi trattato a 600 C-1 h.

Tabella 12 Percentuali diverse di anatasio e contenuto di rutile a seconda del calore differente trattamenti delle nanoparticelle di TiO₂.

Campione	Trattamento termico	Anatase %	Rutile %
TiO ₂ -1	T = 60 °C per 72 h	-	-
TiO ₂ -2	da 25 a 400 °C 9 °C/min + T = 400 °C per 2 h	100	-
TiO ₂ -3	da 25 a 600 °C 9 °C/min + T = 600 °C per 2 h	30	70
TiO ₂ -4	T = 600 °C per 1 h	85	15
TiO ₂ -5	precipitato T = 600 °C per 1 h	68	32

Nella Figura 61 sono riportati solo gli spettri XRD dei materiali che contengono entrambe le fasi. E' stata utilizzata l'intensità dei picchi principali per ciascuna fase per valutare il contenuto di entrambe le fasi secondo la relazione (1)

$$XA = 100 / (1 + 1,265 IR / IA) \quad (1)$$

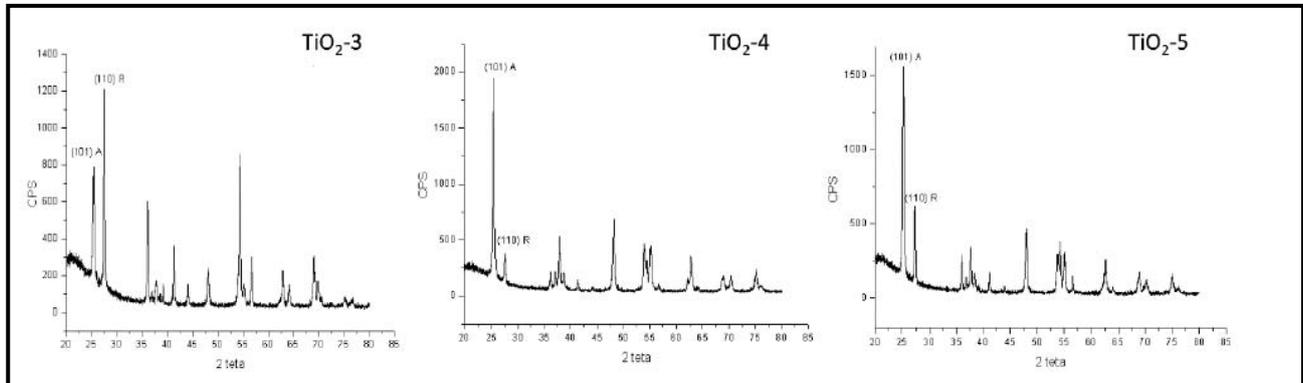


Figura 61 Spettri XRD per i campioni TiO₂-3, TiO₂-4 e TiO₂-5 con il picco principale per entrambe le fasi.

I valori così ottenuti sono stati riportati in Tabella 12, dove XA è la frazione in peso di anatase nella miscela, IA e IR sono le intensità dei picchi principali di diffrazione (101) dell'anatase e (110) del rutilo rispettivamente.

Analisi SEM

Le micrografie SEM dei campioni di TiO₂ trattati a temperature diverse sono mostrate in Figura 62. Le immagini indicano che le particelle hanno dimensioni non uniformi con un alto grado di agglomerazione.

La dimensione delle nanoparticelle del campione amorfo di TiO₂-1 è di circa 200 nm e nessuna formazione di aggregati è chiaramente visibile, a causa della presenza sia di molecole d'acqua sia di gruppi ossidrilici che evitano l'aggregazione tra le particelle. Quando la temperatura del trattamento termico aumenta da 25 a 400 °C e da 25 a 600 °C con una velocità di riscaldamento di 9 °C/min (TiO₂-2 e TiO₂-3, rispettivamente) o quando i campioni umidi vengono mantenuti a 600 °C per 1 ora (campione di TiO₂-5), si verifica un processo di sinterizzazione.

Infatti, è noto che la calcinazione di solito porta alla sinterizzazione delle nanoparticelle, sebbene sia possibile trovare particelle con dimensioni nanometriche.

D'altra parte, le immagini SEM del campione TiO₂-4 (riscaldato a 60 °C e quindi posto in una muffola a 600 °C) mostra una minore dimensione delle particelle, pari a circa 100 nm, accompagnata però da un alto grado di agglomerazione. Il trattamento termico influenza la crescita dei cristalli, portando all'aggregazione delle nanoparticelle di TiO₂ all'aumentare della temperatura.

In particolare, confrontando i risultati delle analisi XRD e SEM, sembra che un'alta percentuale di rutilo porta alla crescita dei cristalli. Questo effetto è stato evidenziato nel Campione di TiO₂-4

(caratterizzato dalla dimensione delle particelle più piccole), che contiene l'85% di anatase e il 15% di rutilo. Quando si verifica la trasformazione da anatase a rutilo, la dimensione delle nanoparticelle aumenta, perché la trasformazione da anatase a rutilo è dovuta a un processo di nucleazione e crescita dei nuovi grani cristallini. Infatti la transizione a rutilo è accompagnata da una significativa crescita dei grani di rutilo con conseguente diminuzione dei grani di anatase. I risultati ottenuti sono in accordo con quelli riportati in letteratura. Il metodo sol-gel sembra essere quindi un buon metodo per preparare nanoparticelle, perché è possibile facilmente controllare le condizioni operative di sintesi.

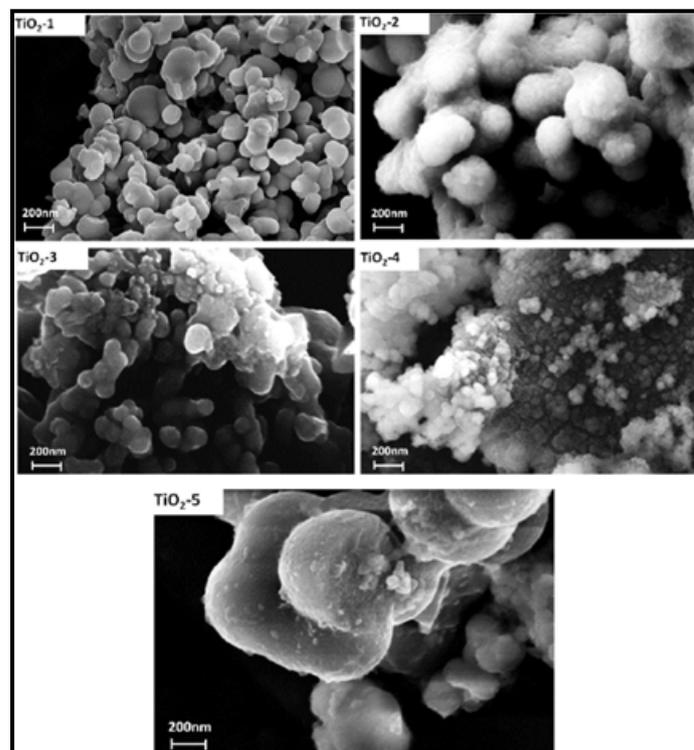


Figura 62 Micrografie SEM dei campioni TiO_2 -1, TiO_2 -2, TiO_2 -3, TiO_2 -4, TiO_2 -5 trattati termicamente secondo la tabella 2

Conclusioni

Nel presente studio sono state sintetizzate nanoparticelle di TiO_2 con il metodo sol-gel. Dopo la sintesi, le nanoparticelle sono state trattate a diverse temperature. Le analisi XRD suggeriscono che l'aumento della temperatura di calcinazione induce la formazione di un sistema cristallino a fase mista con percentuali variabili di anatase e rutilo. I risultati ottenuti al SEM suggeriscono che l'aumento delle dimensioni delle particelle è accompagnata da una notevole aggregazione tra le nanoparticelle di TiO_2 , dovuta al raggiungimento di alte temperature nei trattamenti termici e alla presenza contemporanea delle due fasi cristalline del biossido di titanio anatase a rutilo. In conclusione, confrontando i risultati ottenuti, è possibile ipotizzare che le alte percentuali di rutilo influiscano negativamente sulla dimensione delle nanoparticelle. Quindi, il futuro l'obiettivo sarà

quello di ridurre l'agglomerazione e di preservare le nanodimensione delle particelle con un controllo preciso del rapporto molare dei precursori e della temperatura di trattamento.

14 Sintesi di zeoliti da coal fly ash

Descrizione dei risultati ottenuti da tale lavoro in collaborazione con il Dipartimento D.I.C.M.A., Sapienza Università di Roma, ed ENEA, Casaccia

Nell'ambito di materiali per applicazioni energetiche le zeoliti possono essere utilizzate come composti capaci di assorbire la CO₂ e di aumentare la resa nei processi di gassificazione per la produzione di idrogeno.

Per produrre le zeoliti partendo dalle "coal fly ash", provenienti da processi di gassificazione di biomassa, sono state effettuate prove di sintesi variando in particolare tre fattori: il rapporto della massa di agente alcalino sulla massa di coal fly ash, la temperatura di sintesi ed il tempo di cristallizzazione. Sono stati analizzati all'XRD i prodotti ottenuti a valle degli step sintetici più significativi, così da poter chiarire ed arricchire i contributi presenti in letteratura. Sono state condotte 20 prove di sintesi, seguendo il metodo di sintesi via fuso con cristallizzazione in autoclave.

Caratterizzazione delle CFA (eseguita in ENEA)

La fluorescenza ai raggi X (XFR) e la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP) hanno fornito indicazioni sulla loro composizione chimica, come riportato in Tabella 13.

Tabella 13 Composizione chimica della CFA di partenza

Componente	% in peso	Strumento di misura
<i>SiO₂</i>	29,4	XRF
<i>Al₂O₃</i>	47,2	XRF
<i>Fe₂O₃</i>	7,7	ICP
<i>CaO</i>	5,4	XRF
<i>K₂O</i>	3,74	ICP
<i>Na₂O</i>	0,19	ICP
<i>MnO</i>	0,03	ICP
MgO	< LOD	ICP-OES
<i>LOI</i>	3	sperimentale

Figura 63 indica che la CFA tal quale presenta una struttura a base di mullite e quarzo, la fase

vetrosa, anch'essa presente, non è rilevata ai raggi X in quanto amorfa. Nelle CFA il rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ risulta determinante per il tipo di zeolite che si intende ottenere. Il Silica-Allumina-Ratio SAR pone dei vincoli sulla composizione del framework della zeolite, infatti CFA con diversi SAR possono dar luogo a sintesi di diversi tipi di zeoliti e anche all'eventuale formazione di fasi non desiderate. È stato dimostrato come la formazione di una particolare specie zeolitica dipende dal rapporto SAR del materiale grezzo utilizzato.

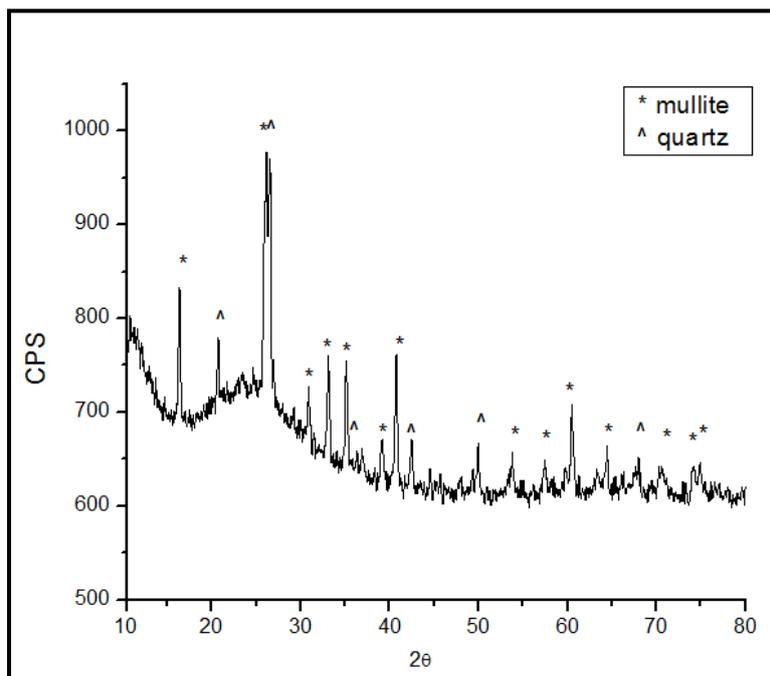


Figura 63 Spettro della CFA tal quale

Descrizione del contributo al lavoro

Caratterizzazione XRD dei diversi test di sintesi

Per avere un confronto si è deciso di effettuare una prova preliminare seguendo il metodo di sintesi convenzionale che prevede una reazione idrotermale in autoclave in soluzione alcalina a circa 120 °C. Lo spettro in Figura 64 è stato ottenuto analizzando il prodotto finale della sintesi convenzionale in cui sono presenti mullite e quarzo ma nessuna fase zeolitica.

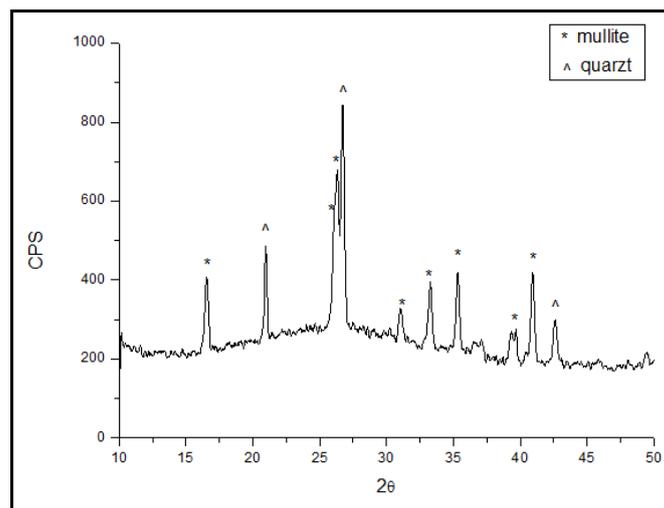


Figura 64 Spettro del prodotto di sintesi convenzionale.

Per arrivare a sintetizzare quindi la fase zeolitica si è deciso di modificare la procedura convenzionale prevedendo uno step di iniziale di fusione: fusione incipiente delle fly ash in presenza di NaOH. Si riportano le quantità utilizzate dei diversi reagenti e i parametri operativi.

Tabella 14, Descrizione della prova preliminare

CFA	5 g
NaOH in pasticche	7.5 g
Acqua distillata	50 ml
T di cristallizzazione	120°C
Tempo di cristallizzazione	7 h

Per arrivare a sintetizzare quindi la fase zeolitica si è deciso di modificare la procedura convenzionale prevedendo uno step iniziale di fusione: fusione incipiente della fly ash in presenza di NaOH.

Inoltre, è stato ritenuto opportuno effettuare analisi XRD dei prodotti ottenuti anche durante i vari passaggi sintetici, così da poter fornire un meccanismo di sintesi corroborato da interpretazioni sperimentali. Confrontando le Figura 63 e Figura 65 a) osserviamo come il trattamento termico in aria delle CFA non comporti una variazione della loro struttura, infatti ancora sono presenti mullite e quarzo. La Figura 65b) riporta invece lo spettro del fuso ottenuto miscelando le CFA con NaOH ed utilizzando un rapporto di miscelazione $\frac{NaOH}{CFA}$ pari a 1.2. Possiamo osservare come la reazione di “fusione” consenta di trasformare gli alluminosilicati presenti nella CFA in silicati ed alluminosilicati di sodio solubili in acqua. Successivamente il fuso viene aggiunto ad acqua

distillata producendo uno slurry che viene successivamente lavato ed essiccato. Dai raggi X della polvere ottenuta in Figura 65 c), si può dedurre quindi che in seguito al mixing del fuso con l'acqua distillata il gel di alluminosilicati che si forma abbia una struttura amorfa. Tale gel viene successivamente sottoposto ad un trattamento idrotermale cristallizzando in zeolite. La polvere ottenuta è stata analizzata ai raggi X. In Figura 65 d) si riporta il diffrattogramma ottenuto che rivela la presenza della zeolite NaX insieme a Sodalite. Ciò conferma la bontà delle CFA ai fini della sintesi di zeoliti. Possiamo quindi affermare che, con la CFA a nostra disposizione, lo step di fusione è essenziale ai fini della sintesi, altrimenti si ottiene una polvere molto simile alle CFA di partenza. Si è ritenuto opportuno valutare la possibilità di condurre le sintesi facendo cristallizzare il gel di alluminosilicati all'interno di un semplice beaker, si è seguita ancora la sintesi descritta dalla Tabella 14.

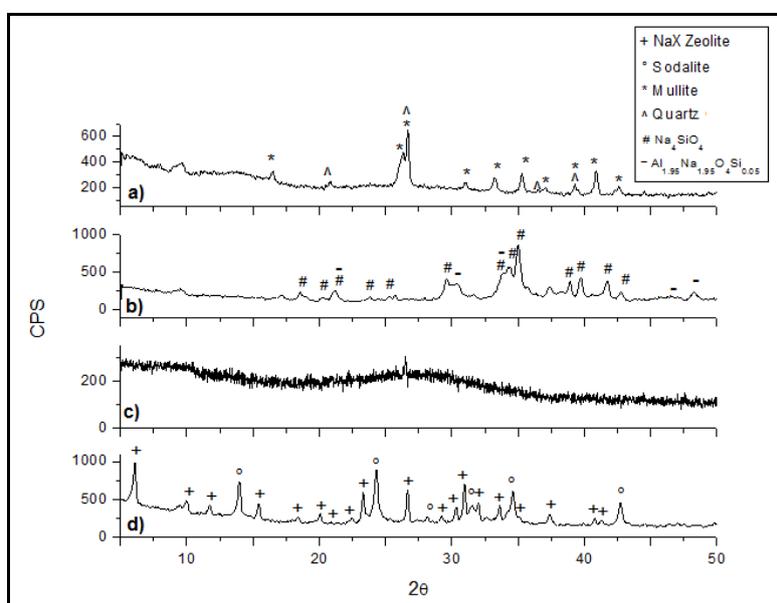


Figura 65, a) spettro della CFA dopo trattamento termico a 500°C in presenza d'aria; b) spettro del “fuso” ottenuto da miscela con $\frac{\text{NaOH}}{\text{CFA}} = 1.2$; c) spettro dello slurry essiccato; d) Test Run 0

L'autoclave è un sistema chiuso con pressione autoindotta, il beaker è un sistema aperto e quindi sottoposto a pressione atmosferica. In Figura 66 si riporta quindi l'XRD ottenuto analizzando la zeolite prodotta nelle stesse condizioni della prova preliminare, facendo però cristallizzare il gel amorfo in un beaker pressione atmosferica.

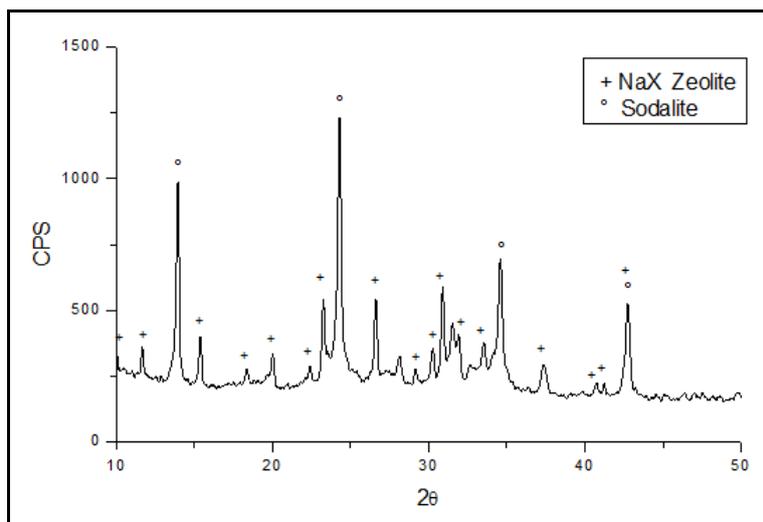


Figura 66 Spettro della zeolite prodotta facendo cristallizzare il gel in un beaker;

Si osserva come la zeolite ottenuta tramite cristallizzazione in beaker presenti una maggiore quantità di fase sodalitica. Si presume che questo fenomeno sia dovuto ad un'alterazione delle condizioni di cristallizzazione. Infatti, mentre la quantità di solvente acquoso è costante all'interno dell'autoclave, essendo questa un sistema chiuso, non lo è all'interno del beaker in quanto l'acqua tende ad evaporare. Successivamente lo studio della sintesi di zeoliti da CFA ha previsto due set di prove sperimentali in cui sono stati fatti variare i seguenti parametri: il rapporto in peso $\frac{NaOH}{CFA}$, il tempo di cristallizzazione e la temperatura di cristallizzazione. L'idrossido di sodio agisce come agente mineralizzante estraendo i reagenti presenti nelle CFA di partenza, solubilizzandoli nella fase acquosa. La concentrazione di NaOH ha diversi effetti sulla sintesi di zeoliti, anche in funzione della composizione chimica della CFA di partenza. In letteratura si mostra come un aumento del rapporto NaOH/CFA comporti un aumento della cristallinità e della purezza del prodotto zeolitico formato. Inoltre, la concentrazione di NaOH determina la composizione chimica del gel di alluminosilicati che si viene a formare durante la sintesi, mentre il rapporto NaOH/CFA influenza anche la struttura, la morfologia e la distribuzione dimensionale delle zeoliti sintetizzate. Il tempo di sintesi rappresenta un parametro importante: una specie zeolitica può essere di tipo metastabile e può quindi con il tempo trasformarsi nella rispettiva fase più stabile. Spesso le zeoliti più stabili sono quelle più condensate cioè zeoliti con minore dimensione dei pori. Il fenomeno della metastabilità può essere spiegato dalla regola di Ostwald: la prima fase che cristallizza da una soluzione sarà la fase idrotermicamente meno stabile e con il tempo questa fase metastabile condenserà verso fasi più stabili. La temperatura influenza la cinetica di cristallizzazione. L'aumento della temperatura comporta un aumento della nucleazione e della velocità di crescita dei cristalli zeolitici. Temperature elevate comportano anche la formazione di zeoliti più stabili e dense. La sintesi di zeoliti avviene, nella maggioranza dei casi, per via di un solvente acquoso. L'acqua è

utilizzata per la sua capacità solvatante ed idrolizzante, agisce anche come template interagendo con i cationi. Le molecole di acqua promuovono la crescita dei cristalli riempiendo gli spazi vuoti e stabilizzando quindi la struttura zeolitica. Studi precedenti dimostrano come un aumento del rapporto H₂O/CFA nella sintesi idrotermale aumenti la dissoluzione della mullite, del quarzo e della fase vetrosa. Di conseguenza, aumenta anche la resa in zeolite. Molto spesso si utilizza acqua demineralizzata per evitare ulteriori complessità introdotte dalle interazioni date dalla competizione tra gli ioni calcio presenti nell'acqua e gli ioni sodio dell'agente mineralizzante.

Si espone ora la procedura di sintesi adottata per ogni prova:

1. le CFA sono poste in muffola a T=500°C per 6 ore per rimuovere residui di carbone incombusto;
2. le CFA vengono macinate insieme ad una precisa quantità di pastiglie di NaOH;
3. la miscela NaOH/CFA viene posta in muffola a T=550°C per 1 ora, ottenendo il fuso, raffreddata fino a raggiungere temperatura ambiente e poi macinata;
4. si aggiunge acqua distillata secondo il rapporto $\frac{10 \text{ g CFA}}{100 \text{ ml H}_2\text{O}}$;
5. lo slurry ottenuto viene mescolato a temperatura ambiente per 16 ore;
6. lo slurry ottenuto viene sottoposto a trattamento idrotermale;
7. lo slurry viene lavato con acqua distillata fino ad ottenere pH=7 e poi essiccato a T=105 °C per una notte;
8. la polvere ottenuta viene macinata.

Si riportano in Tabella 15 le condizioni operative relative al primo set di prove sperimentali ed i relativi XRD ottenuti analizzando i prodotti di sintesi.

Tabella 15 Primo set di prove sperimentali

Test run	NaOH/CFA	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	1.2	7	90
2	1.2	7	180
3	1.8	7	90
4	1.8	7	120
5	1.8	7	180

Di seguito vengono riportate nella Figura 67 le analisi XRD delle polveri ottenute. Si osserva che aumentando il rapporto $\frac{NaOH}{CFA}$ e/o la temperatura di cristallizzazione si ottiene una zeolite di tipo sodalítico o cancrenitico. La sodalite è una specie zeolitica che si presenta con una struttura molto condensata di gabbie di tipo beta, la dimensione media della bocca del poro è di circa 2.5 Å.

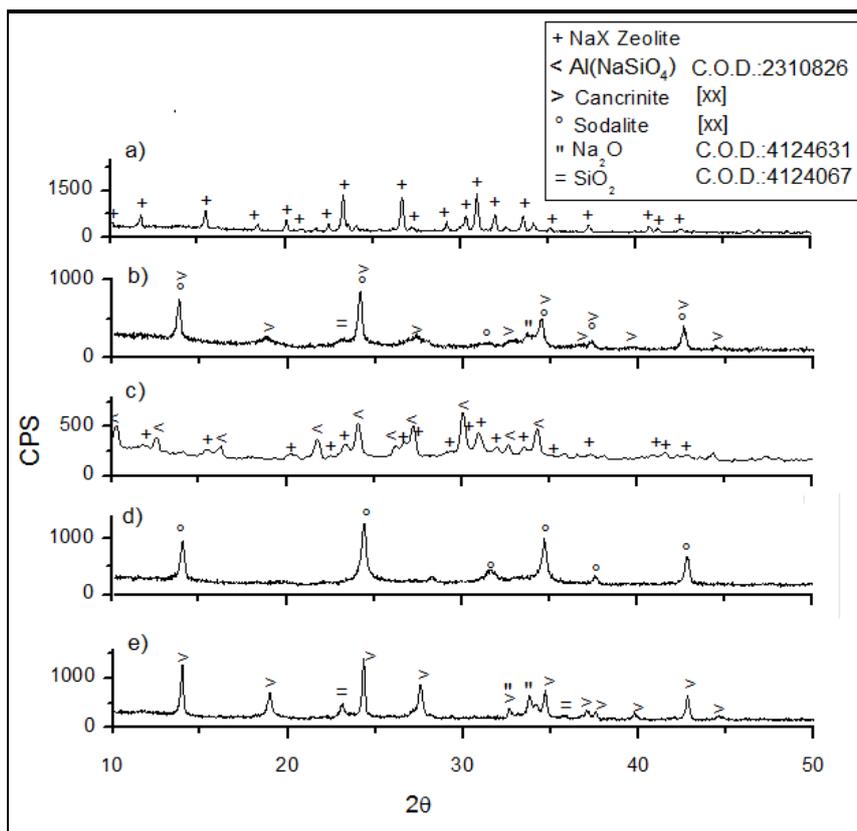


Figura 67 a) Test Run 1; b) Test Run 2; c) Test Run 3; d) Test Run 4; e) Test Run 5

La cancrinite presenta una struttura ancora più condensata ed una dimensione media della bocca del poro vicina a quella della sodalite.

In seguito ad una consultazione della letteratura di interesse, si conclude che queste specie zeolitiche non riscontrano particolari applicazioni di interesse e quindi sono considerate, in questa ricerca, come prodotti indesiderati.

Il primo set di prove sperimentali ha permesso di comprendere a pieno il carattere metastabile della zeolite di tipo X.

Per quanto riguarda la fase di cristallizzazione, è possibile concludere che rapporti $\frac{NaOH}{CFA}$ e temperature elevati contribuiscono, con lo stesso effetto, a trasformare la zeolite X nelle sue specie più stabili come la sodalite o la cancrinite.

Successivamente è stata eseguita una seconda serie di test e nella

Tabella 16 si riportano le condizioni dei diversi test run 6-13. Nelle Figura 68 e Figura 69 si illustrano invece gli XRD dei test eseguiti.

Si osserva come solamente i test run 6, 7 e 8 abbiano portato alla sintesi di un prodotto amorfo, ciò significa che il gel di alluminosilicati non è riuscito a cristallizzare e che quindi non è stata fornita una sufficiente quantità di energia al sistema. Gli altri spettri mostrano ancora una volta come la formazione di zeolite di tipo faujasitico sia competitiva con la formazione di sodalite.

È possibile effettuare una misura quantitativa della cristallinità delle zeoliti sintetizzate, utilizzando i dati ottenuti dallo spettro XRD riportato in Figura 70 della zeolite commerciale utilizzata come “standard” e applicando infine la formula seguente:

$$\% \text{ Cristallinit\grave{a}} = \frac{(\text{somma dei picchi caratteristici del campione ignoto}) \cdot 100}{(\text{somma dei picchi caratteristici del campione commerciale})}$$

Tabella 16 Secondo set di prove sperimentali

Test run	NaOH/CFA	T (°C)	Tempo (h)
6	1	80	5
7	1	80	7
8	1	100	5
9	1	100	7
10	1.4	80	5
11	1.4	80	7
12	1.4	100	5
13	1.4	100	7

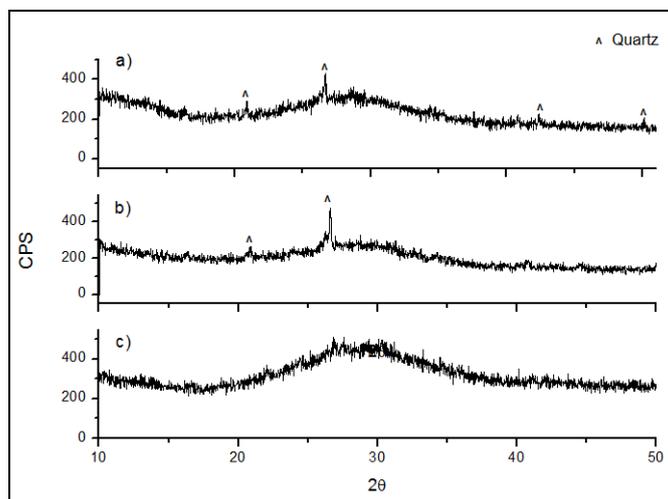


Figura 68 a) Test Run 6; b) Test Run 7; c) Test Run 8

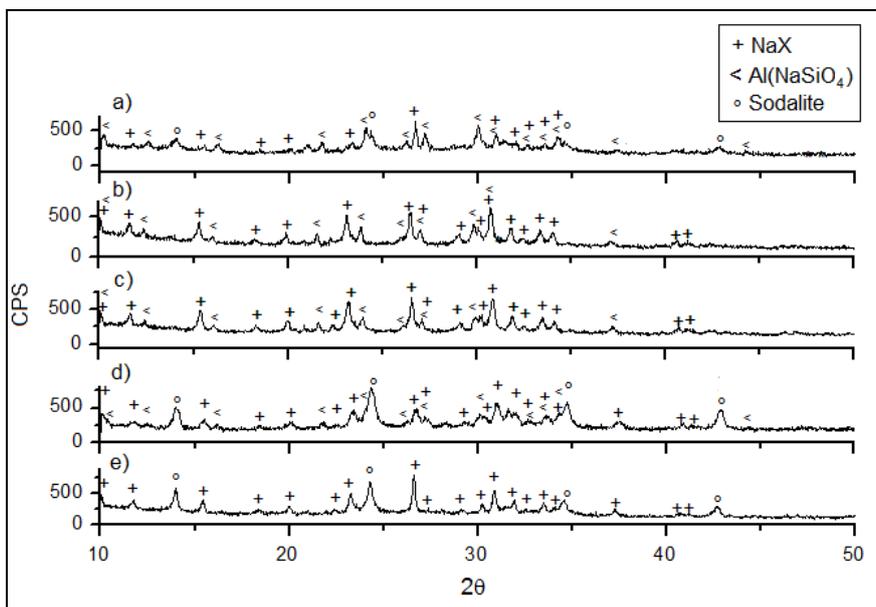


Figura 69 a) Test Run 9; b) Test Run 10; c) Test Run 11; d) Test Run 12; e) Test Run 13

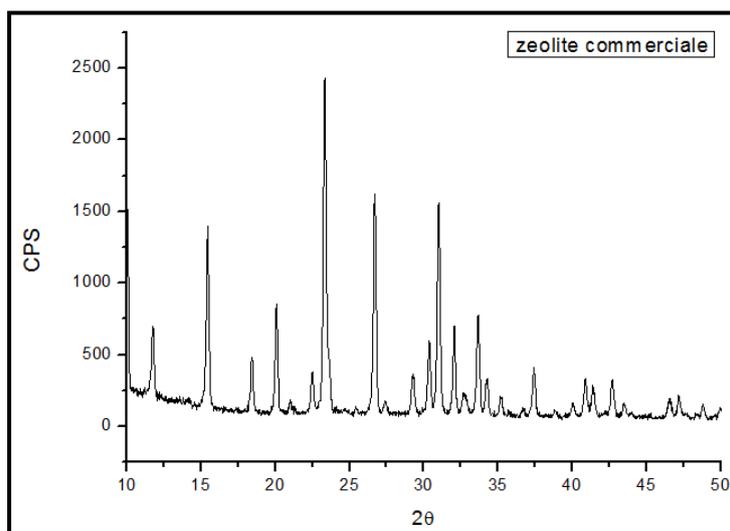


Figura 70 Spettro della zeolite 13X commerciale

La Tabella 17 riporta la percentuale di fase zeolitica Na-X prodotta nei vari test run.

Tabella 17 Cristallinità delle zeoliti sintetizzate

Test Run	NaOH/CFA	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Fase zeolitica (%)
0	1.2	120	7	24.1
1	1.2	90	7	67
3	1.8	90	7	8.6
9	1	100	7	11.7
10	1.4	80	5	23.2
11	1.4	80	7	26.9
12	1.4	100	5	17.7
13	1.4	100	7	26

Sono state prodotte anche delle immagini SEM del materiale che ha presentato la maggiore percentuale di zeolite. La morfologia è abbastanza omogenea e la dimensione delle particelle si aggira intorno al micron.

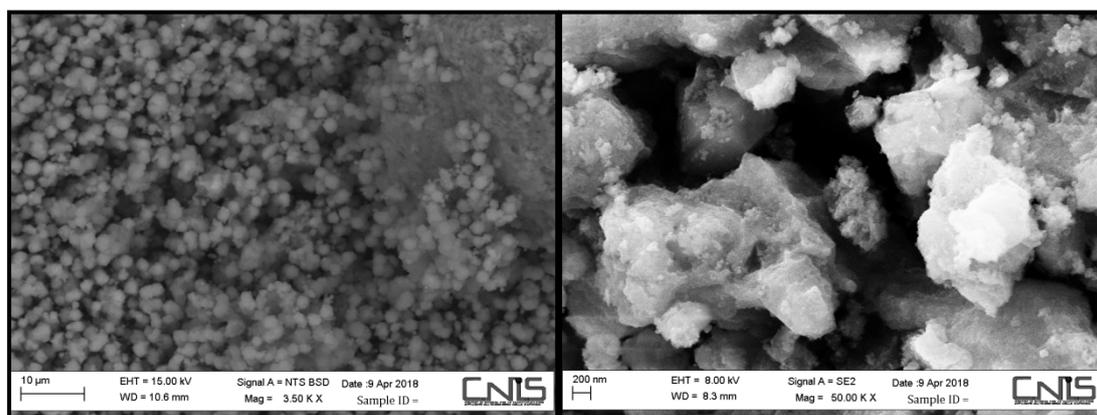


Figura 71 Immagini SEM del materiale ottenuto nel test run 1 con un contenuto di zeolite del 67%. Inoltre è stata eseguita una analisi EDX sul materiale ottenuto nel test run 1 la cui composizione è riportata in Figura 72.

Spectrum: NaX

Series		C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)	
[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]		
O 8 K-series	43.42	45.58	59.97	5.79	
Si 14 K-series	19.27	20.23	15.16	0.85	
Al 13 K-series	13.10	13.76	10.73	0.66	
Na 11 K-series	9.50	9.98	9.14	0.65	
Fe 26 K-series	5.11	5.36	2.02	0.25	
Mg 12 K-series	1.18	1.24	1.07	0.11	
K 19 K-series	1.67	1.76	0.95	0.10	
Ti 22 K-series	1.58	1.66	0.73	0.10	
Ca 20 K-series	0.41	0.43	0.23	0.06	

Total: 95.25 100.00 100.00

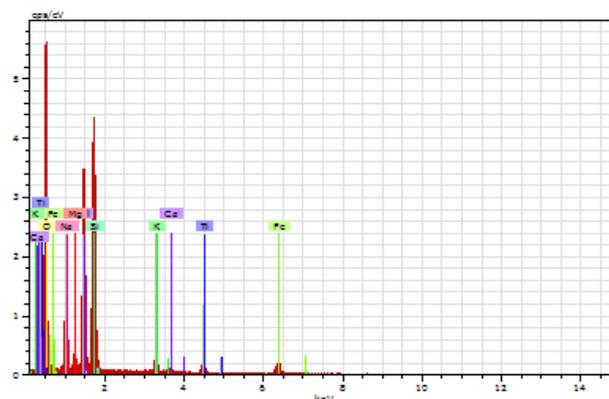


Figura 72 EDX della zeolite ottenuta nel test run 1.

Le zeoliti Na-X sintetizzate a partire da CFA possono essere utilizzate come materiale adsorbente in prove di adsorbimento di CO₂. Si è scelto di impostare i flussi di CO₂ e del gas vettore come descritto in Tabella 18. Questa scelta è stata effettuata poiché permette di confrontare la risposta ottenuta dallo strumento con altre ricerche di interesse presenti in letteratura.

Tabella 18 Flussi di CO₂ ed argon

<i>Gas</i>	<i>P_{inlet} (bar)</i>	<i>Q (mL/min)</i>
CO ₂	1.5	18.2
Ar	1.5	14.6

Si è deciso di impostare la programmata di adsorbimento come segue:

1. attivazione a T=500°C in circa 40 minuti, in questo modo è possibile strappare l'acqua presente nella zeolite;
2. raffreddamento da T=500°C a temperatura ambiente in circa 40 minuti;
3. zona di calma per l'effettivo raggiungimento della temperatura ambiente per circa 20 minuti;
4. apertura della valvola della CO₂ ed adsorbimento isoterma a T=25°C per 80 minuti.

È stato possibile determinare che, ai fini dell'adsorbimento di CO₂, il fattore con effetto relativamente più significativo è il rapporto $\frac{NaOH}{CFA}$. I fattori relativamente meno significativi sono le interazioni $\frac{NaOH}{CFA} * Tempo$ e $Temperatura * Tempo$. Questo comportamento può essere spiegato con il supporto dello studio effettuato sulla sintesi di zeoliti Na-X da CFA. infatti, i dati finora illustrati mostrano come alti rapporti $\frac{NaOH}{CFA}$ ed alte temperature di cristallizzazione favoriscono la formazione di zeolite di tipo sodalitico. D'altro canto, è necessario fornire energia al gel amorfo di alluminosilicati affinché questo cristallizzi. Per quanto riguarda la quantità di CO₂ adsorbita il test run 11 ha mostrato la migliore capacità adsorbente di CO₂, pari a $3.307 \frac{(mol CO_2)}{(kg zeo)}$. Si osserva che, nonostante la cristallinità del test run 1 sia maggiore di quella del test run 11, quest'ultimo ha un maggiore potere adsorbente. Il potere adsorbente di un materiale è infatti funzione di parametri quali cristallinità, superficie specifica e concentrazione di ioni Na⁺. Quindi sarà per esempio necessario verificare che il materiale sintetizzato nel test run 11 abbia, per esempio, una maggiore superficie specifica rispetto a quello del test run 1. La zeolite commerciale 13X ha esibito una risposta pari a $3.38 \frac{(mol CO_2)}{(kg zeo)}$, si è concluso quindi che le zeoliti sintetizzate da CFA offrono un potere adsorbente in linea con quello delle zeoliti commerciali, costituendo un potenziale materiale adsorbente a basso costo. Concludendo, è stato possibile ottenere un prodotto di tipo Na-X cristallino al 67% effettuando un test run con $\frac{NaOH}{CFA} = 1.2$, temperatura e tempo di sintesi pari rispettivamente a 90°C e 7 ore. Il potere adsorbente del materiale zeolitico è sicuramente legato non solo alla cristallinità, ma anche ad altri fattori come ad esempio la superficie specifica tanto che è stato ottenuto un materiale con una minore percentuale cristallina, ma con un maggiore potere adsorbente pari $3.3 \frac{(mol CO_2)}{(kg zeo)}$. Il passo successivo quindi sarà quello di misurare le diverse superfici specifiche dei materiali sintetizzati. Infine, si è riportato come il passaggio di fusione con NaOH sia uno step sintetico essenziale, produce infatti silicati ed alluminosilicati di sodio, solubili in acqua e come, essiccando lo slurry ottenuto in seguito al mixing del fuso con acqua, si ottenga un prodotto amorfo. Le sintesi effettuate hanno permesso di osservare come valori relativamente alti dei parametri di sintesi favoriscano la formazione di sodalite. D'altro canto, valori relativamente bassi dei suddetti parametri non permettono la cristallizzazione del gel amorfo.

15 Progetti di ateneo

15a Studio e caratterizzazione di nuovi elettrodi alternativi per le batterie Li-aria

In letteratura gli elettrodi catodici a base di materiali carboniosi sono molto spesso realizzati attraverso la deposizione di polvere di natura carboniosa su substrati di diversa natura, ma la capacità specifica molto spesso viene calcolata solamente facendo riferimento al materiale depositato su tali substrati. Quindi la capacità specifica reale dell'elettrodo in effetti è sempre minore. Quello che ci proponiamo di verificare è se sia possibile depositare direttamente il materiale carbonioso sul separatore facendo a meno del substrato. In questo caso la capacità specifica misurata sarebbe esattamente quella dell'intero catodo. Lo studio è cominciato con la produzione degli elettrodi attraverso la preparazione di una soluzione contenente il materiale attivo da spruzzare sopra il separatore.

Ho preparato una prima soluzione di alcol isopropilico con acetilene black e carbon black. L'acetilene black contiene teflon con un rapporto di 1:2 con carbone. Ho preso 50 mg di acetilene black che contengono 33.33 mg di C e 16.66 mg di T, ho aggiunto carbon black per avere un rapporto C:T pari a 9:1 quindi $16.66 \times 9 = 150$ mg, $150 - 33.33 = 115$ mg di carbon black. Quindi in totale $50 + 115$ mg = 165 mg di polvere.

La polvere è stata posta in circa 15 ml di isopropanolo e posta in agitazione magnetica a temperatura ambiente per 1 giorno. Prima di essere spruzzata la soluzione è stata sonicata per 10 min. la stesa finale è stata asciugata all'aria e poi posta nel buki sotto vuoto a 90 °C per circa 5 ore. Sono state preparate diverse stese:

- 1) Stesa con carbon black e teflon a nastro che sono stati laminati insieme e sopra questo supporto è stato spruzzata una soluzione di isopropanolo con carbon black ed acetilene black preparata precedentemente: (numero 1) I dati sono riportati in Tabella 19.

Tabella 19 Dati stesa 1

peso [g]	
0.06234	
0.07959	1° spruzzata
0.08535	2° spruzzata
0.08422	Dopo buki

La percentuale di C poroso spruzzato è pari al 27%

Stesa su lana di vetro di C con spruzzatura: (numero 2) I dati sono riportati

- 2) Tabella 20.

Tabella 20 Dati stesa 2

peso [g]	
0.33047	Lana di vetro
0.39794	1° spruzzata
0.42496	2° spruzzata
0.422302	Dopo buki

La percentuale di C poroso spruzzato è pari al 21%

3) Stesa lana di vetro con C in polvere (numero 3)

La soluzione da spruzzare è stata preparata utilizzando una quantità dei prodotti usati nella stesa (1) quattro volte maggiori: 200 mg di acetilene black che contiene 66 mg di teflon (2:1=C:T), 460 mg di carbon black: I dati sono riportati in Tabella 21.

Tabella 21 Dati stesa 3

peso [g]	
0.438	Lana di vetro
0.51695	1° spruzzata
0.86082	Ultima spruzzata

Dopo buki il peso è pressocche lo stesso.

Le quantità percentuali sono le seguenti, riportati in Tabella 22.

Tabella 22 Quantità percentuali dei componenti la stesa 3

peso [g]			
0.438	Lana di vetro		51%
0.042	Teflon totale	10%	5%
0.3805	Carbon totale	90%	44%

Sono stati montati gli elettrodi:49

4) Stesa lana di vetro con C e PTFE: (numero 4)

La soluzione da spruzzare è stata preparata utilizzando una quantità dei prodotti usati nella stesa (1) quattro volte maggiori: 200 mg di acetilene black che contiene 66 mg di teflon (2:1=C:T), 460 mg di carbon black: i dati sono riportati in Tabella 23.

Tabella 23 Dati stesa 4

peso [g]	
0.459	Lana di vetro
0.56188	1° spruzzata
0.6736	Ultima spruzzata

Dopo buki il peso è pressocche lo stesso.

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportati in Tabella 24.

Tabella 24 Quantità percentuali dei componenti la stesa 4

peso [g]			
0.459	Lana di vetro		69%
0.043	Teflon totale	20%	6%
0.1716	Carbon totale	80%	25%

Sono stati montati gli elettrodi: 38, 39

5 Stesa lana di vetro con C: (numero 5)

La soluzione da spruzzare è stata preparata utilizzando una quantità dei prodotti usati nella stesa (1) quattro volte maggiori: 200 mg di acetilene black che contiene 66 mg di teflon (2:1=C:T), 460 mg di carbon black. I dati sono riportati in Tabella 25.

Tabella 25 Dati stesa 5

peso [g]	
0.2648	Lana di vetro
/	1° spruzzata
0.4041	Ultima spruzzata

Dopo buki il peso è pressocche lo stesso.

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportati in Tabella 26.

Tabella 26 Quantità percentuali dei componenti la stesa 5

peso [g]			
0.2648	Lana di vetro		66%
0.01393	Teflon totale	10%	3%
0.1253	Carbon totale	90%	31%

6 Stesa lana di vetro con C: (numero 6)

utilizzando una terza soluzione di alcol isopropilico con acetilene black e carbon black.

Contenente la metà delle quantità utilizzate nella prima soluzione: ho preso 25 mg di acetilene black che contengono 16.66 mg di C e 8.33 mg di T, ho aggiunto carbon black per avere un rapporto C:T pari a 9:1 quindi $16.66 \times 9 = 75$ mg, $75 - 16.66 = 58$ mg di carbon black. Quindi in totale $25 + 58$ mg = 83 mg di polvere. I dati sono riportati in Tabella 27.

Tabella 27 Dati stesa 6

peso [g]	
0.3246	Lana di vetro
/	1° spruzzata
0.3800	Ultima spruzzata

Dopo buki il peso è pressocche lo stesso.

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportate in Tabella 28.

Tabella 28 Quantità percentuali dei componenti la stesa 6

peso [g]			
0.3246	Lana di vetro		85.5%
0.0055	Teflon totale	10%	1.5%
0.05	Carbon totale	90%	13%

Sono stati montati gli elettrodi: 34,35,48

7 Stesa lana di vetro con C +PTFE: (numero 7)

utilizzando una terza soluzione di alcol isopropilico con acetilene black e carbon black.

ho preso 28 mg di acetilene black che contengono 18 mg di C e 10 mg di T, ho aggiunto carbon black: 54 mg e PTFE:8 mg. Quindi in totale =90 mg di polvere. I dati sono riportati in Tabella 29.

Tabella 29 Dati stesa 7

peso [g]		
0.1443	Lana di vetro	
0.15423	3° spruzzata	
0.15853	4° spruzzata	
0.15809	Dopo buki	

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportate in Tabella 30.

Tabella 30 Quantità percentuali dei componenti la stesa 7

peso [g]			
0.1443	Lana di vetro		91.3%
0.002756	Teflon totale	24%	1.7%
0.01102	Carbon totale	76%	7%

8 Stesa lana di vetro con C + Cu+ PTFE: (numero 8)

In questo caso è stato depositato del rame direttamente sulla polvere di carbon black pressando il carbone su reti di acciaio che poi sono state immerse nella soluzione di solfato di rame per eseguire la deposizione galvanostatica: 5 cronoamperometrie di 10 s 500 mA.

Le quantità di materiale sono le seguenti: 50 mg di CB con Cu 23 mg di acetilene black (2:1 con teflon) e 9 mg di PTFE. Questi componenti sono stati posti in isopropanolo e posti in agitazione magnetica per una decina di giorni. I dati sono riportati in Tabella 31.

Tabella 31 Dati stesa 8

peso [g]		
0.17592	Lana di vetro	
0.18509	2-3° spruzzata	
0.19982	Ultima spruzzata	
0.19910	Dopo buki	

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportate in Tabella 32

Tabella 32 Quantità percentuali dei componenti la stesa 8

peso [g]			
0.17592	Lana di vetro		88%
0.004636	Teflon totale	20%	2.5%
0.018540	Carbon totale	80%	9.5%

9 Stesa lana di vetro con C +PTFE: (numero 10)

utilizzando la soluzione di alcol isopropilico con acetilene black e carbon black usata per la stesa 3. I dati sono riportati in Tabella 33.

Tabella 33 Dati stesa 9

peso [g]	
0.17633	Lana di vetro
0.22253	1° spruzzata
0.22200	Dopo buki

Le quantità percentuali sono le seguenti e riportate in Tabella 34.

Tabella 34 Quantità percentuali dei componenti la stesa 9

peso [g]			
0.17633	Lana di vetro		79.6%
0.009134	Teflon totale	10%	4%
0.03653	Carbon totale	90%	16.4%

In Figura 73 è stato riportato l'andamento dello spessore dello strato depositato (C+T) in funzione della percentuale in peso dello stesso strato. Come si può osservare e come ci si poteva aspettare, c'è una buona correlazione.

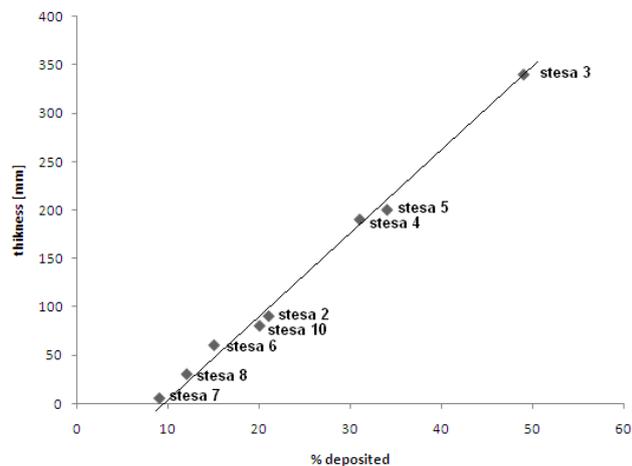


Figura 73– Andamento dello spessore del deposito in funzione della sua % in peso

Sono state prodotte successivamente anche le seguenti stese ancora da caratterizzare.

10 Stesa lana di vetro con C + PTFE: (numero 11)

utilizzando la soluzione di alcol isopropilico con acetilene black e carbon black usata per la stesa 4. È stata fatta con una sola spruzzata di cui i dettagli in tabella 18

Tabella 35 Quantità di C+PTFE depositate sul supporto partendo dalla soluzione utilizzata per la stesa 4

peso [g]	
0,13387	Lana di vetro
0,15166	1° spruzzata

Ottenendo un 11.7% di deposito totale (C+PTFE)

Successivamente viene spruzzata la soluzione utilizzata per la stesa 3 fino ad una quantità totale finale di C pari al 19.1% e di PTFE pari a 3.2% Le quantità percentuali sono riportate in tabella 19:

Tabella 36 Quantità di C+PTFE depositate sul supporto partendo dalla soluzione utilizzata per la stesa 3

peso %		
Lana di vetro		77,7%
Teflon totale	14,4%	3,2%
Carbon totale	85,6%	19,1%

11 Stesa C + PTFE laminati + spruzzata: (numero 12)

È stata preparata una stesa diversa dalle precedenti partendo da Carbon Black (CB) (0.1344 g) e teflon a nastro (0.0381 g) pestati insieme nel mortaio ottenendo 0.10366 g di stesa (un po di CB si è perso => 0.06556g di CB). Il tutto poi è stato laminato ottenendo 0.09378 g di stesa come riportato in tabella 20:

Tabella 37 Quantità di CB e Teflon a nastro laminati insieme

dopo laminazione 0,09378 g		
Teflon	0,0344 g	37%
Carbon Black	0,05931 g	63%

Successivamente è stata spruzzata sopra la soluzione utilizzata per la stesa 4 (isopr.+CB+PTFE+AB:teflon = 2:1) i cui dettagli in tabella 21

Tabella 38 Quantità di C+PTFE depositate sul supporto partendo dalla soluzione utilizzata per la stesa 4

peso [g]	
0,09381	1° spruzzata
0,009851	2° spruzzata
0,10800	3° spruzzata

Poi è stata spruzzata la soluzione utilizzata per ottenere la stesa 3 come riportato in tabella 22

Tabella 39 Quantità di C+PTFE depositate sul supporto partendo dalla soluzione utilizzata per la stesa 3

peso [g]	
0,109	4-5° spruzzata
0,11329	Ultima spruzzata

In tabella 23 si calcola la quantità di C depositata nei diversi step:

Tabella 40 Quantità di C depositata nei diversi step

Dopo laminazione	0,05931 g		
Dopo 3° spruzzata	0,01135 g		
Dopo ultima spruzzata	0,004761 g	Totale spruzzate 0.016111 g	14.2%
totale	0,075421 g		66.5%

In tabella 24 si calcola la quantità di PTFE depositata nei diversi step:

Tabella 41 Quantità di PTFE depositata nei diversi step

Dopo laminazione	0,0344 g		
Dopo 3° spruzzata	0,002838 g		
Dopo ultima spruzzata	0,000529 g	Totale spruzzate 0,003367 g	3%
totale	0,037767g		33,4%

12 Stesa C + PTFE laminati + spruzzata: (numero 13)

È stata preparata una stesa partendo da Carbon Black (0.05875 g) e teflon a nastro (0.00.05775 g) pestati insieme nel mortaio ottenendo (50/50) una stesa supporto. metto 150 mg di CB e 150 mg di PTFE insieme in un matraccio con isopropanolo e posti in agitazione. Sono stati presi 0.07884 grammi di stesa (supporto), poi è stata spruzzata sopra la soluzione posta in agitazione. I dettagli sono riportati in tabella 25

Tabella 42 Preparazione della stesa 13

peso [g]	0,07884	% depositata
1° spruzzata	0,08345	5,5
2° spruzzata	0,08550	7,7
3° spruzzata	0,09250	14,7
4° spruzzata	0,09345	15,6
5° spruzzata	0,09870	20,1
6° spruzzata	0,1001	21,2

Caratterizzazione

Per quanto riguarda la caratterizzazione morfologica, per il momento essa è stata eseguita solamente per le stese n° 1,2, 3 e 4. La prima stesa è stata preparata spruzzando una soluzione di isopropanolo con carbon black ed acetilene black preparata precedentemente su di un nastro di carbon black e

teflon (usato per l'idraulica) che sono stati laminati insieme. Di seguito in Figura 74 le immagini SEM mostrano la morfologia abbastanza uniforme e risultano esserci macro e micro porosità.

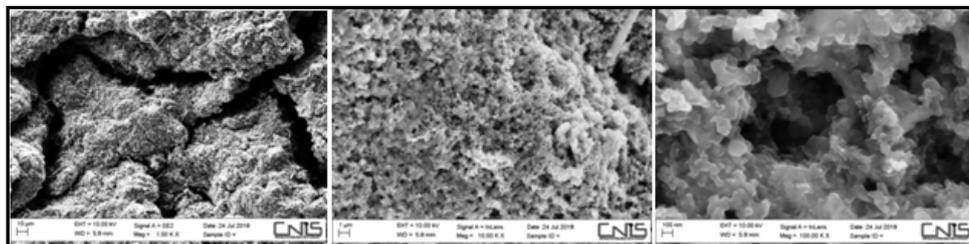


Figura 74 Immagini SEM della stesa numero 1.

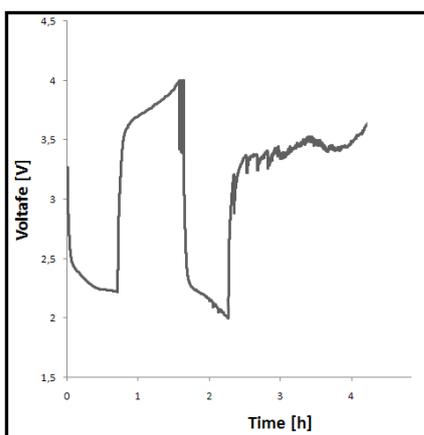


Figura 75 Curva di carica-scarica dell'elettrodo 11 ottenuto dalla stesa 1.

È stata montata una cella con l' elettrodo 11 (preso dalla stesa numero 1), del peso totale di 8.3 mg ed con un carico di carbonio di 2.3 mg. È stata imposta una corrente pari 0.33 mA, ottenendo però una capacità abbastanza bassa e pari a circa 110 mAh/g_c. E' stato praticamente ottenuto solamente un ciclo riportato in Figura 75.

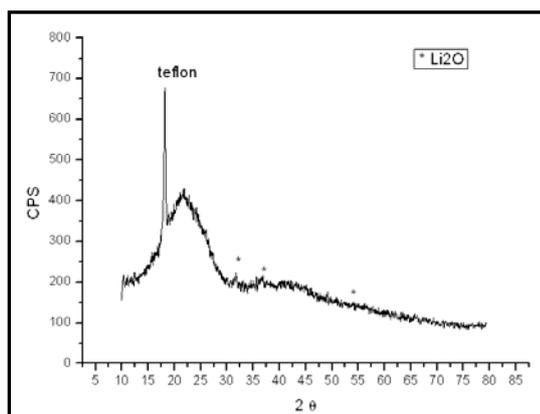


Figura 76- XRD dell'elettrodo 11

Dagli XRD in Figura 76, si può notare che si è formato Li_2O come prodotto della scarica. Il picco più intenso a bassi angoli è relativo al legante utilizzato, mentre il picco che si estende da 2θ pari a circa 15 fino a circa 30 è relativo alla fase amorfa carboniosa.

Successivamente è stata prodotta una stesa (numero 2) direttamente su lana di vetro costituita esclusivamente da carbone ed una bassa % di teflon. Di seguito si può osservare in Figura 77 come la morfologia risulti essere molto porosa.

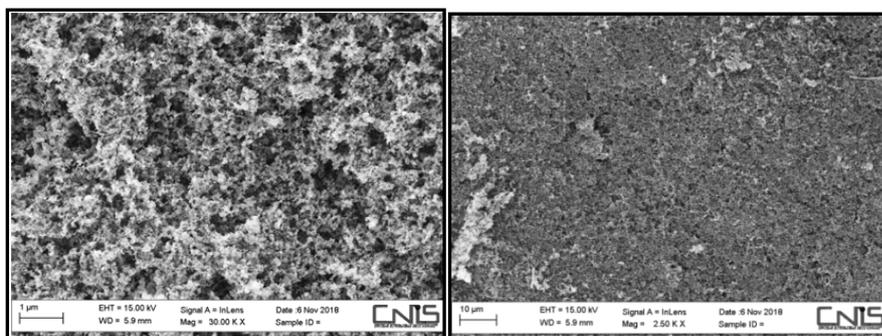


Figura 77 Immagini SEM della stesa numero 2.

Dalla Figura 78 si può vedere come il comportamento elettrochimico è risultato migliore, ottenendo una capacità di circa 500 mAh/g anche per più di 10 cicli.

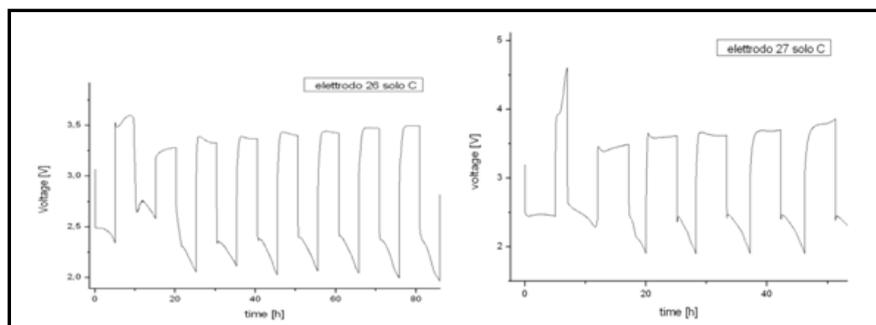


Figura 78 Cicli di carica e scarica di elettrodi ottenuti dalla stesa 2

Dopo un primo ciclo di scarica-carica, il comportamento sembra cambiare verso una diminuzione del potenziale di scarica sotto i 2.5 V ed anche verso una diminuzione del potenziale di carica che però tende a risalire. Successivamente nella stesa numero 3 è stata aumentata la quantità di deposito (circa 50%), ma la morfologia è rimasta molto simile. Le particelle hanno dimensioni nanometriche e la struttura è porosa, come si può osservare in Figura 79.

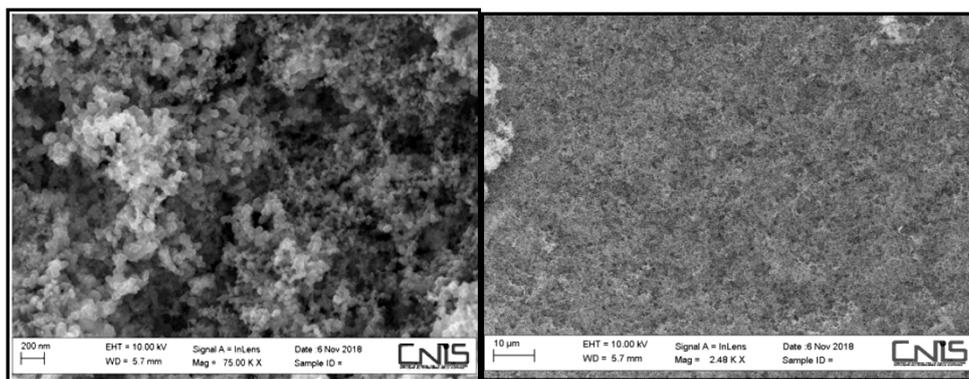


Figura 79 Immagini SEM della stesa numero 3.

Elettrochimicamente il comportamento però è peggiore come si evince dalla Figura 80. Nonostante si siano ottenuti più di 15 cicli la capacità specifica è risultata essere molto minore. E' probabile che non tutto il materiale sia utile alla ciclazione ma solamente quello più superficiale per cui la capacità per unità di peso diminuisce.

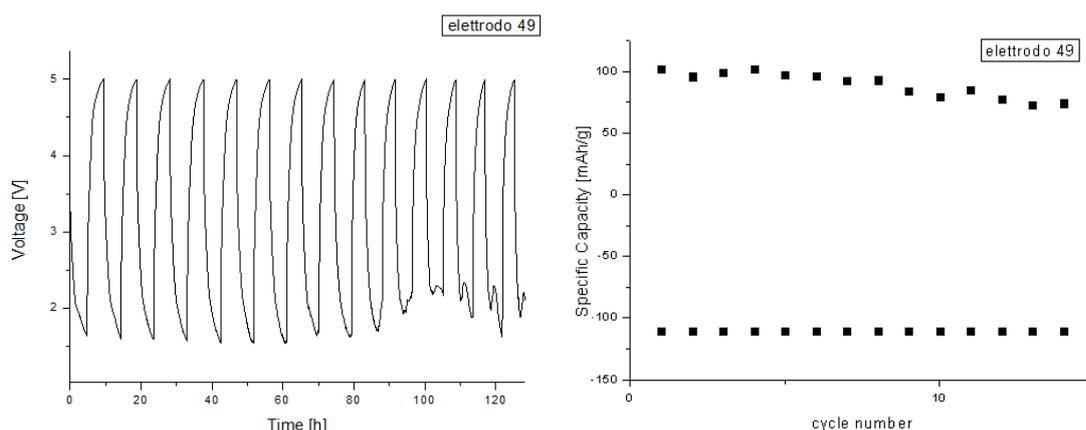


Figura 80 Cicli di carica e scarica e capacità dell'elettrodo 49 ottenuto dalla stesa 3

Nella stesa numero 4 la % del deposito è più bassa (circa 30%) ed è presente una maggiore quantità di teflon, ma la morfologia è sempre la stessa come si osserva in Figura 81. In questo caso la capacità è stata buona e pari a circa 600-700 mAh/g. In un caso, la capacità dopo alcuni cicli è crollata a causa della mancanza di elettrolita che probabilmente è evaporato, ma è tornata agli stessi valori dopo che è stato rimesso l'elettrolita. Il comportamento elettrochimico è stato riportato in Figura 82, Figura 83 e Figura 84.

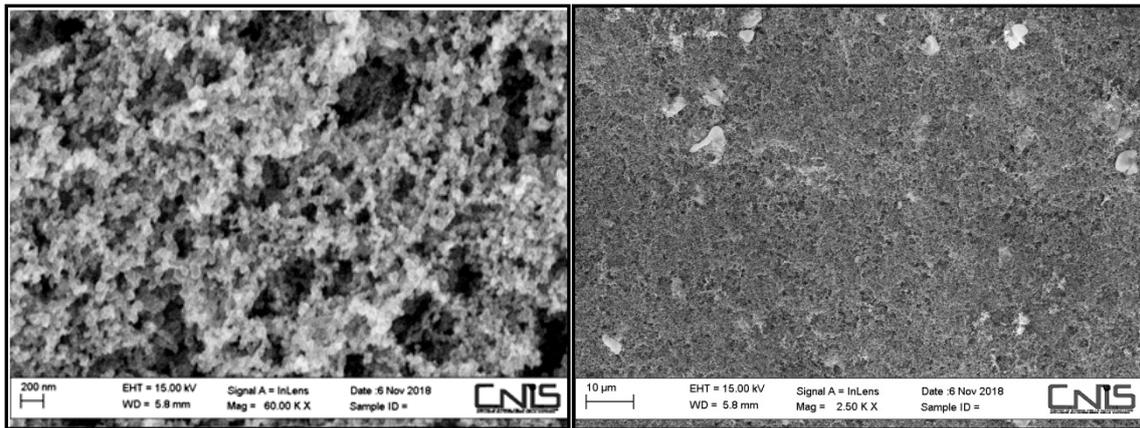


Figura 81 Immagini SEM della stesa numero 4.

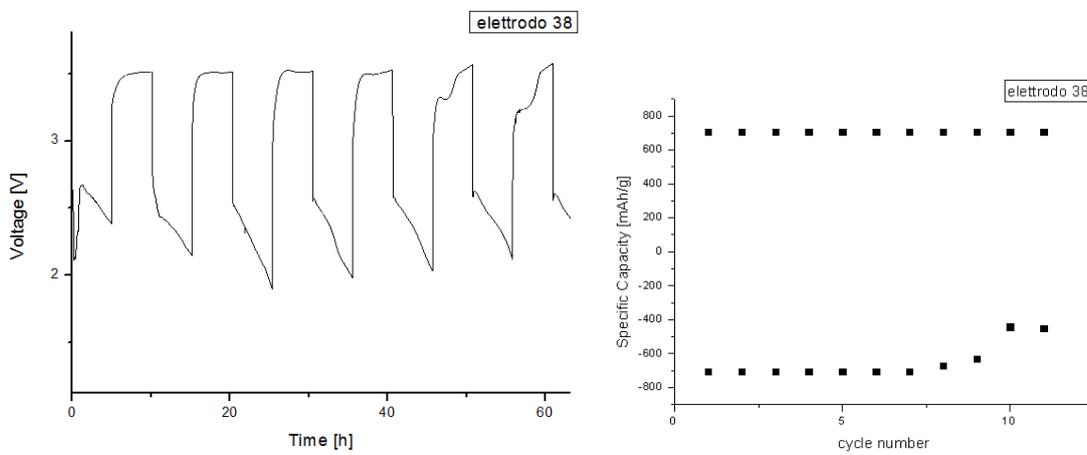


Figura 82 Cicli di carica e scarica e capacità dell'elettrodo 38 ottenuto dalla stesa 4

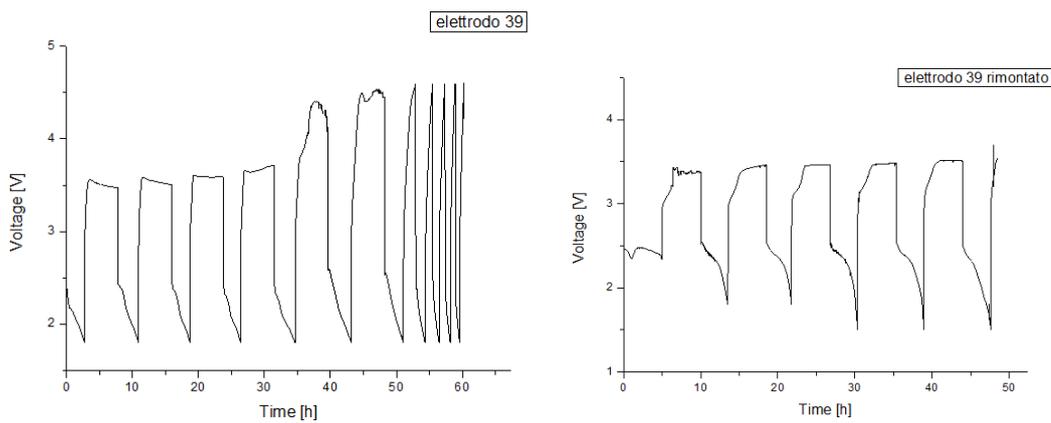


Figura 83 Cicli di carica e scarica dell'elettrodo 39 ottenuto dalla stesa 4

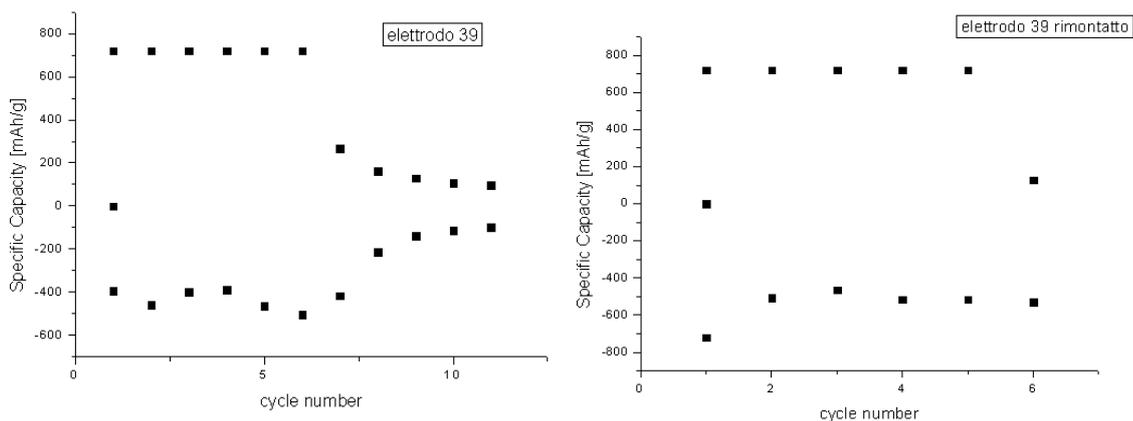


Figura 84 Capacità dell'elettrodo 39 ottenuto dalla stesa 4

Per lo studio dei materiali catodici a base di carbonio per le batterie litio-aria è stato necessario partire con lo studio del comportamento del carbonio tal quale per arrivare ad ottimizzare sia una procedura di preparazione degli elettrodi, sia una configurazione di cella e di ambiente di lavoro. Per quanto riguarda l'ultimo aspetto le celle sono state testate in un dry box opportunamente condizionato arrivando ad ottenere un'atmosfera di aria secca con una umidità relativa intorno allo 0.5%. Tali celle infatti se in un'atmosfera non condizionata dimostrano una vita brevissima in dry box riescono a ciclare dando anche fino a 1000 mAh/g in alcune prove effettuate.

Per quanto riguarda la tipologia di celle, sono state utilizzate quelle prismatiche prevedendo di sostituirle con quelle a forma di T quando si utilizzerà ossigeno al posto dell'aria. Si è potuto verificare comunque che tali celle prismatiche presentano lo svantaggio che l'elettrolita eventualmente in eccesso presente nella cella ha l'effetto di dissolvere la polvere catodica depositata sul supporto di lana di vetro. Si è notato infatti che nel tempo l'anodo di litio si annerisce presumibilmente per la presenza del carbonio dissolto e la batteria cessa di ciclare. Quando viene sostituito l'anodo con uno nuovo la batteria riprende a ciclare.

Quindi da un lato è stato aumentato il numero di dischetti di lana di vetro utilizzati come separatore per ritardare tale fenomeno e dall'altro è stato provato un altro supporto costituito da teflon a nastro e carbon black (CB) laminati insieme per poi spruzzare sopra la soluzione di carbon black e PTFE in isopropanolo come di seguito descritto prevedendo anche una pressatura a caldo della stesa ottenuta sperando di limitare la dissoluzione del materiale carbonioso.

Tra i supporti precedentemente provati è stato appurato che la stesa 2 e la 4 con il 20 e 25 % di C depositato sono quelle che si sono comportate meglio. Il deposito non è così poco da limitare il contatto elettrico tra le particelle depositate, ma non è allo stesso tempo tanto spesso da limitare la

diffusione dell'elettrolita e dell'ossigeno. È stata quindi preparata quindi anche un'altra stesa con un contenuto di C simile per la ripetibilità dei risultati.

Con tali stese sono stati preparati in particolare gli elettrodi numero: 65,67,68,69,79,81,82 e 83 di cui si riportano di seguito le prove di carica e scarica. Di seguito viene mostrata una tabella riepilogativa (tabella 26) dove sono inserite tutte le prove più significative. Vengono riportati gli elettrodi montati nelle celle elettrochimiche, la corrente e i tempi di scarica e di carica, le relative capacità, i pesi degli elettrodi e la % di C presente nel deposito sopra il supporto.

Tabella 43 Dettagli relativi alle prove più significative

elettrodo	Corrente scarica [mA]	Corrente carica [mA]	Scarica [h]	Carica [h]	[mAh/g]	[mAh/g]	Peso elettrodo [g]	% C
26	-0,09	0,09	5	5	-540	540	0,00430	19,5
27	-0,09	0,09	5	5	-540	540	0,00430	19,5
28	-0,09	0,09	5	5	-500	500	0,00463	19,5
29	-0,09	0,09	5	5	-515	515	0,00448	19,5
30	-0,1	0,1	5	5	-500	500	0,00511	19,5
31	-0,1	0,1	5	5	-530	530	0,00483	19,5
38	-0,15	0,15	5	5	-680	680	0,00444	25
39	-0,17	0,17	5	5	-690	690	0,00492	25
65	-0,14	0,14	5	5	-514	514	0,00545	25
67	-0,09	0,09	5	5	-541	541	0,00438	19
68	-0,14	0,14	5	5	500	500	0,00497	25
69	-0,07	0,07	5	5	-520	520	0,00483	14 nel dep/tot 66,6 sul tot
79	-0,1	0,1	12	12	-800	800	0,00502	25
81	-0,05	0,05	5	5	-1020	1020	0,00246	10 nel dep/tot 50 sul tot
82	-0,06	0,06	5	5	-1100	1100	0,00272	10 nel dep/tot 50 sul tot
83	-0,07	0,07	5	5	-1100	1100	0,00323	10 nel dep/tot 50 sul tot

Gli elettrodi sono stati montati su celle prismatiche e testate in aria secca all'interno di un dry box. Gli elettrodi hanno una forma circolare con un diametro di 0,9 cm e la superficie dell'elettrodo è sempre circa $0,6 \text{ cm}^2$

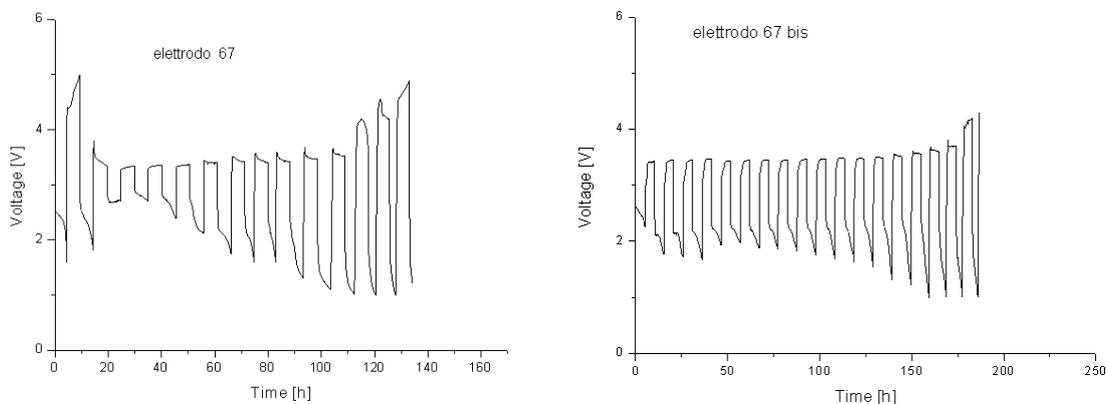


Figura 85 elettrodo 67

Per la cella 67 in Figura 85, il potenziale di carica e scarica dapprima diminuiscono e successivamente cominciano ad aumentare. Il potenziale di scarica aumenta più intensamente mentre quello di carica comincia ad aumentare molto dall'ottavo ciclo circa. Per la cella 65 in Figura 86, con il procedere dei cicli si nota un aumento della sovratensione di scarica mentre il potenziale di carica rimane pressochè inalterato. Si è notato comunque che il catodo ricomincia a ciclare qualora l'anodo venga rimosso e sostituito. L'anodo si ricopre forse di materiale carbonioso proveniente dal catodo a causa della dissoluzione di parte della polvere depositata ad opera dell'elettrolita. Appare infatti nero. C'è anche la possibilità che ciò sia dovuto alla formazione di nitruri di litio ad opera dell'azoto dell'aria. Sia l'elettrodo 65 sia il 67 sono stati montati due volte ed hanno prodotto complessivamente 30-35 cicli lavorando circa 340 ore.

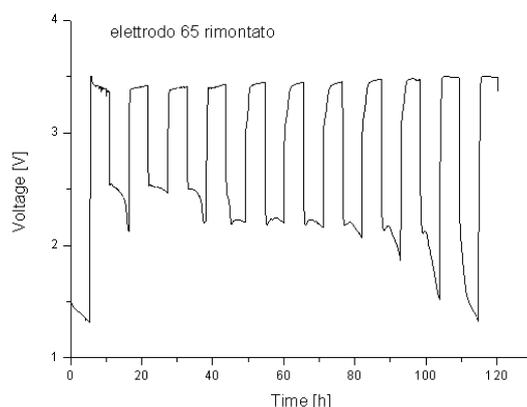


Figura 86 elettrodo 65 rimontato

Gli elettrodi 68 e 79 in Figura 87 e Figura 88, provenienti dalla stessa stesa 4 hanno lavorato circa 200 e 150 ore circa con una capacità di 500 e 800 mAh/g rispettivamente. Anche in questo caso c'è nel tempo un aumento delle sovratensioni di carica e scarica.

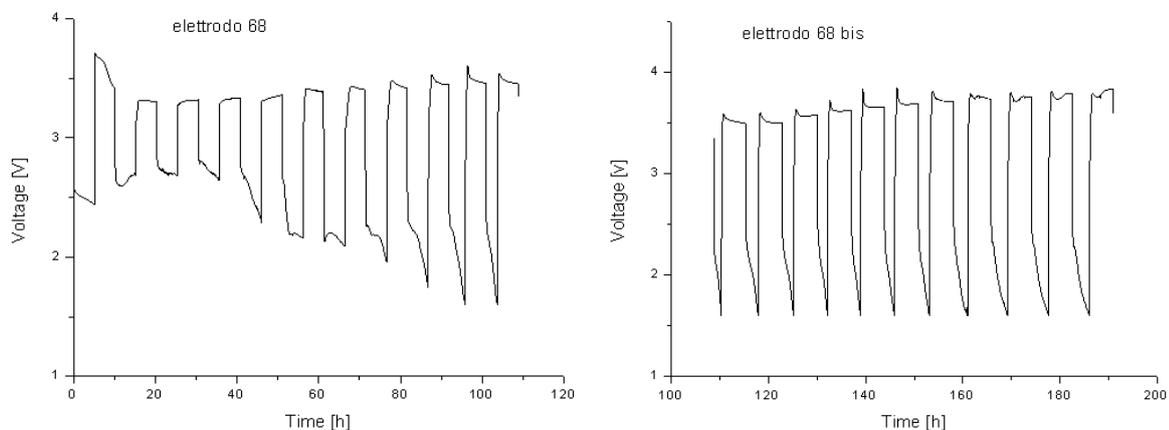


Figura 87 elettrodo 68

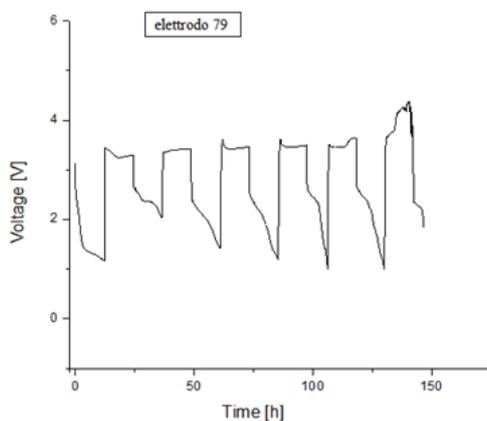


Figura 88 elettrodo 79

Si è cercato quindi di produrre elettrodi che limitassero tale dissoluzione e che trattenessero il materiale carbonioso. È stata preparata quindi una stesa a base di C e teflon laminati insieme su cui è stato depositato C e PTFE in polvere. Poi la stesa ottenuta è stata pressata a caldo. Si è notato però montando gli elettrodi 69, 81, 82 ed 83 rispettivamente in Figura 89, Figura 90 e Figura 91, che c'è solamente un lieve miglioramento: il potenziale di scarica rimane sopra i 2 V un po' più di tempo, ma anche in questi casi l'anodo si ricopre di uno strato nero, impedendo di fatto alla cella di continuare a lavorare. L'intenzione futura è quella di lavorare solamente con ossigeno per dirimere la questione della formazione dei nitruri di litio sull'anodo e di lavorare con celle a "T" dove l'elettrolita eventualmente responsabile della dissoluzione di una parte del materiale catodico non abbia la possibilità di sommergere l'anodo come accade nelle celle prismatiche, potendo così verificare se tale fenomeno sia più limitato.

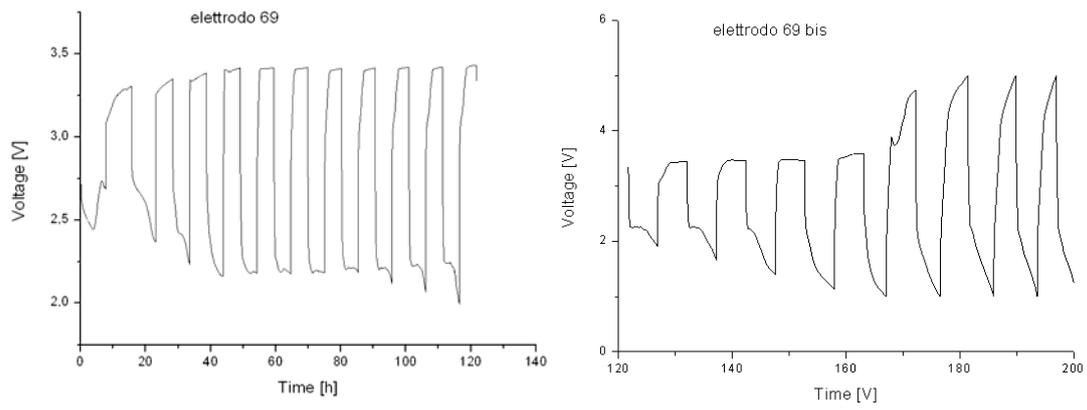


Figura 89 elettrodo 69

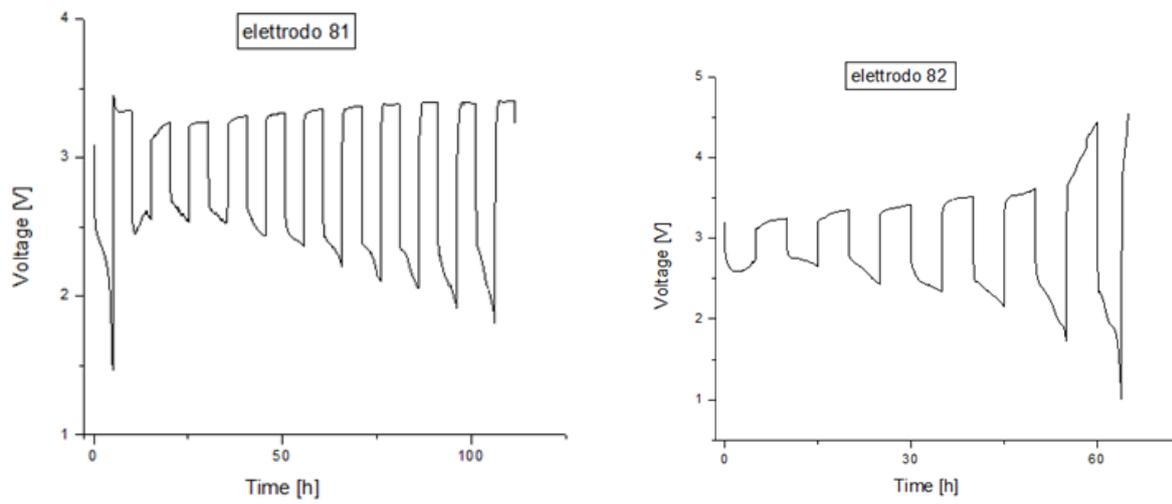


Figura 90 elettrodo 81 ed 82

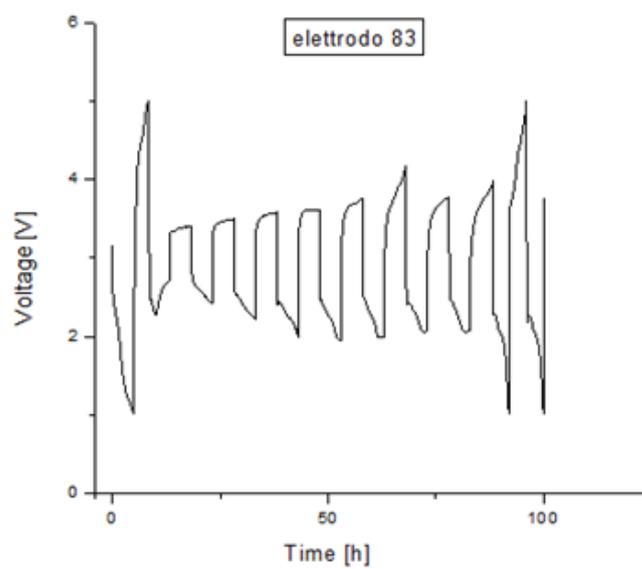


Figura 91 elettrodo 83

Inoltre si sta collaborando con il CNR per produrre polvere di materiale carbonioso opportunamente funzionalizzata con catalizzatori metallici come nichel e cobalto, per cercare di diminuire le sovratensioni catodiche, nonché di utilizzare anche perovskiti sintetizzate dal CNR come materiale catodico per tali tipi di celle.

Elettro-Deposizione

Per verificare le possibilità di ottenere miglioramenti dalla presenza di metalli catalizzatori presenti nella stesa, sono state eseguite sulla stesa stessa delle elettrodeposizioni in particolare di platino e rame. Si intendono provare anche nichel e cobalto. In particolare le deposizioni sono state effettuate utilizzando la stesa 2. È stata effettuata una deposizione di platino utilizzando una soluzione acquosa 1M di acido solforico e 0.05 M di acido esacloroplatinico. La elettrodeposizione è avvenuta attraverso una galvanostatica imponendo una corrente di 0.5 A per 10 s per cinque volte e intervallando una galvanostatica dalla precedente con 20 secondi. Sono stati montati successivamente due elettrodi il 28 ed il 29 del peso rispettivamente di 0.00463 e 0.00448 grammi impostando anche in questo caso una corrente con la quale ottenere 500 mAh/g in 5 ore. Di seguito in Figura 92 la morfologia del deposito di platino.

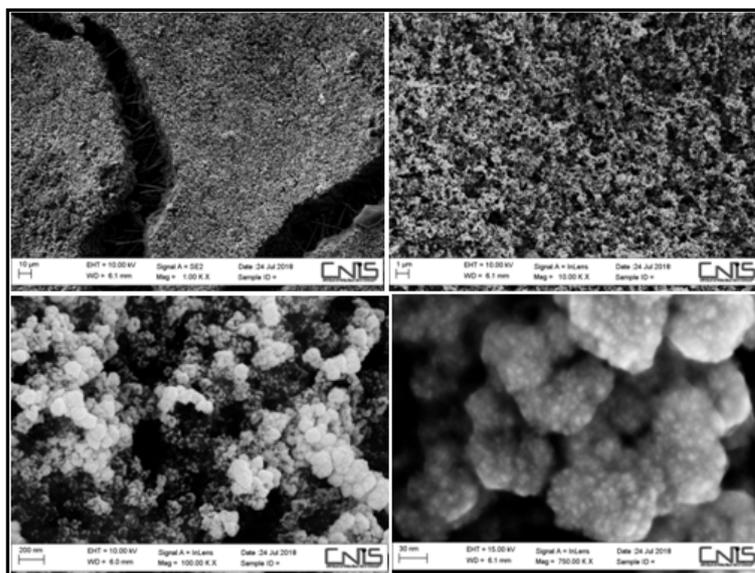


Figura 92 Deposito di platino sulla stesa numero 2

La morfologia si presenta molto omogenea e porosa. Le particelle di carbonio e quelle di platino, depositate su di esse, hanno entrambi dimensioni nanometriche. Come si può osservare in Figura 93 entrambe le celle, montate con elettrodi su cui è stato depositato il platino, presentano un potenziale di scarica più elevato, che però nel giro di un paio cicli scende agli stessi valori del potenziale di scarica presentato dagli elettrodi senza platino. Anche il numero di cicli è più o meno lo stesso, per

cui la presenza del platino non sembra apportare sostanziali benefici. Comunque in tutti i casi le celle sono state in grado di fornire una capacità pari a circa 500 mAh/g in 5 ore, con una corrente di 0,1 mA come si può vedere in Figura 94.

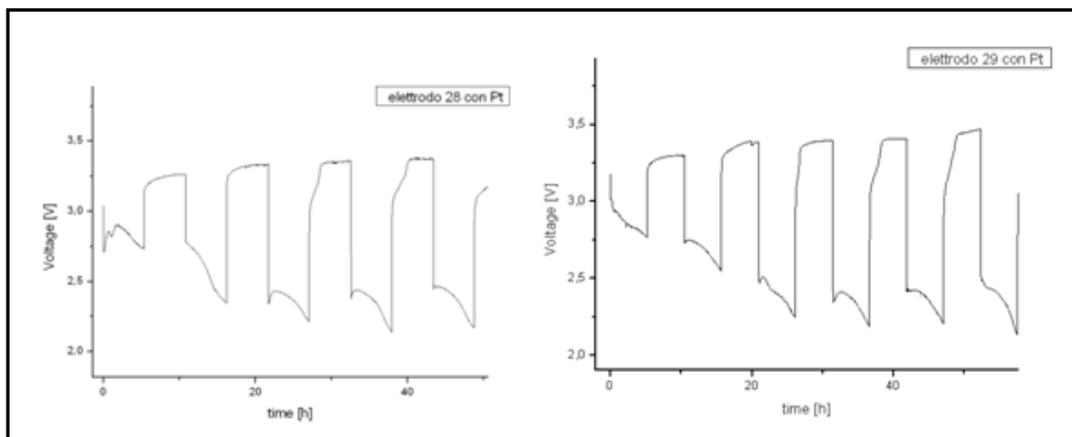


Figura 93 Cicli di carica e scarica di elettrodi ottenuti dalla stesa 2 con Pt

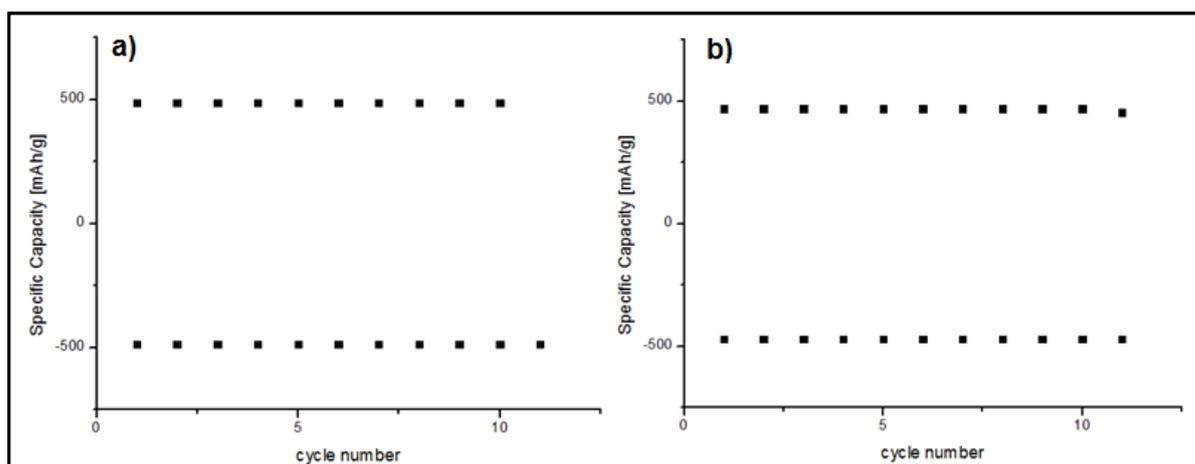


Figura 94 Capacità di carica e scarica di elettrodi ottenuti dalla stesa 2 con Pt

Anche la deposizione di rame è avvenuta attraverso una galvanostatica imponendo una corrente di 0.5 A per 10 s per cinque volte e intervallando una galvanostatica dalla precedente con 20 secondi. È stata utilizzata una soluzione acquosa di acido solforico 1 M e di solfato di rame pentaidrato 0.1 M. la stesa è stata pesata prima e dopo la deposizione. I dati sono riportati in Tabella 44.

Tabella 44 Pesi prima e dopo la elettrodeposizione di Cu

peso [g]	
0.0268	Stesa prima
0.03031	Stesa dopo
0.02971	Stesa dopo buki

Sono stati montati due elettrodi il 30 ed 31 del peso rispettivamente di 0.00511 g e 0.00483g è stata impostata una corrente in modo tale da ottenere una capacità di 500 mAh/g in 5 ore. Anche per quanto riguarda il rame vale stessa cosa. Dal punto di vista elettrochimico, dalla Figura 95 , si osserva, anche in questo caso, che il potenziale di scarica è più elevato solamente per i primi due cicli dopodichè si attesta agli stessi valori presentati dagli elettrodi di solo carbonio. La stessa cosa vale per il potenziale di carica che è più basso solamente per i primi cicli. Comunque, come si osserva in Figura 96, le celle sono state in grado di fornire una capacità pari a circa 500 mAh/g in 5 ore, con una corrente di 0,1 mA.

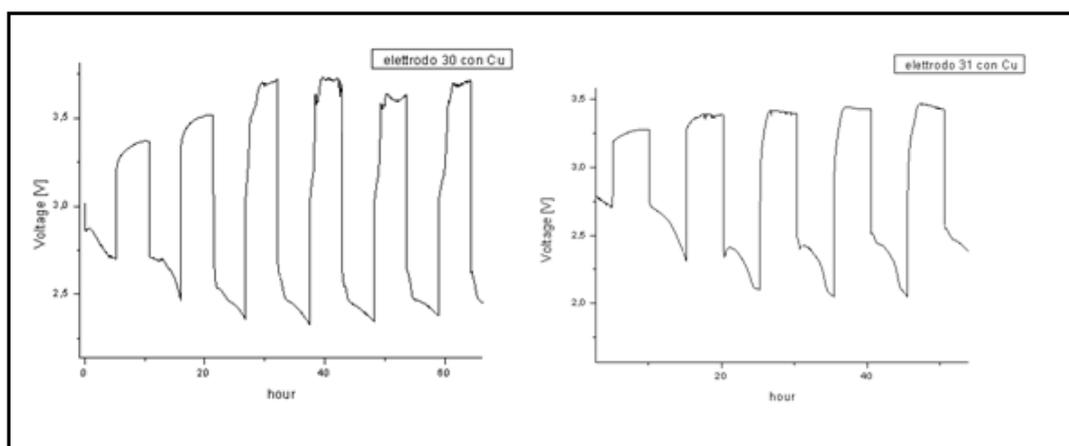


Figura 95 Cicli di carica e scarica di elettrodi ottenuti dalla stesa 2 con Cu

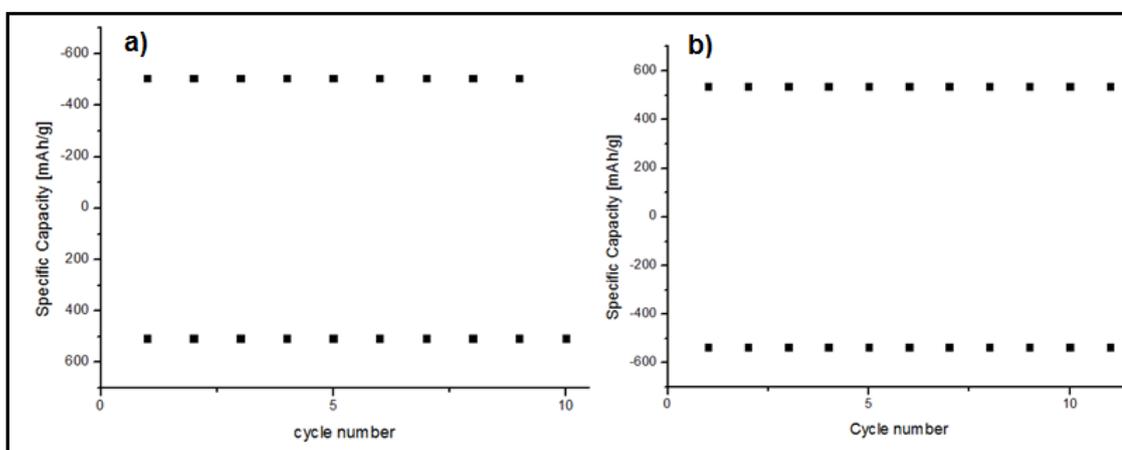


Figura 96 Capacità di carica e scarica di elettrodi ottenuti dalla stesa 2 con Cu

In Figura 97 viene mostrata la morfologia del materiale carbonioso, con qualche particella di rame sopra depositata; la situazione è molto simile a quelle già illustrate e descritte precedentemente, in più in Figura 97b) viene mostrata l'analisi EDX, con la quale si mette in evidenza la distribuzione del rame presente sulla superficie delle particelle di carbonio, che sono di dimensioni nanometriche.

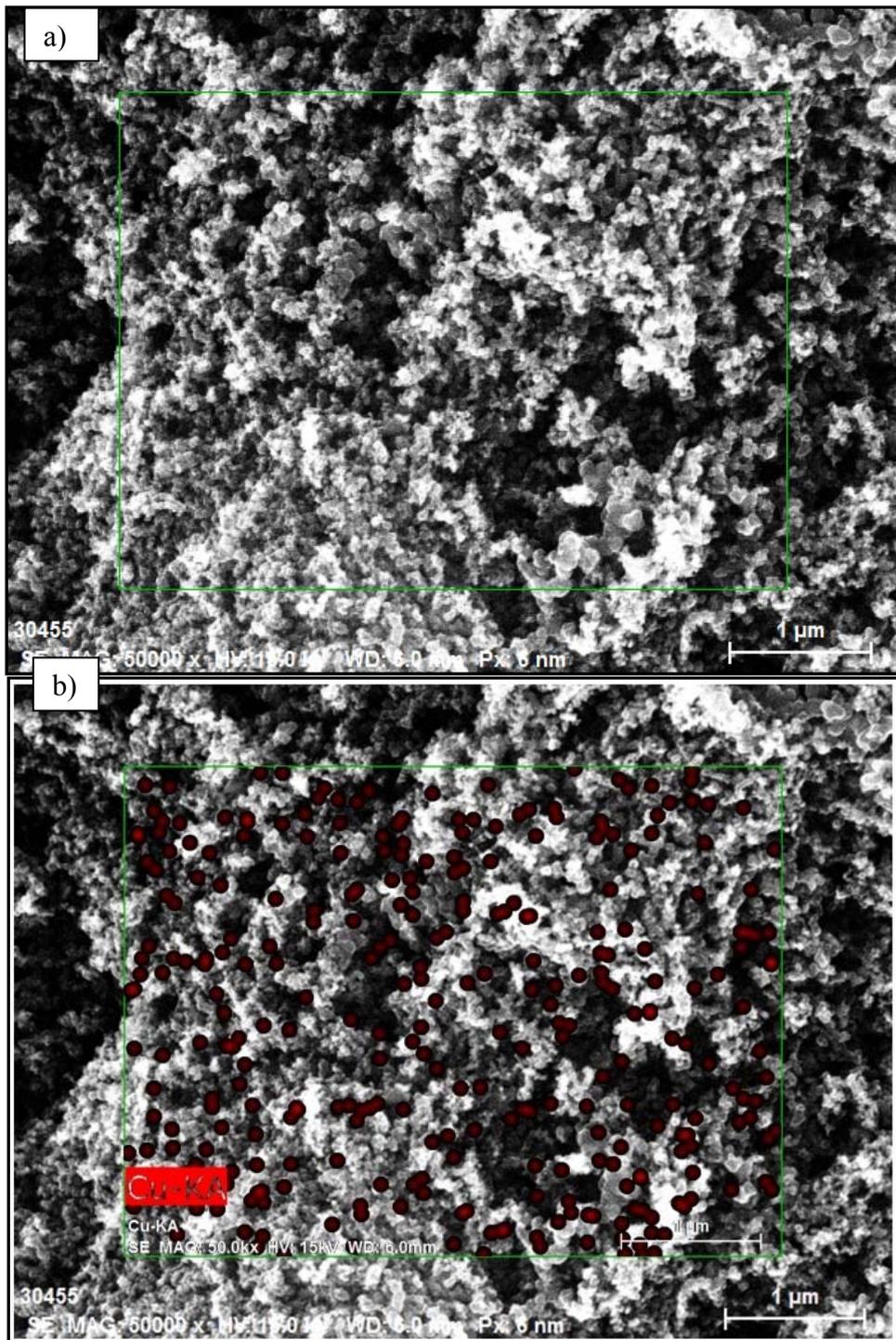


Figura 97 Deposito di rame sulla stesa numero 2

15b Caratterizzazione ed ottimizzazione del processo di recupero dell'indio attraverso elettrolisi in bagni di solfato

Descrizione dei risultati ottenuti da tale lavoro in collaborazione con il Dipartimento D.I.C.M.A., Sapienza Università di Roma, in relazione anche con il progetto di Ateneo 2018 sullo stesso tema.

L'obiettivo del lavoro è focalizzato sullo sviluppo e l'ottimizzazione del processo di recupero elettrochimico dell'indio, considerato oggi come materiale strategico. In particolare, è stata valutata la possibilità di utilizzare bagni elettrolitici a base di solfati anziché cloruri. Oggigiorno, i cloruri sono ampiamente utilizzati perché generalmente hanno una maggiore efficienza, tuttavia causano anche seri problemi di corrosione, salute per l'uomo e quindi implicano anche costi più elevati. L'uso di solfati non presenta gli stessi problemi, quindi l'ottimizzazione del processo di elettrodeposizione può rappresentare un innegabile miglioramento del recupero elettrochimico dell'indio. A tale scopo, sono stati valutati gli effetti della temperatura, della densità di corrente e del pH sulla qualità del deposito, il consumo di energia e la resa attuale. La soluzione di partenza proviene dal processo di estrazione dell'indio dalla soluzione di lisciviazione utilizzando solvente organico e il suo successivo processo di stripping con acqua. Pertanto, ha un grado di purezza che può superare il 99%. Queste soluzioni elettrolitiche sono state poi opportunamente modificate con additivi organici, sali minerali e agenti complessanti per ottimizzare il recupero di indio.

È stato ottenuto un rendimento superiore al 70% e un consumo energetico specifico pari a 2,9 kWh / kg, operando con un pH pari a 2,4 a 40 ° C e utilizzando una densità di corrente di 25 A / m², con soluzioni elettrolitiche contenenti 60 g / l di In³⁺, 30 g / l di Na₂SO₄, 20 g / l di Al₂(SO₄)₃ e 5 g / l di H₃BO₃.

L'indagine è stata portata avanti modificando diversi parametri operativi e valutandone l'effetto sull'efficienza del processo ma al contempo è stato studiato l'effetto dell'aggiunta di alcuni additivi capaci di migliorare la qualità del deposito e diminuire il consumo specifico di energia. Le diverse prove sono state portate avanti in parallelo ed una volta trovati i valori ottimizzati dei parametri di processo essi sono stati utilizzati nelle prove finali per verificarne l'effetto cumulativo sull'efficienza di corrente e sul consumo specifico di energia. Le varie prove sono state effettuate in una cella elettrolitica in polimetilmetacrilato (Plexiglass). Sono stati utilizzati elettrodi con una superficie geometrica pari a 3.5 cm² ed in particolare una lega Pb-0.7Ag come anodo ed acciaio AISI 316L come catodo. Gli elettrodi sono stati disposti nella cella elettrolitica ad una distanza di 3 cm l'uno dall'altro. Le facce che volgono alle pareti della cella sono state isolate elettricamente con una resina epossidica. La superficie del catodo è stata opportunamente levigata per garantire l'aderenza del deposito senza però complicare eccessivamente la fase di distacco. La corrente è stata fornita da un generatore di corrente modello Amel Instruments 2053. L'analisi morfologica dei

campioni è stata effettuata con un microscopio a scansione elettronica SEM Hitachi S2500, mentre per l'analisi strutturale è stato usato il diffrattometro PHILIPS PW 1830 con una sorgente $\text{CuK}\alpha$ con $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Nel nostro caso la soluzione è stata prodotta sinteticamente, disciogliendo solfato di indio al 99.99% all'interno di un becker contenente acqua distillata. Per portare il pH in condizioni di acidità è stato utilizzato acido borico, anche in virtù del suo potere tamponante. Prima dell'inizio di ogni prova gli elettrodi sono stati puliti con carta abrasiva a grana sottile (2400), quindi è stato misurato il pH della soluzione e una volta scelte le condizioni operative è stata avviata la prova. Le prove sono durate complessivamente ciascuna circa 24 ore. A fine prova il deposito catodico è stato sciacquato con acqua distillata e infine asciugato con acetone. Il deposito è stato poi distaccato utilizzando lamette sufficientemente sottili e pesato.

Sperimentazione

determinazione dei potenziali effettivi di riduzione

In primo luogo si è proceduto alla determinazione sperimentale degli effettivi potenziali di riduzione dell'indio e dell'idrogeno su indio in soluzione, questo allo scopo di massimizzare la riduzione dell'indio ed evitare così il consumo di corrente dovuto allo sviluppo di idrogeno. I potenziali di riduzione effettivi di indio e idrogeno su indio sono stati determinati sperimentalmente attraverso una voltammetria ciclica, a 5 mV/sec . È stata utilizzata una cella a 3 elettrodi: l'elettrodo di lavoro in acciaio AISI316L, il counter in Pb-0.7Ag, mentre è stato utilizzato l'elettrodo di calomelano saturo come elettrodo di riferimento. La composizione della soluzione elettrolitica è riportata in Tabella 45.

Tabella 45 Composizione della soluzione elettrolitica utilizzata nella voltammetria ciclica

Specie	Concentrazione [g/l]
In^{3+}	50
Na_2SO_4	10
H_3BO_3	20

La Figura 98 mostra la voltammetria ciclica utilizzando diverse velocità di scansione. I diagrammi sono stati eseguiti partendo dall'OCV (Open Circuit Voltage) verso potenziali negativi ($-1,8 \text{ V vs SCE}$) e proseguendo poi nella direzione opposta verso un potenziale più positivo fino a $1,0 \text{ V}$, per terminare il test al valore potenziale iniziale di OCV. Utilizzando la velocità di scansione 5 mV s^{-1} , è evidente che la riduzione dell'indio inizia a circa $-1,0 \text{ V}$ (Eq. 1), il valore di corrente massimo è a $-1,28 \text{ V}$ (B1) e la reazione di evoluzione dell'idrogeno HER (Eq 2) inizia a circa $-1,5 \text{ V}$. Aumentando la velocità di scansione, il picco di riduzione dell'indio si sposta verso un potenziale più negativo e a 50 mV s^{-1} scompare sovrapponendosi all'HER. Dopo aver raggiunto un ulteriore potenziale

negativo, la reazione predominante è legata alla formazione di idrogeno. Una volta che il potenziale si sposta verso potenziali positivi, si verifica la reazione di ossidazione dell'indio (A1).

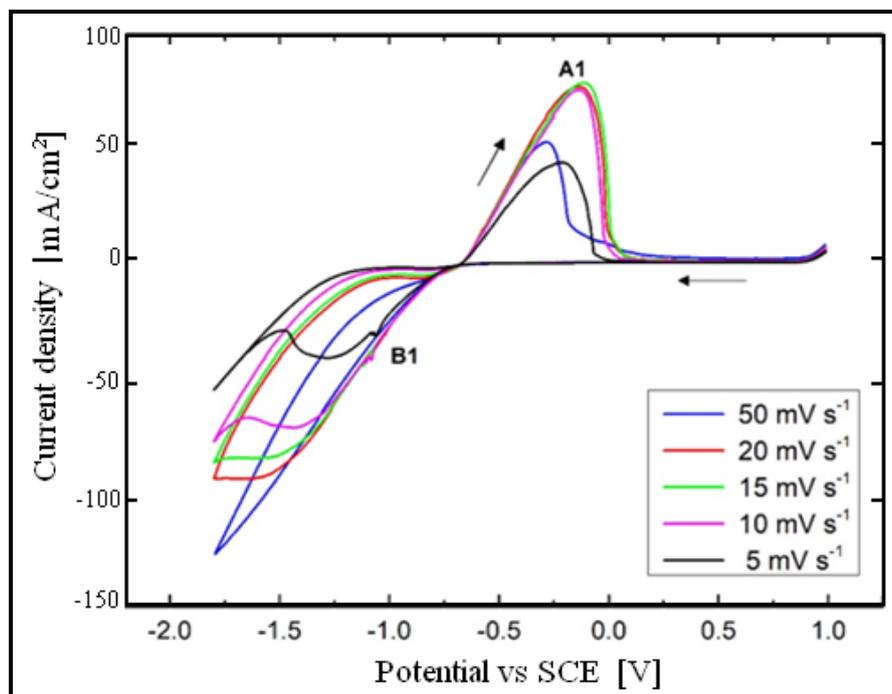


Figura 98- Voltammetria eseguita con una velocità di scansione di 5 mV / sec

Dalla voltammetria, aumentando la velocità di scansione della tensione, il picco della corrente catodica si sposta verso sinistra, evidenziando l'irreversibilità del processo di trasferimento di elettroni sull'elettrodo in acciaio inossidabile. Allo stesso tempo aumentando la velocità di scansione l'intensità del picco aumenta indicando la presenza della corrente di diffusione limite. L'effetto di diffusione sul processo elettrochimico può essere limitato con l'agitazione vigorosa dell'elettrolito. Quindi tutti i test galvanostatici sono stati eseguiti in condizioni di agitazione.

Effetto della densità di corrente

Al fine di studiare l'effetto della densità di corrente sul processo di deposizione, sono state effettuate diverse prove, con densità variabili fra una prova e l'altra tra un minimo di 25A/m² e un massimo di 300 A/m². È stato osservato un effetto sul rendimento di corrente e un effetto sulla qualità del deposito. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente, e con una concentrazione di indio pari a 40 g/l. Solfato di alluminio e di sodio sono stati utilizzati come elettroliti di supporto con concentrazioni per entrambi pari a 10 g/l. Sono stati aggiunti anche 20 g/l

di acido borico per tamponare il pH a valori circa uguali a 1.8. L'andamento del rendimento di corrente con la densità di corrente, è mostrato nella Tabella 46 ed in Figura 99 è stato riportato in particolare l'andamento dell'efficienza con la densità di corrente:

Tabella 46 - Andamento del potenziale medio (tensione media delle celle), rendimento attuale e consumo specifico di energia in funzione della densità di corrente

Densità di corrente(A/m ²)	Tensione di cella (V)	Efficienza di corrente %	SEC KWh/Kg
25	3,0	29,4	7,1
50	3,1	25,6	8,5
100	3,5	20,0	11,2
150	3,8	9,4	31,5
200	3,9	8,2	33,5
300	4,3	8,6	35,2

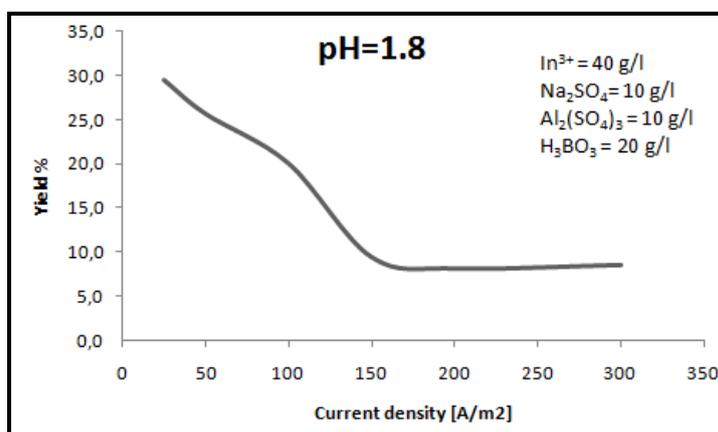


Figura 99 Andamento dell'efficienza corrente in funzione della densità di corrente

Aumentando la corrente lo ione indio raggiunge il limite di diffusione di massa, mentre questo non accade per l'idrogeno e quindi l'efficienza diminuisce drasticamente per poi rimanere costante. L'effetto diffusivo sul rendimento di corrente può essere annullato imponendo una vigorosa agitazione alla soluzione; infatti i rendimenti di corrente in queste condizioni operative, e con agitazione risultano superiori al 20% anche per densità di corrente di 300 A/m². In effetti è stato riscontrato che lavorando con densità di corrente più basse di 25 A/m², per esempio 5 A/m² si potrebbe ottenere un'efficienza leggermente maggiore, ma i tempi del processo si dilungherebbero troppo. Correnti troppo basse infatti non sono tecnicamente convenienti. Lavorando con correnti molto elevate, i tempi di deposizione diminuirebbero molto, ma anche l'efficienza di corrente si abbasserebbe troppo. Inoltre, la densità di corrente ha effetti anche sulla qualità del deposito. Ad elevate densità di corrente, infatti, risulta notevole la formazione di dendriti, tanto da causare in alcuni casi un cortocircuito del sistema. In Figura 100 è mostrata la formazione dei dendriti per tre

diverse densità di corrente, in particolare a 300 A/m^2 , a 200 A/m^2 , e a 100 A/m^2 . Si osserva immediatamente come lo sviluppo di dendriti si riduca al diminuire della densità di corrente.



Figura 100 Sviluppo di dendriti a: a) 300 A/m^2 , b) 200 A/m^2 , c) 100 A/m^2

Effetti evidenti della densità di corrente riguardano anche la dimensione media dei grani, che aumenta con essa. Quest'effetto è mostrato in Figura 101a, dove è mostrato un deposito ottenuto con densità di corrente di 50 A/m^2 , mentre in Figura 101b e Figura 101c viene mostrato un deposito ottenuto con 300 A/m^2 . Un altro effetto evidente sono i solchi lasciati dalle bolle di idrogeno, che mentre nel deposito effettuato a 50 A/m^2 sono piccoli e radi (Figura 101a), nel deposito effettuato a 300 A/m^2 sono molto grandi e numerosi (Figura 101c), con dimensioni che superano anche la dimensione media dei grani. Ciò accade perché nei punti dove si forma la bolla di idrogeno, si crea una sovratensione che impedisce la deposizione dell'indio, mentre intorno, per via della maggior densità di corrente il deposito cresce molto rapidamente; in questo modo quando la bolla si stacca lascia un solco più profondo, le linee di corrente quindi tendono a concentrarsi lungo i bordi, che si trovano lungo un piano rialzato rispetto al centro.

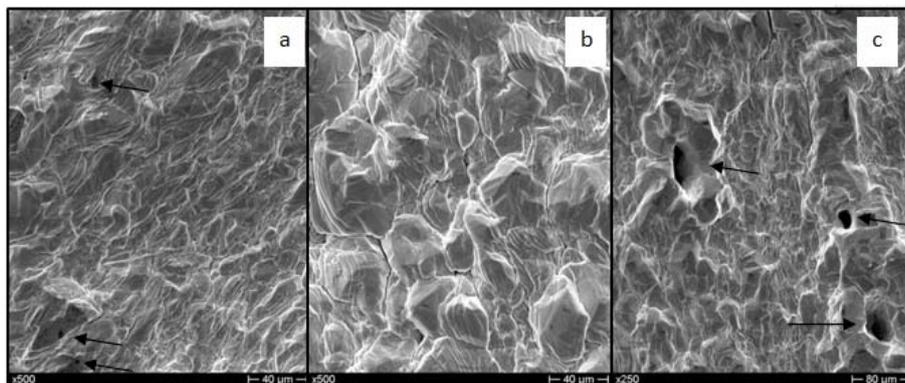


Figura 101 Confronto tra depositi ottenuti a diverse densità di corrente: a) 50 A/m^2 , b) 300 A/m^2 . In a) e c) i fori lasciati dall'idrogeno

Effetto della concentrazione di indio nell'elettrolita

In questa fase è stato studiato l'andamento del processo di elettrodeposizione in termini di rendimento di corrente e qualità del deposito in funzione della concentrazione di indio all'interno dell'elettrolita (Tabella 47). Allo scopo di valutare l'influenza della concentrazione di indio nell'elettrolita, sono state effettuate deposizioni a diverse concentrazioni di indio, mantenendo

costanti tutti gli altri parametri operativi. In particolare le prove sono state effettuate tutte a temperatura ambiente, con densità di corrente di 25 A/m^2 , e pH uguale a 1.8. L'elettrolita in tutti i casi è costituito da acido borico 20g/l, solfato di sodio 10g/l e solfato di alluminio 10g/l, mentre l'indio è presente in concentrazione rispettivamente 40, 50, 60 g/l. la tabella 6.3 ed il grafico di Figura 102 riportano i risultati ottenuti:

Tabella 47 Andamento del potenziale medio, rendimento e consumo energetico specifico in funzione della concentrazione di indio all'interno dell'elettrolita

Concentrazione di indio (g/l)	Tensione di cella (V)	Efficienza di corrente %	SEC KWh/Kg
40	3,0	29,4	7,1
50	3,0	35,6	6,0
60	3,0	37,4	5,6

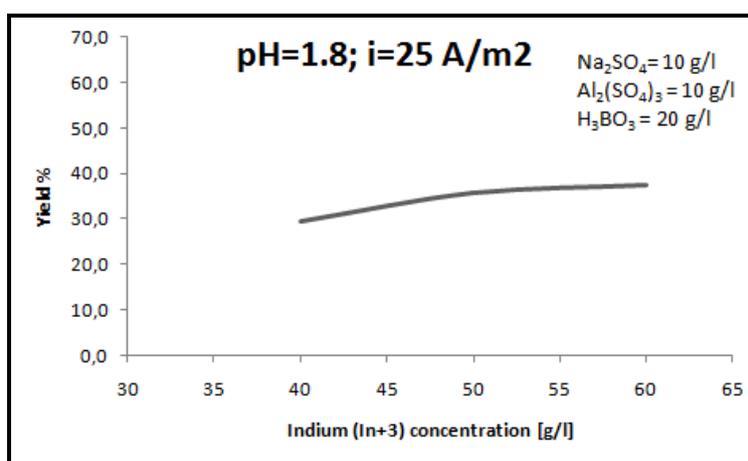


Figura 102 Prestazioni in termini di resa di corrente in funzione della concentrazione di ioni indio nell'elettrolita

La riduzione di pendenza dell'ultimo tratto, può essere causata da una riduzione del coefficiente di attività, dovuta alla elevata concentrazione del metallo in soluzione, che quindi fa aumentare l'attività in maniera inferiore rispetto a quello che è l'aumento di concentrazione. Per quanto riguarda l'influenza sulla qualità del deposito, le osservazioni sul deposito, non danno indizi su una sua dipendenza dalla concentrazione di indio, sia a livello macroscopico, che a livello microscopico. In Figura 103 sono mostrate le microrafie S.E.M. di campioni depositati alle diverse concentrazioni di indio: Nelle immagini di Figura 103 in entrambi i casi non sono ben definite le dimensioni dei grani, che appaiono difficili da definire in forma e dimensioni; mentre risulta evidente, soprattutto a elevati ingrandimenti, come la crescita del deposito avvenga per strati che si sovrappongono gli uni agli altri. La formazione di dendriti per questi valori di densità di corrente risulta comunque limitata anche all'aumentare della concentrazione del solfato di indio.

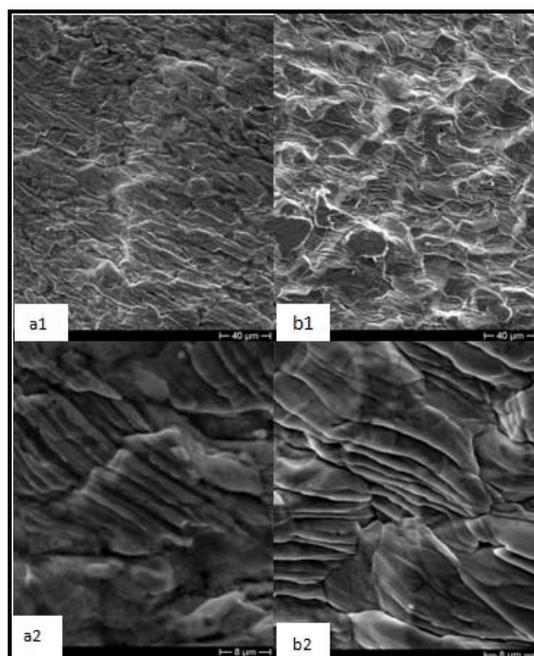


Figura 103 Micrografie SEM di due campioni ottenuti da una soluzione di (a) 40 g / l e b) 60 g / l di indio (In^{3+}) rispettivamente

Effetto degli additivi organici in soluzione

Come è stato mostrato precedentemente, per quanto riguarda la qualità del deposito, esso in generale è caratterizzato dalla formazioni di strutture dendritiche che si sviluppano e crescono durante l'elettrodeposizione, soprattutto quando vengono utilizzate elevate densità di corrente. Le dendriti iniziano a formarsi laddove si intensificano le linee di corrente. Tale situazione è altamente probabile si verifichi lungo i bordi dell'elettrodo. Tale fenomeno di formazione di dendriti lungo il bordo del catodo è anche noto come "effetto bordo". Le dendriti inoltre, una volta innescate si autoalimentano, infatti queste sporgendo rispetto al piano dell'elettrodo causano ulteriore intensificazione delle linee di corrente, catalizzando il processo di sviluppo di dendriti, con il rischio che raggiungano l'anodo causando un cortocircuito. Componenti organici come la colla di pesce, o nel caso in esame la gelatina vengono spesso additate alle soluzioni elettrolitiche per le loro caratteristiche isolanti. Questi infatti non sono elettroliti, non conducono la corrente e sono praticamente insolubili. La presenza di composti organici ha lo scopo di evitare, o quantomeno ridurre la formazione di dendriti. La migrazione delle cariche è ovviamente maggiore dove le linee di corrente sono più intense e poiché il movimento delle cariche trascina verso il catodo anche le particelle organiche, che di per se non sono conduttive, esse si depositano inibendo la crescita della dendriti con il risultato che il deposito risulta globalmente più omogeneo. Nelle Figura 104a, Figura 104b e Figura 104c è mostrato lo sviluppo di dendriti a diverse concentrazioni di gelatina in sospensione. La soluzione elettrolitica è costituito da solfato di indio 40g/l ed acido borico 20g/l,

senza l'aggiunta di altri sali inorganici. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente, pH 1.8 e 200 A/m^2 . È stata scelta un'elevata densità di corrente per mettere maggiormente in evidenza il fenomeno. Dalla figura 7 risulta evidente l'effetto benefico dell'aggiunta del composto organico in soluzione.

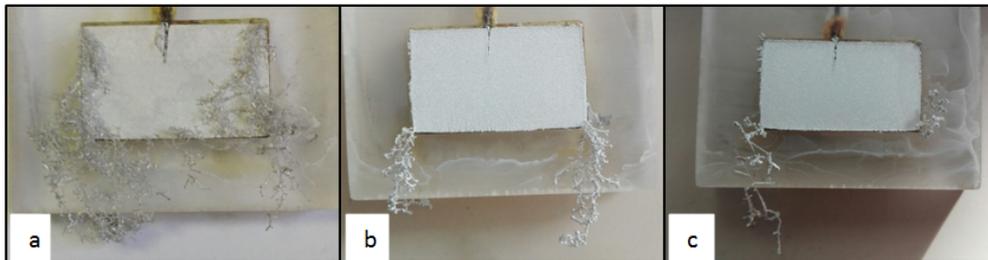


Figura 104 Sviluppo di dendriti a 200 A/m^2 e temperatura ambiente con concentrazione della gelatina di a) 0 g/l , b) $0,025 \text{ g/l}$ o c) $0,06 \text{ g/l}$

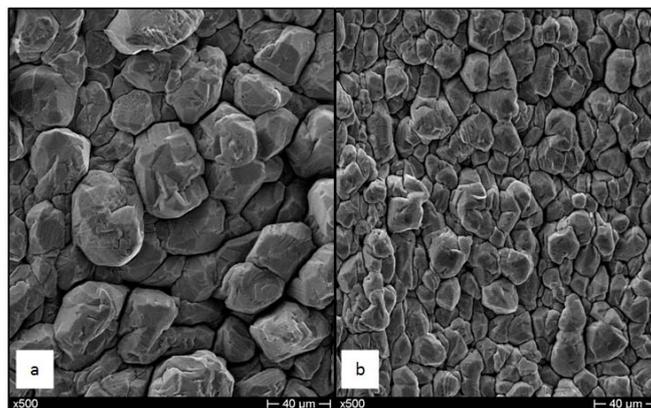


Figura 105 Micrografie SEM della superficie del deposito ottenute a temperatura ambiente, densità di corrente 200 A/m^2 e con (a) $0,02 \text{ g/l}$ o (b) $0,06 \text{ g/l}$ di gelatina rispettivamente.

Dall'analisi al SEM nella Figura 105, a parità di tutte le altre condizioni operative, risulta anche che la dimensione dei grani è inferiore dove la concentrazione di gelatina è maggiore. La proprietà isolante della gelatina però influenza notevolmente in modo negativo, anche il rendimento di corrente, che decresce all'aumentare della sua concentrazione in sospensione. Il rendimento in generale è molto più basso rispetto al caso in cui non vi siano tali additivi organici in soluzione. A 200 A/m^2 il rendimento è di sole poche unità percentuali. Si è studiato quindi il problema della formazione delle dendriti e della qualità del deposito utilizzando soluzioni elettrolitiche con diverse concentrazioni dei sali inorganici utilizzati.

Effetto di additivi inorganici in soluzione

Quindi, è stato studiato l'effetto della variazione della concentrazione di solfato di alluminio e di sodio, utilizzati come elettroliti di supporto, sulle formazioni dendritiche e sul rendimento di

corrente. Aumentando infatti le loro concentrazioni aumenta la conducibilità della soluzione, ma diminuisce il numero di trasporto dello ione indio che a parità di corrente si deposita producendo meno formazioni dendritiche. Sono state eseguite quindi delle prove, utilizzando diverse concentrazioni dei due sali. Partendo dalla soluzione iniziale di base (indio: 60 g/l, solfato di alluminio:10g/l, solfato di sodio: 10g/l, acido borico: 20g/l) è stata prima aumentata la concentrazione del solfato di alluminio e successivamente la concentrazione del solfato di sodio per studiarne gli effetti.

Solfato di alluminio

Lo studio dell'influenza del solfato di alluminio sul processo di deposizione è stato fatto utilizzando quattro soluzioni differenti solamente per la concentrazione di $Al_2(SO_4)_3$. Partendo dalla soluzione base, la concentrazione di solfato di alluminio è stata variata nelle diverse prove ai valori di 0, 20 e 30 g/l. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente, con una densità di corrente pari a 50 A/m² e pH=2. La Tabella 48 riporta i risultati delle prove in termini di rendimento di corrente, potenziale medio e consumo specifico mentre in Figura 106 è riportato nello specifico l'andamento del rendimento di corrente in funzione della concentrazione del solfato di alluminio.

Tabella 48 andamento della resa attuale, tensione media delle celle e consumo specifico di energia in funzione della concentrazione di solfato di alluminio

$Al_2(SO_4)_3$ (g/l)	Tensione di cella (V)	Efficienza di corrente %	SEC KWh/Kg
0	3,2	37,8	6,0
10	3,2	40,0	5,7
20	3,1	42,1	5,3
30	3,1	30,0	7,4

Come mostrato dalla Tabella 48 ed evidenziato dal grafico, l'andamento del rendimento risulta leggermente crescente con la concentrazione del sale fino ad un certo valore (20 g/l circa), oltre il quale inizia a diminuire. L'andamento crescente nella prima parte del grafico è dovuto probabilmente ad un conseguente minor apporto di ioni H^+ al catodo e quindi ad una diminuzione della reazione parassita di evoluzione dell'idrogeno. L'andamento decrescente che invece si ottiene nella seconda parte del grafico, è probabilmente dovuto all'aumento della formazione delle coppie ioniche che determinano una diminuzione dell'attività dell'elettrolita. Il potenziale medio risulta pressochè costante.

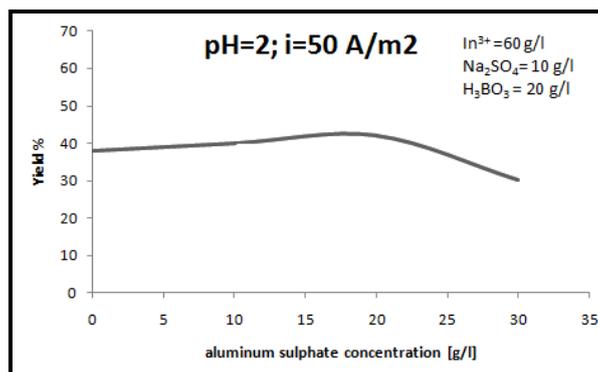


Figura 106 - Andamento della resa di corrente in funzione della concentrazione di solfato di alluminio

La Figura 107 mostra in dettaglio come appare la superficie di depositi ottenuti da soluzioni contenenti rispettivamente 0(a), 20(b) e 30(c) g/l di solfato di alluminio. Osservando i depositi più nel dettaglio sembrerebbe che fino a concentrazioni intorno ai 10 g/l, il solfato di alluminio non influenzi la dimensione media dei grani, mentre, per concentrazioni superiori si osserva una riduzione della dimensione dei grani.

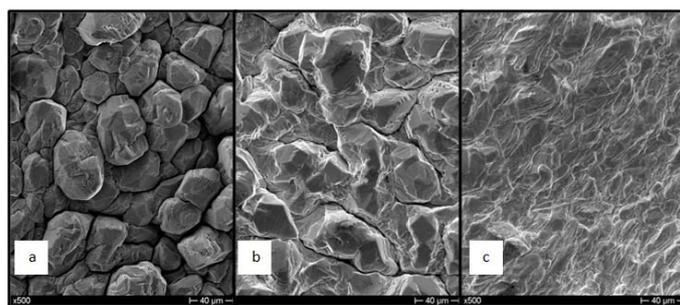


Figura 107 Depositi ottenuti da soluzioni a diverse concentrazioni di solfato di alluminio: a) 0g/l, b) 20 g/l, c) 30 g/l

Per quanto riguarda invece l'effetto sulla formazioni delle dendriti, se già a concentrazioni di 10 g/l di solfato di alluminio, per densità di corrente inferiori a 100 A/m^2 , non si ha più una grande formazione di dendriti, per densità di corrente maggiori, come 300 A/m^2 è necessario aumentare la concentrazione di solfato di alluminio a 30 g/l. In questo caso infatti, la formazione di dendriti è fortemente limitata. In Figura 108 è mostrato un deposito ottenuto con una densità di corrente di 300 A/m^2 , e si vede come la formazione delle dendriti è molto limitata.

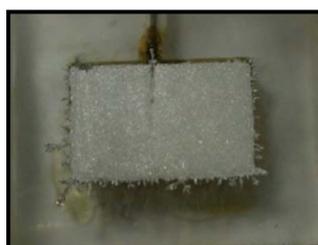


Figura 108 Sviluppo dendritico a seguito di elettrodeposizione a 300 A/m^2 , da una soluzione con 30 g/l di solfato di alluminio

Solfato di sodio

Partendo dalla soluzione base, la concentrazione di solfato di sodio è stata variata nelle diverse prove ai valori di 15, 20, 30 e 40 g/l. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente, con una densità di corrente pari a 50 A/m² e pH=2. Anche in questo caso il potenziale medio risulta pressochè costante. La Tabella 49 riporta i risultati delle prove in termini di rendimento di corrente, potenziale medio e consumo specifico mentre in Figura 109 è riportato nello specifico l'andamento del rendimento di corrente in funzione della concentrazione del solfato di sodio.

Tabella 49 Andamento del rendimento di corrente in funzione della concentrazione di solfato di sodio

Na ₂ SO ₄ (g/l)	Tensione di cella (V)	Efficienza di corrente %	SEC KWh/Kg
10	3,2	24,0	9,3
15	3,2	25,6	8,8
20	3,2	33,3	6,7
30	3,1	40,1	5,4
40	3,1	24,5	8,9

L'andamento è del tutto simile a quello riscontrato nel caso del solfato di alluminio, anche se esso risulta più marcato. In questo caso, il rendimento cresce fino a concentrazioni intorno ai 30 g/l per poi diminuire, per gli stessi motivi già discussi nel caso del solfato di alluminio.

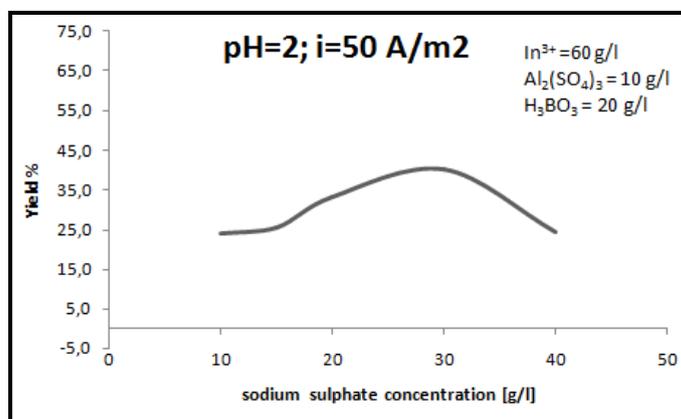


Figura 109 Andamento del rendimento di corrente in funzione della concentrazione di solfato di sodio

Per quanto riguarda invece l'effetto del solfato di sodio sulla qualità del deposito, dall'analisi al S.E.M. non sembrano esserci effetti evidenti sulla microstruttura. Come mostrato in Figura 110 i grani, di dimensione media non superiore ai 40 micron, sono ben definiti, la crescita dei grani risulta ancora caotica, con orientazione casuale; la variazione della concentrazione non ha influenza neanche sulla formazione delle dendriti che risultano limitate solamente per bassi valori di densità di corrente, mentre cominciano a formarsi per valori maggiori di 100 A/m².

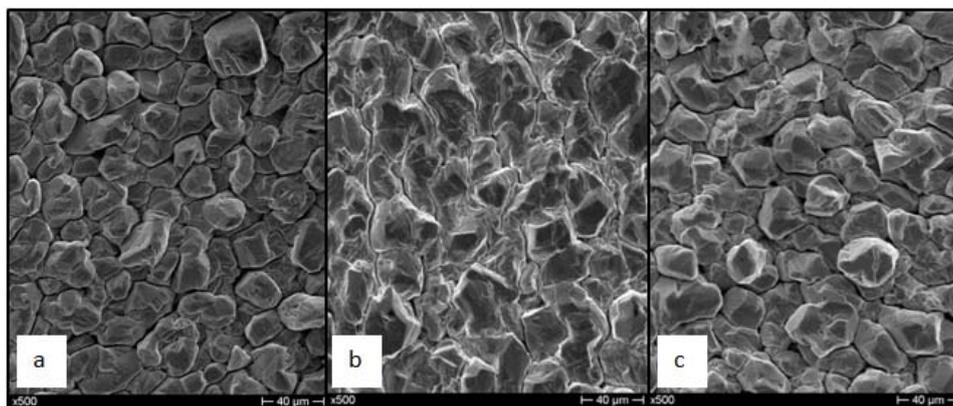


Figura 110 Superfici di depositi di indio a partire da soluzioni con rispettivamente 10, 20, e 30 g/l di solfato di sodio

Un'analisi RX è stata effettuata sui depositi ottenuti dalle soluzioni a più alte concentrazioni sia per il solfato di sodio che per il solfato di alluminio, così da verificare se tali sali potessero comportare qualche variazione strutturale del deposito ottenuto. A tal scopo le analisi sono state effettuate su tre depositi ottenuti rispettivamente da soluzioni la cui composizione è riportata in Tabella 50.

Tabella 50 Composizione delle soluzioni utilizzate

	In^{3+} [g/l]	Na_2SO_4 [g/l]	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [g/l]	H_3BO_3 [g/l]
Soluzione a	60	10	10	20
Soluzione b	60	10	30	20
Soluzione c	60	40	10	20

Come si può notare in Figura 111 non ci sono sostanziali differenze nei tre casi esaminati; tutti e tre mostrano la struttura cristallina tetragonale dell'indio, differenze si possono osservare solo nell'intensità di picchi. Aumentando la concentrazione di solfato di sodio si ottiene un deposito più cristallino. Si ottiene lo stesso effetto anche aumentando la concentrazione di solfato di alluminio ma in modo meno marcato.

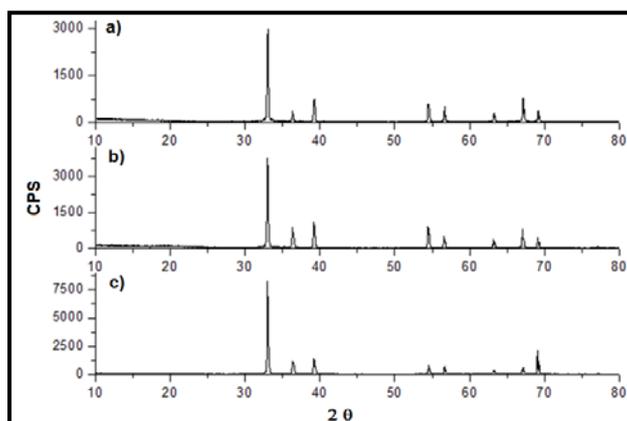


Figura 111 a) deposito ottenuto da soluzione contenente bassa concentrazione di Sali (10g/l sia per Na_2SO_4 che per $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$); b) deposito ottenuto da soluzione contenente alta concentrazione di solfato di alluminio(30g/l); c)deposito ottenuto da soluzione contenente alta concentrazione di solfato di sodio(40g/l)

Effetto del pH

Anche il pH è un parametro importante nel processo di deposizione; quindi è stato studiato anche il suo effetto sull'efficienza di corrente. Partendo quindi sempre dalla soluzione base sono state eseguite diverse elettrodeposizioni cambiando il valore del pH. La Figura 112 mostra l'andamento del rendimento di corrente in funzione del pH, misurato in condizioni di temperatura 15°C circa e densità di corrente pari a 25 A/m². Come risulta dai diagrammi di Pourbaix, il valore del pH non deve superare il valore di 3.4 per evitare la precipitazione dell'idrossido di indio in prossimità del catodo, causato dall'innalzamento locale di pH. Il pH è stato fatto variare in un range da 1 a 2.7. Il massimo del rendimento di corrente viene ottenuto per un valore di pH di circa 2.2-2.3. Diminuendo il pH il rendimento decresce fino ad un certo punto dopodiché si mantiene costante. Infatti, durante la deposizione di indio, per pH minori di circa 2 al catodo avviene anche la riduzione degli ioni H⁺, che rappresenta una reazione parassita indesiderata e che quindi riduce notevolmente il rendimento di corrente.

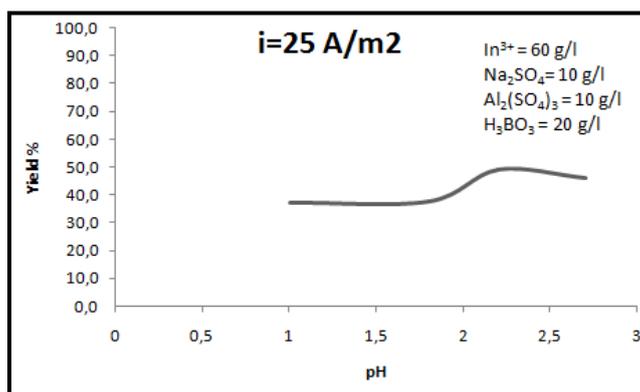


Figura 112- Andamento del rendimento % in funzione del pH per prove a temperatura ambiente e 25 A/m²

Tale reazione, è tanto più favorita quanto maggiore è la concentrazione di H⁺ in soluzione, ovvero quanto più basso è il pH e quindi diminuendo il pH l'efficienza dapprima diminuisce fino a circa 2 dopodiché si mantiene costante. Aumentando il pH il rendimento decresce lentamente per poi crollare dopo il valore di pH uguale 2.7 per la precipitazione dell'idrossido di indio in prossimità della superficie elettrodica. Il controllo del pH è quindi un parametro estremamente critico. Esso influenza anche la qualità del deposito. Maggiore è lo sviluppo di idrogeno, più irregolare è la superficie, infatti, l'idrogeno formatosi sul catodo vi resta adsorbito finché la dimensione della bolla non diviene sufficientemente grande da distaccarsi. Durante la fase di crescita, la bolla adsorbita sulla superficie isola il metallo sottostante ed impedisce la deposizione dell'indio, lasciando, una volta distaccata una cavità. In Figura 113 alcune di queste cavità osservate al SEM.

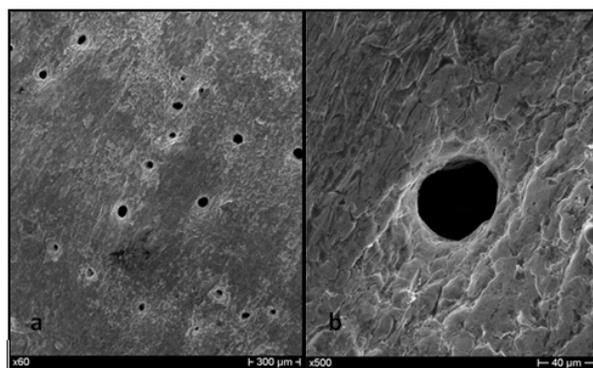


Figura 113 Cavità lasciate dalle bolle di idrogeno che si formano sulla superficie del deposito a diversi ingrandimenti

Effetto della temperatura sul deposito

Tra i parametri operativi del processo di elettrodeposizione ovviamente anche la temperatura gioca un ruolo importante. Quindi, è stato studiato anche l'effetto della temperatura sul rendimento di corrente. È noto che l'elettrolisi dell'acqua, venga favorita dall'aumento di temperatura. In considerazione di questo ci si aspetta una riduzione dell'efficienza di corrente all'aumentare della temperatura, a causa del maggior sviluppo di idrogeno, viceversa, scendendo al di sotto della temperatura ambiente si dovrebbe avere un aumento del rendimento. Tuttavia anche il processo di deposizione dell'indio viene influenzato dalla temperatura. Al variare della temperatura infatti varia anche la conducibilità della soluzione, e di conseguenza anche la mobilità degli ioni in soluzione, e in particolare quella dell'indio. In definitiva quindi si potrebbe avere un aumento o una riduzione del rendimento all'aumentare della temperatura a seconda che questa stessa variazione di temperatura influenzi maggiormente la deposizione di indio o l'elettrolisi dell'acqua. Allo scopo di chiarire questo aspetto sono state effettuate una deposizione a bassa temperatura ed una ad alta temperatura. In particolare una prova è stata effettuata ad una temperatura più bassa di quella ambiente di 25°C, mantenendo il bagno intorno ai 5 °C, mentre una seconda prova è stata eseguita invece ad una temperatura più alta cioè a 40°C. La soluzione di prova è costituita da 60g/l di $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 30 g/l di Na_2SO_4 , 20 g/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 20 g/l di H_3BO_3 mentre il pH è stato mantenuto intorno al valore 1.8. le deposizioni sono state effettuate entrambe con densità di corrente di 300 A/m^2 . I risultati delle due prove sono riportati nella Tabella 51.

Tabella 51 Andamento del rendimento di corrente in funzione temperatura

Temperatura °C	Potenziale medio V	Rendimento %	CSE KWh/Kg
40	4,1	33,0	8,8
5	4,1	23,7	12,4

Dalle due prove risulta che passando da 5 a 40 °C il rendimento di corrente aumenta di 10 unità percentuali, passando dal 23% al 33%. Il consumo specifico di energia aumenta invece del 40% circa passando da 40 a 5°C. Evidentemente la conducibilità rappresenta un parametro critico per la deposizione dell'indio, sicuramente in misura molto maggiore di quanto non lo sia per l'idrogeno. In Figura 114 sono mostrate le micrografie del deposito ottenuto a 40°C, che non mostrano una evidente influenza della temperatura sulla crescita del deposito, che continua ad essere disordinato, con la tipica crescita a strati (Figura 114c).

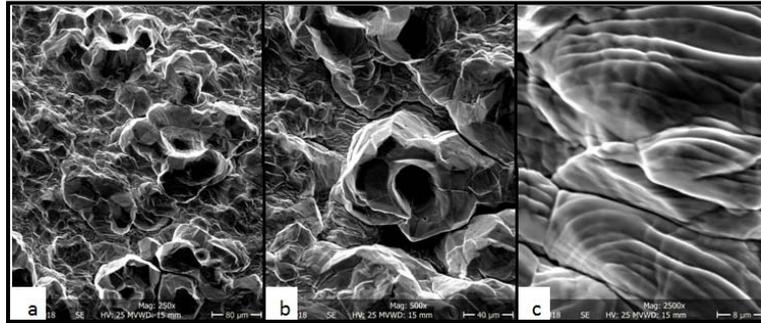


Figura 114 Micrografie SEM di un deposito di indio ottenuto a 40°C

Individuazione dei parametri ottimizzati

Dalle prove sperimentali effettuate si è visto come i diversi parametri influenzino sia il rendimento di corrente che l'aspetto e la bontà del deposito. Si è osservato che i rendimenti di corrente aumentano al diminuire della densità di corrente. Tuttavia, affinché il processo si svolga in tempi ragionevoli, non si può scendere al di sotto di una certa soglia; la scelta della densità di corrente ottimale in sostanza deve poter coniugare la necessità di avere alti rendimenti, con quella di avere una buona produttività. La densità di corrente ottimale, cioè quella che ha dato i migliori risultati in fase sperimentale è risultata essere 25 A/m². Il rendimento in funzione del pH presenta un massimo a circa 2.2-2.3, ma il pH operativo massimo non deve essere superiore al valore 2.4, così da poter operare senza che si corra il rischio di precipitare l'indio. Per quanto riguarda la composizione della soluzione elettrolitica, entrambi i sali utilizzati hanno presentato un massimo nell'andamento del rendimento di corrente con la concentrazione, che corrisponde ad una concentrazione di 30 g/l per il solfato di sodio(paragrafo 6.5.1), e 20 g/l per il solfato di alluminio (paragrafo 6.5.2).Il rendimento di corrente invece, sembra aumentare con la concentrazione di indio in soluzione, almeno nel campo di concentrazioni testate, per cui si è scelto di operare con la concentrazione massima sperimentata, ovvero 60g/l in In³⁺. L'acido bórico, che ha l'unica funzione di regolare il pH è stato aggiunto in quantità di 5g/l. L'utilizzo di composti organici è risultato superfluo, in quanto, la loro funzione positiva sulla qualità del deposito viene svolta dal solfato d'alluminio, ed anzi

quest'ultimo ha anche una influenza positiva sul rendimento di corrente, al contrario dei composti organici che lo riducono. Si è potuto quindi effettuare prove una volta ottimizzati tutti i parametri operativi per evidenziare anche il loro sinergismo. Sulla base dei risultati sperimentali i parametri ottimizzati sono: concentrazione In^{3+} 70g/l, Na_2SO_4 30g/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 20g/l, HB 5g/l, pH 2.4, densità di corrente 25 A/m^2 (Tabella 52). Nelle condizioni selezionate, sono state effettuate una prova a temperatura ambiente (15°C), ed una prova a 40°C , entrambe della durata di 22h. Il rendimento di corrente ottenuto alla temperatura di 15°C è del 67,09%, mentre operando a 40°C si raggiunge il 74,23%, la tensione applicata ha oscillato tra i 3.1 Volt iniziali e i 2.9 Volt finali, con qualche picco a 3.4V. in Tabella 53 sono mostrati i risultati di queste due prove.

Tabella 52 Valore dei parametri ottimali

In+3	Na_2SO_4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	H_3BO_3	pH	Current density
60 [g/l]	30 [g/l]	20 [g/l]	20 [g/l]	2.4	25 [A/m^2]

Tabella 53 Risultati delle prove con tutti i parametri ottimizzati

T ($^\circ\text{C}$)	Potenziale medio (V)	Rendimento%	CSE KWh/Kg
15	3.0	67.0	3.2
40	3.0	74.2	2.9

L'analisi cristallografica al SEM Figura 115, mostra per questi depositi uno sviluppo dei grani paragonabile in dimensione ai depositi precedenti (40 micron circa di diametro), mentre dall'aspetto sembrano esserci numerosi germi di nucleazione, mentre lo sviluppo a strati è stato quasi completamente sostituito da uno sviluppo "grinzoso" (Figura 115):

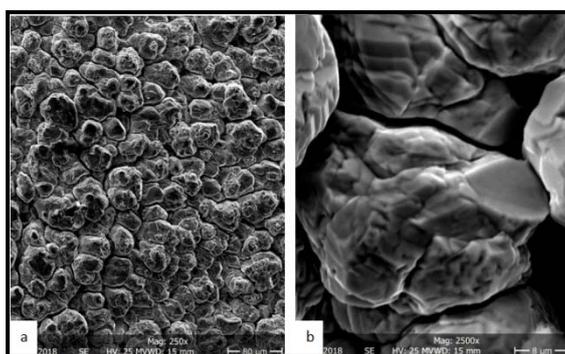


Figura 115 Micrografie SEM di un deposito di indio ottenuto con tutti i parametri ottimizzati

Conclusioni

Test sperimentali condotti in questo lavoro hanno permesso di identificare le migliori condizioni operative per il funzionamento di indio che electrowinning da soluzioni di solfato non attualmente utilizzate per produrre indio. Le condizioni rilevate sono: 40 ° C di temperatura, 2,2-2,3 pH e 25 A / m² di densità di corrente, anche se valori più bassi potrebbero fornire la migliore efficienza di corrente, utilizzando il catodo AISI 316L e l'anodo Pb0.7Ag. In particolare, la densità di corrente di 25 A / m² è stata combinata con la necessità di avere elevate efficienze attuali con una buona produttività. La composizione dell'elettrolita è stata selezionata dopo diversi test considerando l'effetto di ciascun componente sull'efficienza corrente, sulla tensione della cella e sulla morfologia del deposito, come maggesi: 60 g / l In + 3, 30 g / l Na₂SO₄, 20 g / l Al₂ (SO₄)₃ e 20 g / l di acido bórico. Non sono necessari additivi organici per evitare la crescita dei dendriti. Lavorando con le condizioni operative e elettrolito sopra riportate, è stata ottenuta un'efficienza corrente di circa il 75% e un consumo specifico di energia di 2,9 kWh / kg. Il deposito di indio ha una buona cristallinità e morfologia. Pertanto l'elettrolita solfato potrebbe essere un buon sostituto dell'elettrolito cloruro, evitando anche l'evoluzione del cloro all'anodo e conseguenti problemi per piante, lavoratori e ambiente.