

# **Funzionalizzazione di membrane anodiche di allumina per la fabbricazione di nanostrutture di interesse tecnologico**

---

Dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica e dei Materiali

Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Processi e dei Materiali

Tesi di  
**Germano Ferrara**

Coordinatore  
**Prof. G. Spadaro**

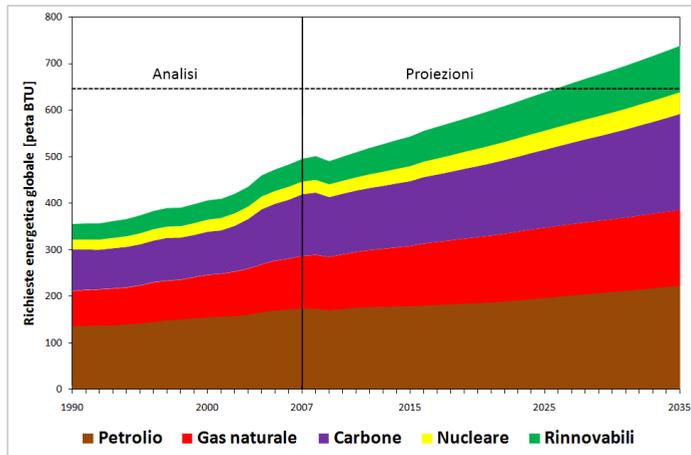
Tutor  
**Prof. C. Sunseri**

**A. A. 2008-2010 XXII ciclo**  
Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/23 Chimica Fisica Applicata

## **CAPITOLO 1 – INTRODUZIONE**

### **1.1 Necessità energetiche**

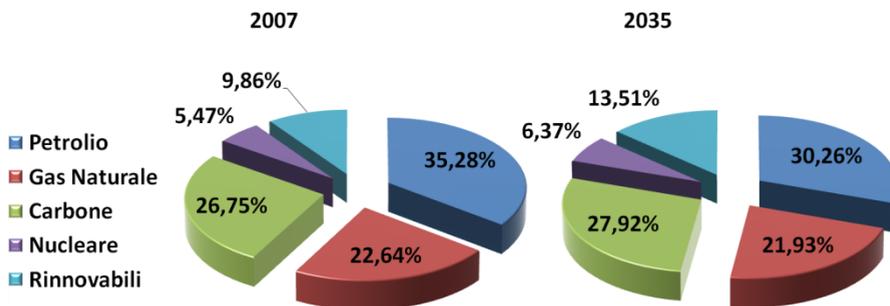
È evidente che la società moderna si fonda sull'energia e il grado di benessere percepito dalla popolazione dipende fortemente dall'impiego di energia. Si pensi, per esempio, alle necessità energetiche per fare fronte a bisogni primari quali il riscaldamento o la conservazione degli alimenti e dei farmaci, ma anche al trasporto di persone e merci, per arrivare poi a tutti quei dispositivi elettronici che sono diventati una parte importante nella vita quotidiana degli abitanti del Mondo Occidentale, e che si stanno affermando sempre più nel resto del pianeta. Senza adeguate fonti di energia tutta la nostra società sarebbe costretta a rivedere e modificare radicalmente bisogni, abitudini, attese. Si consideri, inoltre, che lo scenario futuro sarà più complesso per l'incremento crescente della popolazione mondiale, lo sviluppo di nuove potenze economiche e il conseguente aumento nel consumo di materie prime. In Figura 1.1 viene rappresentato l'andamento della richiesta globale di energia e la previsione per il futuro [1].



**Figura 1.1** Richiesta energetica globale. Andamento passato e sviluppi futuri attesi.

### 1.1.1 Economia basata sugli idrocarburi

Fondamentalmente, come si vede in Figura 1.1, l'energia che si impiega trae la sua origine dalla combustione di composti idrocarburi: anche la produzione di energia elettrica – energia considerata pulita – è ottenuta, anche in Italia, prevalentemente da processi termici per combustione di gas naturale, carbon coke e residui pesanti del processo di raffinazione del petrolio.

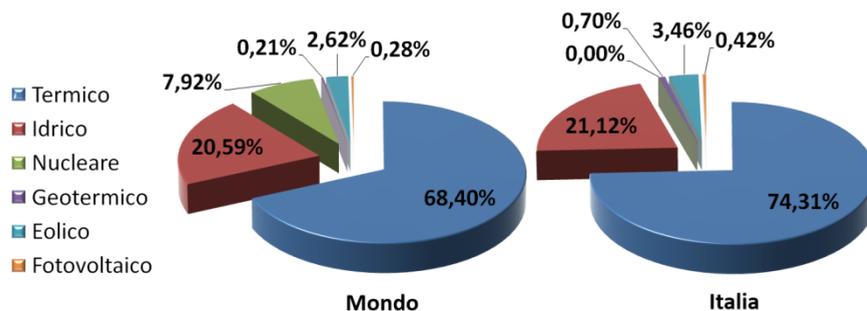


**Figura 1.2** Distribuzione percentuale della produzione globale di energia.

Dall'analisi di dati riportati in [1], si traccia la Figura 1.2 in cui si evidenzia il contributo degli idrocarburi, al soddisfacimento delle richieste energetiche globali, con riferimento al 2007 e una previsione per il 2035. Si sottolinea che la stima è

effettuata in modo conservativo perché estrapolata dal regime dei consumi attuali, che risentono dei fenomeni di stagnazione economica registrati a partire dal 2008.

La Figura 1.3 mostra chiaramente quale sia la situazione attuale mondiale limitatamente alla produzione di energia elettrica e, per confronto, è riportato anche il caso particolare dell'Italia [2]. Si consideri che la potenza globale di energia elettrica sviluppata nel 2008 è stata pari a circa 4720 GW (102.3 GW in Italia).

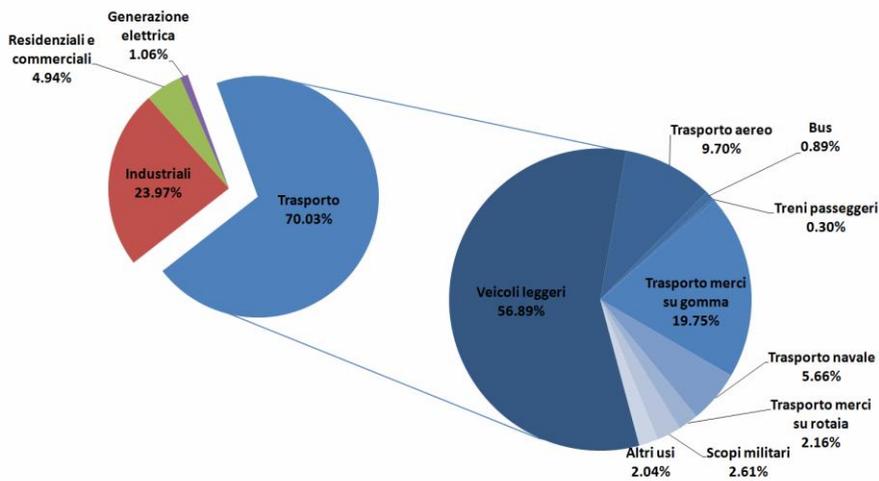


**Figura 1.3 Distribuzione mondiale ed italiana della produzione di energia elettrica per tipo di sorgente adoperata al 31 dicembre 2008.**

### **1.1.2 Limiti di un'economia dipendente**

Appare evidente, in questo scenario, la quasi assoluta sudditanza del nostro Paese – situazione non dissimile da quella di tanti altri paesi industrializzati – che deve ricorrere all'acquisizione di prodotti idrocarburi dai paesi produttori. Paesi produttori che, per motivazioni geopolitiche, non sempre hanno fornito garanzie solide circa gli approvvigionamenti. Gli avvenimenti in corso di svolgimento in questi giorni in Medio-Oriente e Nord Africa, sono un chiaro sintomo di quanto una situazione politica precaria influisce sulle politiche economiche di tutto il mondo, con il petrolio Brent che ha toccato i 100 \$ al barile. Il tutto si va ad inserire, poi, in uno scenario economico compromesso per la profonda crisi economico-energetica del 2008 per i contrasti Russia-Ucraina dovuti alla distribuzione del gas attraverso l'Europa e la crisi economico-finanziaria avviata nel 2009 negli USA ed estesa successivamente a tutto il pianeta.

Ad aggravare questo scenario si affiancano i timori per l'attesa riduzione delle materie prime idrocarburiche e per i problemi ambientali che si stanno manifestando a seguito dell'accumulo di gas ad effetto serra prodotti dalla combustione degli idrocarburi per convertirne l'energia chimica in termica e, quindi, in movimento, energia elettrica, ecc. Non si trascuri, inoltre, che dagli idrocarburi si ottengono oltre che energia, anche farmaci, conservanti per alimenti, fibre tessili, materiali plastici in genere e tanto altro, cioè materiali di alto valore commerciale. È innegabile la ricaduta positiva che tali materiali hanno sulla qualità della vita, e appare evidente come sarebbe più intelligente sfruttare gli idrocarburi per la produzione di beni di consumo. Le necessità energetiche, invece, attualmente, assorbono e consumano la maggior parte degli idrocarburi, limitando di fatto le potenzialità delle altre produzioni. In particolare, il petrolio è destinato per circa il 70 % a soddisfare le esigenze legate al trasporto e ciò ne fa il massimo responsabile anche dell'inquinamento atmosferico. È evidente, infatti, che controllare le emissioni localizzate di uno stabilimento industriale è possibile, mentre gestire la qualità delle emissioni del parco veicoli mondiale è tutt'altro che semplice.



**Figura 1.4 Impieghi principali del petrolio e suddivisione dei suoi impieghi nel settore trasporti [3].**

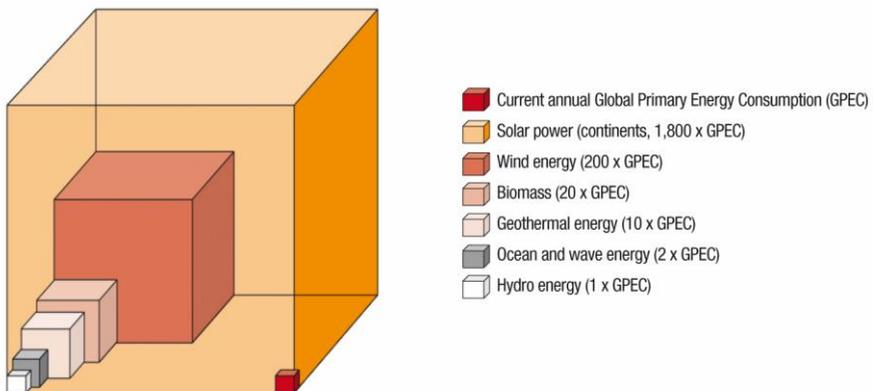
La Figura 1.4 mostra i dettagli relativi agli impieghi di elezione del petrolio nel 2008, il cui consumo corrisponde ad oltre 31 miliardi di barili [4, 5]. Si noti che solo

il 24% circa del petrolio consumato in quell'anno viene destinato alla produzione industriale, mentre la restante parte viene bruciata.

Per questi motivi e anche per impiegare in modo intelligente le risorse di cui disponiamo, si studiano sistemi alternativi per la conversione e la gestione di energia.

### 1.1.3 Alternative agli idrocarburi

Tra tutti, per esempio, vale la pena citare il ricorso all'energia proveniente dal solare o dal vento. Queste fonti sono disponibili con una buona diffusione su tutto il globo e hanno un modesto impatto ambientale: possono essere un valido supporto per cercare di limitare la dipendenza dagli idrocarburi. L'inconveniente principale di queste fonti energetiche è la loro aleatorietà.



**Figura 1.5 Potenziale energetico annuale delle diverse fonti rinnovabili, in confronto al consumo mondiale di energia primaria (GPEC).**

Per il solare, la disponibilità di energia è, in prima battuta, proporzionale all'irraggiamento e quindi risente dei ritmi circadiani e stagionali, mentre per quanto riguarda l'eolico si ha un maggiore grado di incertezza. L'energia prodotta mediante queste fonti, quindi, necessita di un valido sistema di trasformazione per poter essere immagazzinata fino al momento della sua utilizzazione. Diversi sono i sistemi ideati per la connessione e la distribuzione dell'energia elettrica ottenuta (fondamentalmente continua). Tra questi vanno annoverati i sistemi elettrochimici di conversione (elettrolizzatori) e di accumulo (batterie secondarie).

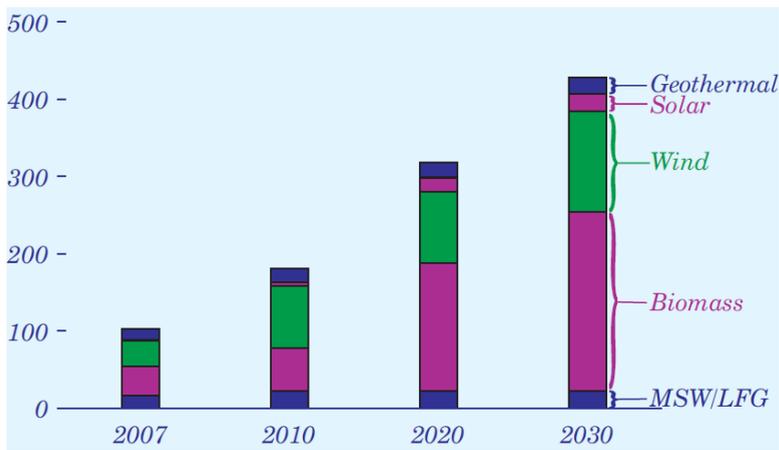
Le potenzialità delle fonti rinnovabili sarebbe più che sufficiente per soddisfare la fame energetica del mondo intero (Figura 1.5) [6], ma sia per scelte politiche che non hanno agevolato la transizione verso tecnologie alternative agli idrocarburi, sia per limitazioni di ordine tecnologico, l'energia proveniente da fonti rinnovabili non è sufficiente per risolvere i problemi legati alla produzione di energia, anche perché occorrerebbe modificare in modo sostanziale reti di distribuzione, utilizzatori, ecc. Le fonti rinnovabili di energia, quindi, sicuramente non rappresentano una soluzione nel breve periodo però è innegabile che miglioramenti sostanziali nell'impiego di risorse cosiddette verdi

- permetterebbe l'ottimizzazione dello sfruttamento delle risorse disponibili;
- ritarderebbe la fine delle risorse idrocarburiche;
- limiterebbe l'impatto ambientale che deriva dall'uso praticamente esclusivo del petrolio.

Nel presente lavoro vengono presentati i risultati relativi allo studio di metodi di fabbricazione di materiali nanostrutturati, le cui caratteristiche possono rappresentare un ausilio allo sviluppo di tecnologie cosiddette verdi, consentendo l'accumulo e la conversione di energia elettrica proveniente anche da fonti rinnovabili.

#### **1.1.4 Possibili soluzioni**

Come visto, le necessità energetiche di una società moderna sono elevate. Una profonda revisione dello stile di vita globale può aiutare a garantire un futuro al genere umano: per esempio si dovrebbero considerare seriamente sistemi di trasporto pubblico più efficienti, in sostituzione di quelli privati. Occorre limitare, anche la dipendenza dagli idrocarburi come fonte di energia, ricorrendo all'impiego di derivati dalle biomasse, sfruttando meglio i rifiuti, ma anche ricorrendo ad un massiccio impiego di fonti rinnovabili come il sole e il vento. Il momento congiunturale che stiamo vivendo può rappresentare un'opportunità per avviare un periodo di sviluppo basato su nuove tecnologie. In questo senso anche le scelte politiche possono giocare un ruolo importante.



**Figura 1.6 Energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili (escluso idroelettrico) in miliardi di kWh (MSW/LFG = Municipal Solid Waste / LandFill Gas).**

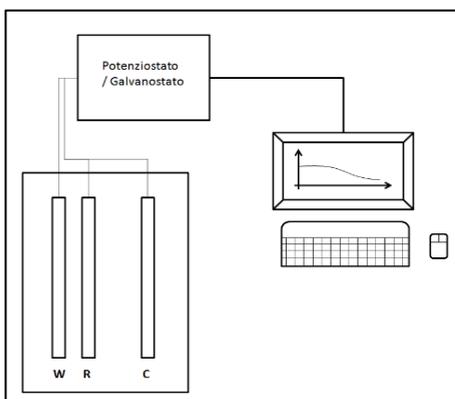
In questo senso l'energia elettrica è guardata con un certo interesse per rispondere alle esigenze energetiche planetarie, rispettando al contempo l'ambiente. Analisti del settore [7] ritengono che nel prossimo futuro la quantità di energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili (idroelettrico escluso) quadruplicherà, arrivando a superare i 400 TWh nei prossimi venti anni (vedi Figura 1.6). per questo motivo il mondo della ricerca si sta impegnando nello studio di sistemi validi di gestione dell'energia elettrica prodotta, ed ecco perché ci si è concentrati, in questo lavoro, nello sviluppo di materiali nanostrutturati per la conversione e l'accumulo di energia elettrica.

## 1.2 Processi elettrochimici

Nel presente lavoro si è proceduto alla fabbricazione di materiali nanostrutturati di interesse tecnologico mediante processi elettrochimici e alla loro caratterizzazione. La scelta di produrre materiali mediante processi elettrochimici può, da un lato, produrre benefici in termini di consumo energetico ed impatto ambientale anche nell'ottica di impiegare come fonte di energia elettrica quella proveniente da fonti alternative, e per il fatto che non è richiesto – tranne in alcuni particolari casi – il ricorso a soluzioni tecnologicamente onerose quali temperature elevate o l'impiego di metodi fisici in ambienti controllati. D'altronde la

trasformazione elettrochimica permette di controllare facilmente tutti i parametri che portano alla realizzazione di un dato materiale, a vantaggio della riproducibilità e del migliore controllo della qualità dei materiali stessi.

Sostanzialmente il processo elettrochimico richiede l'impiego di un'apparecchiatura piuttosto semplice, costituita da un potenziostato/galvanostato, una cella elettrolitica, elettrodi e una soluzione contenente i sali precursori degli elementi che si vuole depositare. Uno schema elementare di un dato sistema è riportato in Figura 1.7. Si riconoscono il potenziostato/galvanostato che fornisce al reattore la tensione o la corrente desiderate. Questo è connesso ad una cella



**Figura 1.7** Schema elementare del sistema potenziostato/galvanostato, cella elettrolitica e computer per l'acquisizione dati.

elettrolitica, dove si realizzano i processi elettrochimici e ad un computer che, tramite un'interfaccia analogica/digitale, riesce a convertire il segnale in ingresso in dati che possono essere acquisiti e immagazzinati. Nella cella elettrolitica, normalmente, sono adoperati tre elettrodi che servono per fabbricare e studiare i materiali. Con la lettera W è stato indicato l'elettrodo di lavoro (o working), mentre con R e C, rispettivamente, si indicano il

riferimento (reference) e il contro elettrodo (counter). Il potenziostato, mediante un dispositivo di controllo, impone una corrente circolante tra W e C, tale che il valore di tensione misurato tra W e R sia quello imposto dall'operatore. In alcuni casi, nel corso del presente lavoro si è proceduto con un assetto a due elettrodi, in cui R e C vengono posti in corto circuito. Con il ricorso al potenziostato/galvanostato è possibile procedere alla fabbricazione per via elettrochimica di materiali di diverse tipologie tra cui metalli, leghe, semiconduttori, ossidi e polimeri.

### 1.2.1 Aspetti fondamentali di cinetica elettrochimica

Si consideri la generica semireazione



dove Ox è la forma ossidata di una specie chimica mentre Red è la sua forma ridotta. Nel verso in cui è scritta la (1.1) si realizza un processo di riduzione e, quindi, l'elettrodo in cui tale processo avviene è il catodo. La reazione inversa è un processo di ossidazione e si realizza all'anodo. A tale processo sarà associata la circolazione di una certa quantità di elettroni e, affinché ciò avvenga, il potenziale dell'elettrodo E, deve scostarsi dal valore di equilibrio  $E^\circ$ , di una determinata quantità detta *sovratensione*  $\eta$  che è funzione della densità di corrente (d.d.c.)  $j$ , cioè della velocità con cui il processo avviene

$$\eta(j) = E(j) - E^\circ \quad (1.2)$$

Per valori di sovratensione superiori a  $\pm 100$  mV, la relazione che lega la densità di corrente alla sovratensione è data dalle equazioni

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (1.3)$$

$$j = -j_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \quad (1.3a)$$

valide, rispettivamente, per i processi catodici ed anodici, dove

- $j_0$  è la densità di corrente di scambio;
- $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento ed è un indice della simmetria della barriera di energia di potenziale;
- $n$  è il numero di elettroni scambiati nel processo elettrochimico;
- $F$  è la costante di Faraday e vale circa  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

Queste equazioni, diagrammate in un piano semi-logaritmico, forniscono le rette di Tafel, che corrispondono all'equazione lineare

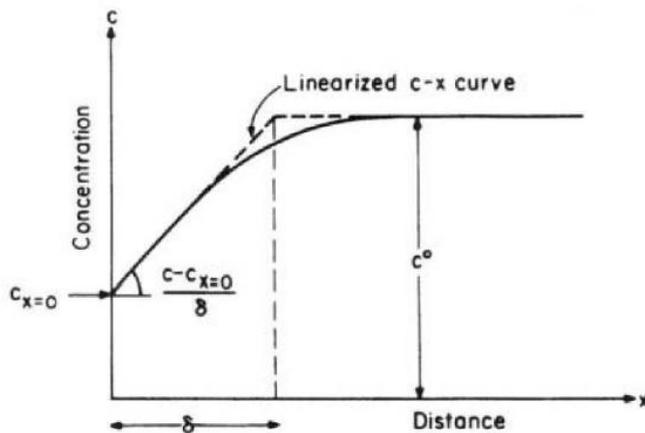
$$\eta = \left(\frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log j_0\right) \pm \left(\frac{2.303 RT}{\alpha n F}\right) \log |j| \quad (1.4)$$

Queste ultime equazioni sono valide nell'ipotesi che lo stadio cineticamente determinante sia il trasferimento di carica. Viceversa, se il processo cineticamente determinante è il trasporto del reagente Ox di (1.1) alla superficie elettrodica, si introduce un termine di densità di corrente limite per il trasporto di materia che

corrisponde al valore di corrente associato a concentrazione nulla di Ox all'interfaccia elettrodo-soluzione

$$j_L = \frac{nFD}{\delta} c \quad (1.5)$$

dove D è il coefficiente di diffusione della specie da depositare, c la concentrazione di bulk,  $\delta$  lo spessore dello strato limite di Nernst e n il numero di elettroni coinvolti nella reazione. Il modello dello strato limite di Nernst riportato in Figura 1.8 assume che la concentrazione della specie ionica Ox vari linearmente dalla superficie dell'elettrodo al bulk per tutto lo spessore  $\delta$ . Questo spessore è praticamente costante fissate le condizioni fluidodinamiche del sistema: all'aumentare del numero di Reynolds, lo spessore diminuisce e, di conseguenza, secondo la (1.5) la corrente limite aumenta.



**Figura 1.8** Modello dello strato limite di Nernst [8].

Nel caso in cui i processi di trasferimento di carica e di trasporto di materia abbiano velocità paragonabili, la concentrazione della specie Ox all'interfaccia elettrodo-soluzione non sarà nulla e può essere calcolata a partire dalla seguente relazione, valida nell'ipotesi che lo spessore dello strato limite sia indipendente dalla concentrazione

$$j = \left(1 - \frac{c_{x=0}}{c}\right) j_L \quad (1.6)$$

La differenza di concentrazione tra l'interfaccia dell'elettrodo e il bulk della soluzione dà luogo ad una sovratensione per polarizzazione di concentrazione, che può essere scritta come

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_{x=0}} \quad (1.7)$$

### 1.2.2 Efficienza di corrente

Quando due o più reazioni avvengono contemporaneamente all'elettrodo (ad esempio deposizione di metallo e sviluppo di idrogeno), solo parte della carica circolata è efficacemente adoperata per il processo di deposizione. Si definisce, così l'efficienza di corrente E.C. dell'*i*-esimo processo come il rapporto tra la d.d.c. richiesta per quella reazione e la d.d.c. totale (intesa come somma delle d.d.c. di tutti i singoli processi)

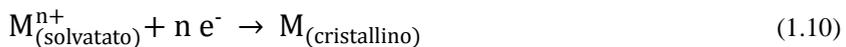
$$\text{E.C.} = \frac{j_i}{\sum_{k=1}^n j_k} = \frac{\frac{w_i}{n_i}}{\sum_{k=1}^n \frac{w_k}{n_k}} = \frac{\frac{Q_i}{n_i}}{\sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{n_k}} \quad (1.8)$$

grazie alla legge di Faraday è possibile esprimere l'efficienza di corrente in una qualsiasi delle relazioni riportate in (1.8). Nel caso in cui le reazioni coinvolte scambino tutte lo stesso numero *n* di elettroni, l'efficienza di corrente è data dal rapporto tra la carica consumata per realizzare l'*i*-esima reazione e la carica totale circolata, cioè

$$\text{E.C.} = \frac{Q_i}{Q} \quad (1.9)$$

### 1.2.3 Accrescimento di materiali per elettrodeposizione

In un processo di elettrodeposizione di un metallo, generalmente uno ione solvatato  $M^{n+}$  viene trasferito dalla soluzione all'interno del reticolo cristallino del metallo con un trasferimento di *n* elettroni. Uno schema semplificato è il seguente



Un metallo può essere considerato come un reticolo fisso di ioni positivi, immersi in una nuvola elettronica.

### 1.2.3.1 Nucleazione su superficie metallica

La Figura 1.9 mostra il modello generale di elettrodeposizione: lo ione metallico è solvatato in soluzione e, nel caso più comune di soluzioni acquose si troverà nella forma  $[M(H_2O)_x]^{n+}$ . Nel processo di adsorbimento dello ione solvatato, questo dà luogo ad un processo di perdita delle molecole di acqua di solvatazione e si muove casualmente sulla superficie isopotenziale del reticolo sino ad un sito di incorporazione, cioè fino ad un difetto del reticolo cristallino in cui l'ad-atomo consolida il proprio legame con la superficie, perdendo completamente l'acqua di solvatazione residua e collocandosi nella posizione energeticamente più favorevole.

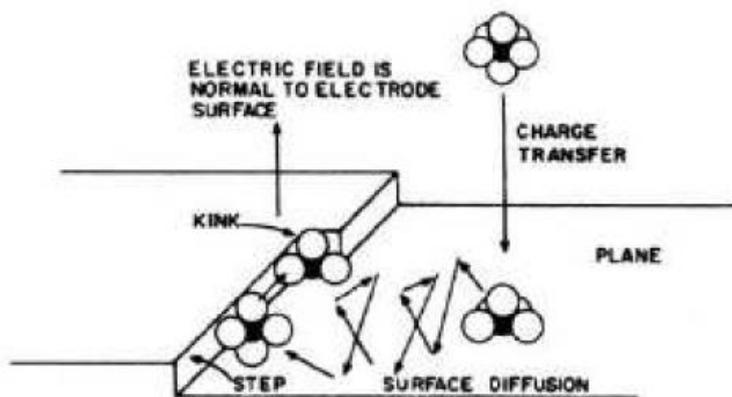


Figura 1.9 Fasi consecutive di incorporazione di uno ione in un difetto del reticolo [9].

A causa della grande disomogeneità strutturale della superficie dell'elettrodo, la deposizione di uno ione metallico può procedere attraverso un numero diverso di step, come espresso di seguito

- **trasferimento diretto di uno ione solvatato in una vacanza del reticolo:** il processo più semplice di incorporazione dello ione nel reticolo cristallino in accrescimento prevede la diretta interazione tra lo ione solvatato e gli elettroni, direttamente in corrispondenza di una vacanza nel reticolo (Figura 1.10);

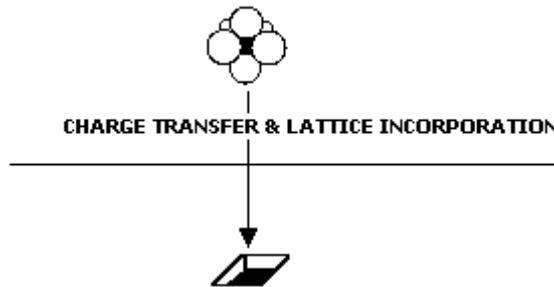


Figura 1.10 Trasferimento diretto dello ione solvatato in una vacanza del reticolo cristallino [10].

- **meccanismo di trasferimento ionico step-edge:** come si vede in Figura 1.11, questo è un meccanismo di trasferimento diretto verso il sito di accrescimento. Esso ha luogo su qualsiasi superficie che presenti un difetto a gradino ed avviene, una volta che lo ione si trovi in prossimità di tale gradino, per semplice diffusione lungo il bordo del difetto, sino al sito di incorporazione;

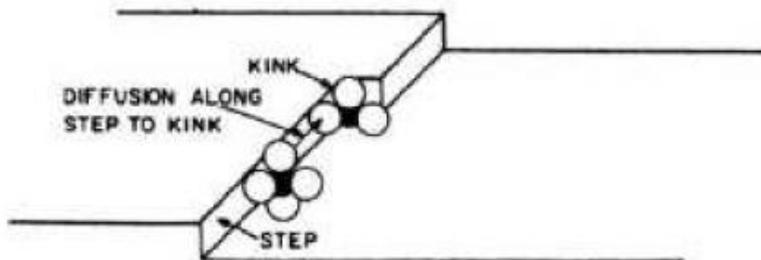


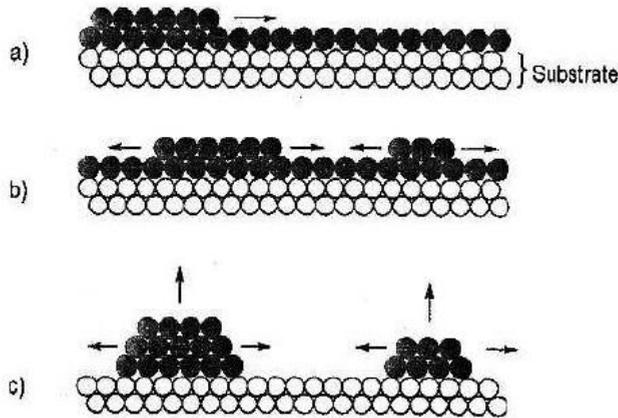
Figura 1.11 Diffusione superficiale lungo un difetto a gradino [11].

- **meccanismo di trasferimento ionico su superficie piana:** lo schema più generale di accrescimento del reticolo cristallino è già stato mostrato in Figura 1.9. Lo ione in soluzione si adsorbe sulla superficie dell'elettrodo in una zona piana ed essendo ancora debolmente legato al reticolo cristallino del materiale è libero di diffondere sulla superficie alla ricerca di un sito, come

un bordo di un gradino, in cui lo ione incorporato si troverà in una situazione di minima energia.

### 1.2.3.2 Meccanismo di accrescimento

Esistono anche due meccanismi per la formazione di un deposito coerente: la crescita a strato e la crescita tridimensionale dei cristalliti (o crescita nucleazione/coalescenza). Uno schema esplicativo di questi due meccanismi è dato in Figura 1.12.



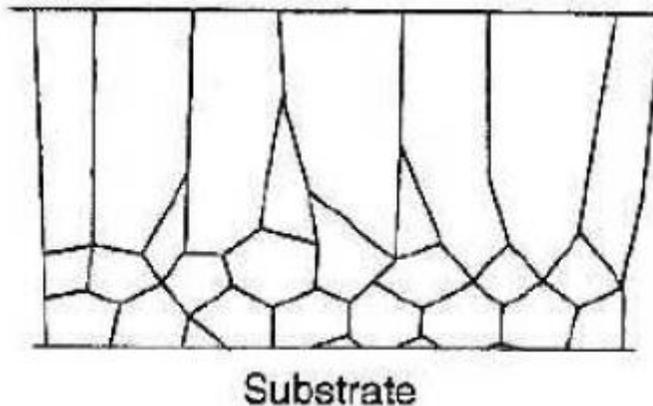
**Figura 1.12** Rappresentazione del meccanismo di crescita a strato (a, b) e per nucleazione-coalescenza (c).

Nel meccanismo di crescita a strato il cristallo si espande su un film discreto di materiale precedentemente depositato: l'accrescimento avviene strato per strato ed il deposito risultante è molto compatto. Questo tipo di accrescimento porta alla formazione di varie strutture cristallografiche dei materiali depositi come, ad esempio, cristalli colonnari, whiskers e fibre.

Nel meccanismo di crescita tramite nucleazione-coalescenza, invece, i componenti strutturali sono cristalliti tridimensionali ed un eventuale deposito coerente è frutto della coalescenza di diversi nuclei di questi cristalliti. La sequenza di crescita dei cristalli con questo meccanismo procede attraverso 4 step: (a) formazione del nucleo isolato e crescita, (b) coalescenza di più cristalliti, (c) formazione di un reticolo tra i vari nuclei, (d) formazione di un deposito continuo.

### 1.2.3.3 Anomalie degli accrescimenti

Esiste una certa competizione tra i processi di nucleazione ed accrescimento che può portare, a seconda delle condizioni operative, a favorirne uno o l'altro ed a determinare microstrutture con forme particolari come quelle colonnari. Come si vede in Figura 1.13, questo tipo di strutture sono composte, nella parte prossima al substrato, da grani fini su cui si accrescono grani che risentono di sforzi di compressione e tendono ad assumere la caratteristica forma allungata man mano che ci si allontana dalla base. Questo tipo di crescita può essere interpretato come il risultato della competizione tra le velocità di crescita di grani adiacenti: i grani a energia superficiale minore crescono più velocemente di quelli ad alta energia superficiale. La rapida crescita dei primi a spese degli altri porta ad una dimensione media dei grani molto alta con aumento dello spessore del deposito e con la transizione da grano fine a grano allungato man mano che ci si allontana dalla superficie del substrato.



**Figura 1.13** Sezione di un deposito di tipo colonnare.

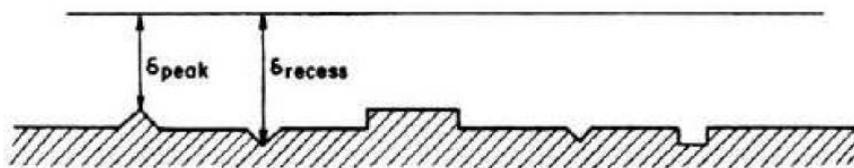
Come già detto, il processo di formazione delle strutture colonnari è promosso da un campo di sforzi di compressione che possono portare anche a formazione di whisker alla superficie del metallo in accrescimento. Gli sforzi di compressione nascono durante il processo di accrescimento del deposito per la formazione di composti intercristallini. Il processo può essere esaltato dalla presenza di ioni

estranei che diffondono nel reticolo cristallino e depresso dall'impiego di opportuni additivi [12].

Se la crescita del deposito non è adeguatamente sostenuta dal continuo apporto di ioni, cioè se il processo di deposizione è cinematicamente controllato dal trasporto diffusivo, oltre ad avere problemi di densità di corrente limite  $j_L$ , si verificheranno sostanziali differenze morfologiche causate dal fatto che alcune parti dell'elettrodo, ricevono un maggiore apporto di ioni al sito di accrescimento. Come visto per la d.d.c. limite, la variazione della concentrazione con la distanza può essere linearizzata in prossimità della superficie dell'elettrodo entro lo strato limite  $\delta$ . Se le altezze degli eventuali picchi e rientranze sulla superficie dell'elettrodo sono piccole rispetto allo spessore dello strato limite (come si vede nella Figura 1.14), si possono definire gli spessori  $\delta_{picco}$  e  $\delta_{valle}$  e, di conseguenza

$$\begin{aligned} \delta_{picco} < \delta_{valle} \Rightarrow j_{picco} &= \frac{nFD}{\delta_{picco}} (c - c_{x=0}) > j_{valle} = \\ &= \frac{nFD}{\delta_{valle}} (c - c_{x=0}) \end{aligned} \quad (1.11)$$

per cui la velocità di deposizione sarà maggiore dove la superficie presenta delle sporgenze.



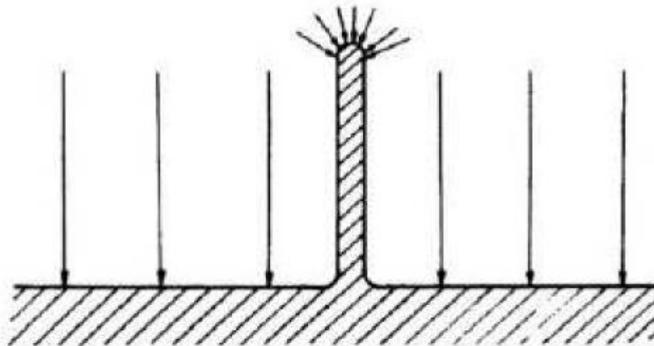
**Figura 1.14** Microrugosità superficiale [13].

Per quanto detto, l'accrescimento di un picco sulla superficie può avvenire molto rapidamente e portare così alla formazione di microstrutture tutt'altro che compatte quali le dendriti. Diverse sono le teorie che cercano di descrivere le anomale cinetiche di accrescimento degli elettrodi, ma una trattazione semplificata, basata sulla (1.11) è più che sufficiente, in questa sede, per giustificare la formazione di dendriti sulla superficie del materiale in accrescimento.

Supponiamo che la crescita del deposito avvenga su una superficie planare su cui non sono presenti degli avvallamenti, ma che sia presente un picco avente la forma riportata in Figura 1.15. Supponiamo ancora che il raggio di curvatura dell'estremità sia nell'ordine dei  $10^{-6}$  cm (valore comparabile con le dimensioni delle nanostrutture descritte in seguito, con una dimensione caratteristica di  $10^{-7}$  cm). Esisterà un punto in cui il raggio di curvatura sarà molto più piccolo dello spessore dello strato limite ( $r \ll \delta$ ). In queste condizioni il meccanismo di diffusione sarà sferico e la densità di corrente limite non sarà data più dalla (1.5), ma da

$$j'_L = \frac{nFD}{r} c \quad (1.12)$$

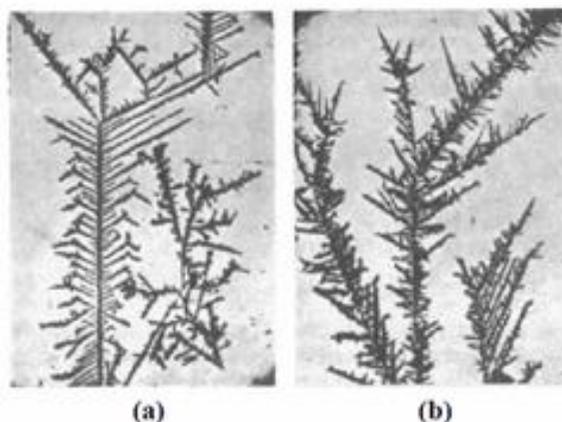
Poiché  $r \ll \delta$  è ovvio che la corrente limite è molto più alta sulla punta che su qualsiasi altra superficie, anche su un'altra sporgenza con raggio di curvatura paragonabile a  $\delta$ .



**Figura 1.15** Descrizione della teoria elementare della formazione di dendriti [14].

Un'altra caratteristica di queste punte è che, essendo molto pronunciate e con un'alta densità di difetti, avranno una corrente di scambio per la deposizione più alta se paragonata con le superfici planari, per cui anche la sovratensione per l'attivazione del processo sarà più bassa.

La Figura 1.16 mostra alcuni esempi di dendriti; queste strutture ramificate creano non pochi problemi qualora si intenda ottenere un deposito compatto e richiedono, in alcuni casi, l'utilizzo di complessanti per evitarne la formazione.



**Figura 1.16** Micrografie SEM di strutture dendritiche di argento (a) e cadmio (b) [15].

#### **1.2.3.4 Effetto degli additivi**

L'aggiunta di additivi alla soluzione elettrolitica ha degli effetti positivi sulla compattezza del deposito finale, in quanto complessano gli ioni e ne migliorano l'adsorbimento sulla superficie. Esistono due tipi di adsorbimento: chimico e fisico. Nel primo, le forze attrattive di natura chimica (legami covalenti e dativi) permettono un'interazione maggiore tra superficie e ione da adsorbire; le energie in gioco sono molto più alte che per l'adsorbimento fisico: 5 kcal/mol contro 80 kcal/mol. Gli additivi adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo migliorano la cinetica di elettrodeposizione perché diminuiscono la concentrazione dei siti di accrescimento e degli ad-ioni, influenzano il coefficiente di diffusione ed in generale abbassano l'energia di attivazione del processo di accrescimento.

Gli effetti principali non riguardano solo la cinetica: gli additivi influenzano la propagazione dei difetti cristallografici, come i gradini, e migliorano l'aggregazione dei siti di accrescimento a favore di un deposito planare e compatto piuttosto che dendritico o colonnare.

### **1.3 Materiali nanostrutturati**

La realizzazione di materiali sotto forma nanostrutturata può garantire vantaggi che non sono possibili ricorrendo agli analoghi prodotti di bulk. Ciò è dovuto, fondamentalmente, all'elevata superficie specifica, cioè all'elevata superficie

esposta in rapporto alla massa del materiale fabbricato. Si consideri, inoltre, che i materiali nanostrutturati possono presentare una differente struttura elettronica rispetto agli analoghi prodotti di bulk e ciò può intervenire sulla quantità di energia totale del materiale e, quindi, sulla sua stabilità termodinamica [16], al punto tale da realizzare assetti cristallografici differenti da quelli usuali. Infine, un materiale nanostrutturato può presentare un elevato numero di siti reattivi in relazione all'area specifica e ciò ne permette un impiego più efficiente. Per questi motivi, i materiali nanostrutturati hanno visto un sempre maggiore impiego in settori quali la catalisi eterogenea [17, 18], perché presentano un'elevata superficie esposta in relazione alla massa attiva e al contempo permettono elevate selettività.

I materiali nanostrutturati, inoltre, grazie alla diminuzione delle dimensioni caratteristiche, permettono trasporti di materia attraverso un campo tridimensionale di diffusione. In pratica, ogni singola nano particella (o nanowire) può essere vista come un elettrodo di dimensioni minori dello strato diffusivo. Ciò si traduce in un aumento delle velocità di reazione chimiche o elettrochimiche, perché il processo veloce di trasferimento dell'elettrone risente meno dei limiti imposti dal trasporto di massa dei reagenti verso la superficie dell'elettrodo. Da ciò deriva un impiego di nano elettrodi per il rilevamento sensibile di sostanze chimiche presenti in tracce [19, 20].

La disposizione di elementi nanostrutturati monodimensionali permette un incremento delle prestazioni di memorie magnetiche con la comparsa del fenomeno del supermagnetismo grazie all'anisotropia del dominio magnetico indotto dallo sviluppo longitudinale [21]. Ma anche per i dispositivi fotovoltaici sono previsti miglioramenti sensibili [22], con assorbimenti maggiori delle radiazioni e una migliore distribuzione dei carrier. Infine, le proprietà meccaniche risultano, solitamente, migliorate [23] e si prevede un impiego massiccio di elementi monodimensionali nanometrici (NWs) anche in dispositivi elettronici [24] e acustici [25].

I materiali nanostrutturati possono essere realizzati mediante diverse tecniche quali la chemical vapour deposition (CVD) [26] e i metodi litografici [27].

Il metodo prevalentemente utilizzato in questo lavoro prevede il ricorso a stampi con pori di dimensioni nanometriche da cui è possibile liberare le nanostrutture dopo dissoluzione del template. Il pioniere di questa tecnica è C. P. Bean che, in una patent della General Electric del 1969 [28], ha avviato la ricerca in questo ambito. Successivamente si sono susseguiti numerosi lavori scientifici a partire da quelli di Martin [29, 30] che ha adottato un metodo semplice e riproducibile per l'ottenimento di depositi in template, attraverso processi elettrochimici. Questo metodo costituisce il riferimento per la ricerca nel campo della sintesi di materiali nanostrutturati mediante template.

### Riferimenti bibliografici

- 
- [1] U. S. Energy Information Administration (EIA) – Department of Energy (DOE) “Annual Energy Outlook 2010” 2010
  - [2] Terna S.p.A. “Dati statistici sull’energia elettrica in Italia”, 2009, pag 149, disponibile on-line <http://www.terna.it/> accesso eseguito a gennaio 2011
  - [3] U. S. Energy Information Administration (EIA) – Department of Energy (DOE) “Annual Energy Outlook 2010” 2010
  - [4] British Petroleum “Statistical Review of World Energy 2010” disponibile on-line <http://www.bp.com> accesso eseguito a gennaio 2011
  - [5] U. S. Central Intelligence Agency “The world factbook” disponibile on-line <http://www.cia.gov> accesso eseguito a gennaio 2011
  - [6] European Photovoltaic Industry Association (EPIA) <http://www.setfor2020.eu/> accesso eseguito a gennaio 2011
  - [7] U. S. Energy Information Administration (EIA) – Department of Energy (DOE) “Annual Energy Outlook 2009” 2009
  - [8] J. O’M. Bockris, Amulya K. N. Reddy “Modern electrochemistry”, Plenum Press/Rosetta Edition, New York, vol 2, 1970, 1056
  - [9] *Ibidem*, 1180
  - [10] *Ivi*
  - [11] *Ibidem*, 1182
  - [12] W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K.-W. Moon, M. E. Williams, G. R. Stafford “Whisker and hillock formation on Sn, Sn-Cu and Sn-Pb electrodeposits”, *Acta Materialia*, 53, 2005, 5033-5050
  - [13] J. O’M. Bockris, Amulya K. N. Reddy “Modern electrochemistry”, Plenum Press/Rosetta Edition, New York, vol 2, 1970, 1219
  - [14] *Ibidem*, 1220
  - [15] *Ibidem*, 1221

- [16] R. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan “Nanoscale Science and Technology”, Wiley, Chichester, 2005
- [17] S. Gao, H. Zhang, X. Wang, W. Mai, C. Peng, L. Ge “Palladium nanowires stabilized by thiol-functionalized ionic liquid: seed-mediated synthesis and heterogeneous catalyst for Sonogashira coupling reaction”, *Nanotechnology*, 16, 2005, 1234
- [18] P. Christopher, S. Linic “Engineering selectivity in heterogeneous catalysis: Ag nanowires as selective ethylene epoxidation catalysts”, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 2008, 11264-11265
- [19] J. J. Watkins, J. Chen, S. Henry, H. D. Abruña, E. Maisonhaute, C. Amatore “Zeptomole voltammetric detection and electron-transfer rate measurements using platinum electrodes of nanometer dimensions”, *Analytical Chemistry*, 75, 2003, 3962-3971
- [20] J. M. Baik, M. Zielke, M. H. Kim, K. L. Turner, A. M. Wodke, M. Moskovits “Tin-oxide-nanowire-based electronic nose using heterogeneous as a functionalization strategy”, *ACS Nano*, 4, 2010, 3117-3122
- [21] L. Piraux, S. Dubois, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, J. M. George, J. L. Maurice, A. Fert “Anisotropic transport and magnetic properties of arrays of sub-micron wires”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165, 1997, 352-355
- [22] B. M. Kayes, M. A. Filler, M. C. Putnam, M. D. Kelzenberg, N. S. Lewis, H. A. Atwater “Growth of vertically aligned Si wire arrays over large areas (>1 cm<sup>2</sup>) with Au and Cu catalysts”, *Applied Physics Letters*, 91, 2007, 103110
- [23] Q. Tang, Y. Tong, Y. Zheng, Y. He, Y. Zhang, H. Dong, W. Hu, T. Hassenkam, T. Bjørnholm “Organic nanowires: organic nanowire crystals combine excellent device performance and mechanical flexibility”, *Small*, 7, 2011, doi: 10.1002/sml.201190001
- [24] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath “A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10<sup>11</sup> bits per square centimeter”, *Nature*, 445, 2007, 414-417
- [25] R. Agrawal, H. D. Espinosa “Giant piezoelectric size effect in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation”, *Nano Letters*, 2011, DOI: 10.1021/nl104004d
- [26] T. M. Chen, F. M. Pan, J. Y. Hung, L. Chang, S. C. Wu, C. F. Chen “Amorphous carbon silicon nanotips fabricated by MPCVD using anodic aluminium oxide as template” *Journal of the Electrochemical Society* 154, 2007, D215-D219
- [27] B. D. Terris, T. Thomson “Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 2005, R199-R222
- [28] C. P. Bean “Process for filling pores”, American patent US3483095, 1969
- [29] R. M. Penner, C. R. Martin “Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles” *Analytical Chemistry*, 59, 1987, 2625-2630

---

[30] R. M. Penner, C. R. Martin “Ultramicroelectrode ensembles”, American patent  
US5174883, 1992



## **CAPITOLO 2 – PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DI ALCUNI DISPOSITIVI ELETTROCHIMICI**

### **2.1 Materiali nanostrutturati per applicazioni in campo energetico**

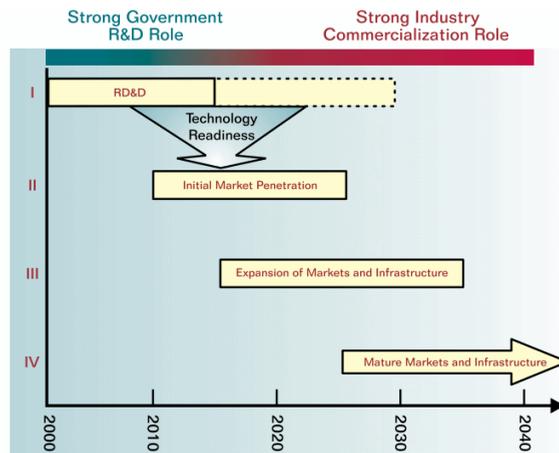
Nella presente tesi si relaziona su materiali nanostrutturati, fabbricati con l'obiettivo specifico di essere adoperati in dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione di energia elettrica. Questi materiali possono trovare impiego anche in altri settori della tecnica, ma la fabbricazione e il loro successivo sviluppo è qui proceduto con il fine di realizzare elettrodi per elettrolizzatori di tipo polymer electrolyte membrane o PEM (Pd-Co e RuO<sub>2</sub>) e accumulatori sia al piombo-acido (Pb, PbO<sub>2</sub>) sia al litio-ione (Sn-Co e Sn-Cu). In questo capitolo vengono brevemente riportati i meccanismi di funzionamento di tali dispositivi.

### **2.2 Idrogeno: vettore energetico**

L'idrogeno è l'elemento chimico più abbondante sulla terra (e non solo). Infatti, si trova in forma combinata con un numero elevato di composti: si pensi all'acqua (di cui costituisce il 66% in moli) oppure ai composti idrocarburici (aventi formula generica C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) e ai carboidrati. Proprio per il fatto che l'idrogeno non è disponibile come specie chimica pura, occorre convertire composti che lo contengono. Non essendo disponibile allo stato elementare occorre convertire alcuni composti che contengono idrogeno per poterlo utilizzare, per questo motivo l'idrogeno è un vettore di energia e non una materia prima.

Alcuni composti dell'idrogeno sono normalmente adoperati per la conversione di energia chimica in termica e poi da questa in altre forme di energia, ma, come ben sappiamo questi hanno il difetto di produrre anche ingenti quantità di coprodotti quali CO e CO<sub>2</sub>, che influenzano fortemente l'inquinamento ambientale. L'idrogeno,

invece, permette l'ottenimento di energia senza produrre sostanze inquinanti. In realtà dalla combustione diretta di  $H_2$  con aria si formano ossidi di azoto a causa delle elevate temperature raggiunte. Se, invece, l'idrogeno è adoperato come reagente in fuel cell, dove si ha la conversione diretta di energia chimica in elettricità e calore, senza ricorrere a processi termici, non solo non si ha rilascio di sostanze inquinanti ma si realizza anche una trasformazione efficiente, non essendo limitata dal ciclo di Carnot.



**Figura 2.1** Time-line per l'affermarsi di un'economia basata sull'idrogeno secondo [1].

Perché l'impiego dell'idrogeno per l'alimentazione delle fuel cell sia il più ampio possibile, occorre distribuirlo in modo economico e semplice agli utilizzatori (utenze domestiche e automobili). Si consideri, infatti, che l'idrogeno è un gas e la sua distribuzione presenta problemi di stoccaggio e trasporto in condizioni di sicurezza ed economicità. Un settore molto importante della ricerca, infatti, si sta sviluppando per lo studio di tutti quei sistemi che permettono lo stoccaggio e anche il trasporto di idrogeno da strutture centralizzate per la produzione di idrogeno verso gli utilizzatori finali. Questo non è un fattore di scarsa rilevanza perché rappresenterà un passo importante nell'affermarsi di un'economia basata su questo gas. Ed è un argomento di cui non ci si occuperà nel presente lavoro, se non marginalmente.

Secondo il Department of Energy l'economia basata sull'idrogeno può svilupparsi attraverso gli step successivi riportati in Figura 2.1. In una prima fase,

che coincide con il periodo che stiamo attraversando, si devono porre le basi tecnologiche e scientifiche per sviluppare i dispositivi utili ad incontrare e a soddisfare i bisogni del mercato. Questa fase, indicata con I in Figura 2.1 è, forse, la più critica per il dispendio di risorse economiche e per la necessità di competere con il sistema energetico consolidato basato sugli idrocarburi.

Successivamente (Fase II) è prevista la realizzazione di una rete di distribuzione costituita da piccole stazioni di produzione delocalizzate sul territorio. In questo modo è possibile avviare la penetrazione dell'idrogeno nel mercato energetico a costi relativamente contenuti. Nella fase dello sviluppo di tale sistema energetico, quindi, è stato valutato come conveniente l'installazione di tanti distributori/produttori di idrogeno là dove le utenze possono facilmente accedere, come nelle stazioni per il rifornimento degli autoveicoli. Questi distributori saranno inizialmente anche i punti di produzione di idrogeno: la stazione di pompaggio è collegata ad un impianto fotovoltaico o eolico (nella migliore delle ipotesi), ma anche ad una linea di distribuzione di elettricità prodotta da altre fonti. Il basso rendimento nella conversione energetica di tali impianti di piccole dimensioni è bilanciato dal basso costo di investimento necessario per il trasporto di idrogeno alle utenze [2].

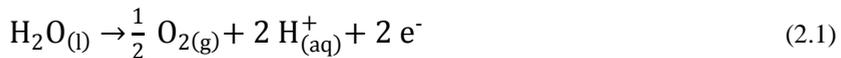
Impianti pilota sono già stati realizzati, o sono in corso di realizzazione, in posti difficilmente raggiungibili dalla rete di distribuzione di energia elettrica, proprio per agevolare la penetrazione dell'idrogeno in situazioni in cui può risultare economicamente competitivo (a titolo di esempio [3]). Parallelamente si devono sviluppare quei sistemi per il trasporto di idrogeno come gas compresso o come liquido sottoraffreddato, sistemi che presentano altri problemi e alti costi per i materiali date la proprietà intrinseche dell'idrogeno e soprattutto la sua bassa densità di energia ( $11 \text{ MJ Nm}^{-3}$  contro i  $33000 \text{ MJ m}^{-3}$  della benzina).

Quindi, per la fase di penetrazione dell'economia basata sull'idrogeno, diventa irrinunciabile disporre di un numero molto elevato di elettrolizzatori per la conversione di energia elettrica in idrogeno da distribuire agli autoveicoli, ma anche di dispositivi economici che permettano la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili.

Gli step successivi riguardano il consolidamento del mercato dell'idrogeno con la realizzazione di infrastrutture che in una prima fase sono economicamente non sostenibili.

### 2.2.1 Produzione di idrogeno per via elettrochimica. Aspetti termodinamici e cinetici

Un elettrolizzatore permette lo splitting della molecola di acqua nei suoi componenti. Le semireazioni che si realizzano sono



Come si vede il chimismo è molto semplice e le reazioni sono note da ormai più di un secolo. Nonostante questo i problemi da risolvere per rendere gli elettrolizzatori interessanti sul piano commerciale sono ancora tanti.

L'energia libera di Gibbs associata alla reazione (2.3) è, data dalla relazione

$$\Delta G = \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_{2(g)}} + \mu_{\text{H}_{2(g)}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}} = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.4)$$

dove il generico  $\mu_i$  è il potenziale chimico della specie  $i$ -esima e  $\Delta G^\circ$  è la variazione di energia standard della reazione. Poiché la reazione avviene all'interno di un sistema elettrochimico in cui non ci sono parti in movimento, ed assumendo condizioni di reversibilità, si ha

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right] = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left[ p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.5)$$

che permette di valutare la forza elettromotrice della cella  $\Delta E$  e al variare delle sue condizioni operative (temperatura, pressione e composizione).  $\Delta E^\circ$  è il valore di f.e.m. in condizioni standar, pari a 1.23 V, mentre  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$  è la costante di Faraday. Dalla definizione di energia libera sappiamo che  $G = H - TS$  o, in termini

di variazioni  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  che sarà un valore positivo per la reazione da realizzare nell'elettrolizzatore.

Dalla prima uguaglianza della (2.5) deriva che

$$\Delta E = \frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} = V_{tn} - \frac{T\Delta S}{nF} \quad (2.6)$$

dove  $V_{tn}$  è la tensione termo-neutrale, cioè quel particolare valore di tensione da applicare per non avere scambi termici con l'ambiente, in condizioni di reversibilità. A temperatura di 25 °C e pressione di 1 bar (condizioni standard) il  $\Delta H^\circ$  di dissociazione dell'acqua vale 285.84 kJ mol<sup>-1</sup> e da questo deriva un  $V_{tn}^\circ = 1.48$  V. Ciò vuol dire che, rispetto al valore termodinamico, è necessario aggiungere 0.25 V per fornire la quantità di calore necessaria a contrastare l'apporto entropico alla reazione (2.3), ma vuol dire anche che se si lavora ad una tensione superiore a 1.48 V si ha generazione di calore, il che equivale a dire che l'efficienza del processo diminuisce a causa di maggiori resistenze (effetti dissipativi).

L'efficienza di cella può esprimersi come

$$\varepsilon = \frac{\Delta E^\circ}{\Delta E} \quad (2.7)$$

dove  $\Delta E$  è la differenza di potenziale ai capi della cella sotto circolazione di una corrente I. In generale

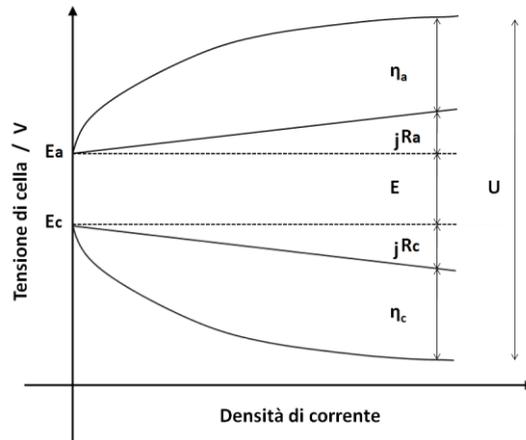
$$\Delta E = \Delta E^\circ - \eta_a - |\eta_c| - \eta_{conc} - IR \quad (2.8)$$

dove:

- $\eta_a$       sovratensione anodica;
- $\eta_c$       sovratensione catodica;
- $\eta_{conc}$     sovratensione di concentrazione;
- IR        cadute ohmiche nella cella (soluzione, separatore, morsetti).

La situazione è schematicamente mostrata in Figura 2.2, dove è possibile vedere che la differenza di tensione  $\Delta E$  differisce dalla f.e.m. per il contributo dei diversi apporti sovratensivi.

All'atto pratico, quindi, occorre trovare il giusto compromesso tra l'efficienza del processo e la sua velocità, intervenendo sulle proprietà elettro-catalitiche del sistema nel suo complesso. L'obiettivo è quello di produrre idrogeno con la più elevata efficienza possibile, limitando le dissipazioni che, come mostrato in Figura 2.2, dipendono dalla d.d.c. e, quindi, dalla velocità con cui si realizza il processo di idrolisi dell'acqua.



**Figura 2.2 Andamento della tensione di cella in funzione della densità di corrente.**

Le dissipazioni ohmiche dipendono dall'ingegneria dell'elettrolizzatore. In particolare, scelta di materiali e progettazione dei componenti intervengono in modo sostanziale su questo termine. Nel corso degli anni si sono avuti sostanziali miglioramenti con l'adozione dell'assemblaggio MEA (Membrane Electrode Assembly) in cui si realizza l'intimo contatto tra i catalizzatori e la PEM, riducendo il cammino medio dell'elettrolita ed agevolando lo sviluppo di gas.

Per quanto riguarda, invece, la sovratensione d'elettrodo, questa dipende dalla d.d.c. con legge logaritmica. La relazione tra la densità di corrente  $j$  e sovratensione, infatti, è data dall'equazione di Butler-Volmer, in cui il primo termine esponenziale definisce il contributo della sovratensione anodica, mentre il secondo è relativo al contributo di sovratensione catodica

$$j = j_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left( - \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (2.9)$$

$j_0$  è la densità di corrente di scambio,  $\eta$  è la sovratensione ed  $\alpha$  è il coefficiente di simmetria della barriera. Le altre grandezze sono state già definite in (2.4) e (2.5).

Questa equazione dà la sovratensione associata al processo di trasferimento di carica elettrica all'elettrodo. Può essere semplificata a seconda che si consideri il sistema operante a bassa oppure ad alta sovratensione.

Se il valore di sovratensione si mantiene inferiore a 10 mV, si possono sviluppare i termini esponenziali secondo serie di Taylor troncate al secondo termine, ottenendo

$$j = j_0 \left[ 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta - 1 + \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] = j_0 \frac{n F}{RT} \eta \quad (2.10)$$

vale a dire una correlazione lineare tra la d.d.c. e la sovratensione  $\eta$ .

A valori di sovratensione dell'ordine di  $\pm 50$  mV si può trascurare un contributo di sovratensione rispetto all'altro. Così per più elevate sovratensioni anodiche si può trascurare il contributo catodico ottenendo

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (2.11)$$

da cui deriva che  $\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta$  e, quindi  $\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln j$  e, infine

$$\eta = a + b \log j \quad (2.12)$$

L'analogo per alte sovratensioni catodiche è dato dalla relazione (2.12a)

$$\eta = a - b \log |j| \quad (2.12a)$$

I parametri  $a$  e  $b$ , definiti dai termini derivanti dalla equazione di Butler-Volmer, sono funzione della natura del materiale elettrocatalitico scelto secondo i valori dei coefficienti di simmetria della barriera e delle d.d.c. di scambio.

### 2.2.2 Elettrolizzatori di tipo PEM

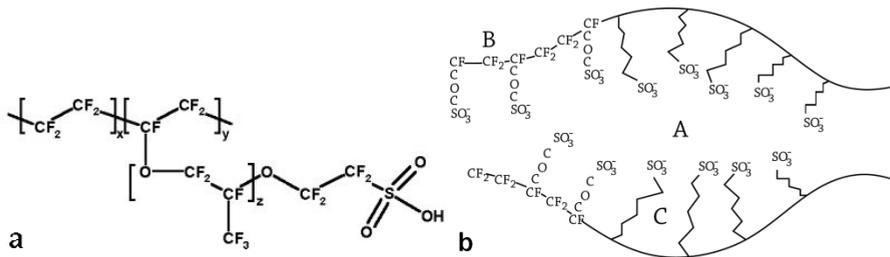
Attualmente vengono prodotti due tipologie di elettrolizzatori che sembrano rispondere efficacemente alle richieste di una produzione distribuita di idrogeno. Gli elettrolizzatori alcalini e quelli a membrana (tecnologia PEM). I secondi presentano indubbi vantaggi sugli elettrolizzatori alcalini:

- garantiscono densità di corrente più elevate di un ordine di grandezza (si passa da circa  $0.2 \text{ A cm}^{-2}$  fino a  $3 \text{ A cm}^{-2}$ );
- non necessitano di elettroliti liquidi circolanti proprio perché l'elettrolita è solido;
- questo tipo di elettrolizzatore è un sistema molto versatile per la rapidità con cui si porta a regime nella produzione del gas;
- la presenza della membrana serve anche a mantenere separati i flussi di idrogeno e di ossigeno, garantendo l'ottenimento di gas di alta purezza.

Di contro la tecnologia PEM è meno diffusa perché caratterizzata da maggiori costi di produzione, connessi all'impiego di catalizzatori basati su metalli nobili, di membrane perfluorurate e, inoltre, richiede acqua con un elevato grado di purezza per allungare l'esercizio utile del dispositivo (la membrana è estremamente sensibile alla presenza di cationi in soluzione).

### **2.2.2.1 Membrane polimeriche conduttive**

La membrana, il cuore della tecnologia PEM, è normalmente realizzata con superacidi polimerici che hanno la capacità di trasportare cationi. Il polimero più adoperato è il Nafion™, materiale protetto da brevetto DuPont. La struttura chimica del polimero e il suo meccanismo di reazione sono riportati in Figura 2.3. Come si vede è un copolimero di poli-tetrafluoroetilene (B) e un etere perfluorurato (C) che presenta una funzione sulfonica (A) ad un'estremità. I tre gruppi indicati con le lettere maiuscole sono responsabili delle proprietà meccaniche e chimiche del polimero. Infatti, il poli-tetrafluoroetilene (PTFE) è un gruppo idrofobico e conferisce consistenza meccanica al polimero, mentre il gruppo solfonico terminale è idrofilo e permette il trasferimento di  $\text{H}^+$  mediante salti tra gruppi adiacenti (meccanismo di conduzione per hopping). Il gruppo C, ha un grado di idrofilia intermedia tra i due precedenti e conferisce una discreta mobilità a  $-\text{SO}_3\text{H}$ , favorendo la conduzione ionica.



**Figura 2.3** Struttura chimica (a) e meccanismo di reazione (b) del Nafion™.

In Figura 2.3b è riportato uno schema elementare che descrive il comportamento del Nafion™ in presenza di acqua. All'interno del polimero si organizzano degli aggregati (cluster) in corrispondenza ai siti in cui si concentrano i gruppi idrofili (A) e l'acqua di idratazione. Questi cluster hanno dimensioni caratteristiche di 30÷40 Å e sono interconnessi mediante canali di circa 10 Å, le cui pareti sono costituite da PTFE. Attraverso questa serie di canali di dimensioni atomiche è possibile trasportare gli ioni  $H^+$ .

La membrana realizzata con Nafion™ (e analogamente gli altri polimeri perfluorurati)

- permette, sotto gradiente di concentrazione degli ioni  $H^+$ , il trasporto tra i due comparti della cella elettrochimica;
- avendo una struttura che si basa sul PTFE è stabile chimicamente e anche termicamente fino a circa 190 °C;
- nonostante sia molto sottile (50-175 micron), non permette il passaggio dei gas che si sviluppano, mantenendo ossigeno e idrogeno separati tra loro. Questo è fondamentale per l'efficienza del processo e può produrre una ricaduta positiva sull'economia degli elettrolizzatori PEM grazie al mercato dell'ossigeno [4].

Come detto prima il costo di questi polimeri è piuttosto elevato: circa 200 \$ per produrre 1 Nm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> di H<sub>2</sub> alla densità di corrente di 1 A cm<sup>-2</sup> [5] e ciò spiega l'intenso lavoro di gruppi di ricerca e imprese che cercano di sviluppare materiali polimerici alternativi al Nafion™.

Si consideri, infine, che la membrana polimerica perfluorurata descritta in questo paragrafo è adoperata tanto negli elettrolizzatori quanto nelle fuel cell di tipo PEM.

### 2.3 Elettrochimica degli accumulatori

Le reazioni elettrochimiche spontanee possono produrre energia elettrica.

Se in una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$  si inserisce dello zinco metallico, si realizza spontaneamente la reazione



grazie al trasferimento di elettroni tra lo zinco (specie riducente) e gli ioni rameici (specie ossidante). In questa reazione il trasferimento di elettroni avviene in modo caotico e l'energia chimica si trasforma in calore. Se la stessa reazione si realizza separando i metalli (rame e zinco) tramite un conduttore elettrolitico, si determina una differenza di potenziale ai capi dei conduttori metallici e ciò genera un flusso di elettroni (corrente). Quella adesso descritta è la pila di Volta che permette di recuperare lavoro elettrico.

Una pila (o cella elettrochimica) è, quindi, un dispositivo elettrochimico che permette la conversione spontanea dell'energia chimica immagazzinata in energia elettrica, attraverso una reazione elettrochimica (processo redox). Nel caso di un sistema ricaricabile, la pila (o più propriamente accumulatore) si comporta come un elettrolizzatore e può essere rigenerata imponendo una corrente dall'esterno, realizzando il processo inverso a quello spontaneo e ripristinando il contenuto energetico originale.

La cella elettrochimica, quindi, è costituita da tre elementi:

- Un anodo, cioè un conduttore elettronico o di prima specie il quale cede gli elettroni al circuito esterno e su cui si realizza la reazione elettrochimica di ossidazione;
- Un catodo, un altro conduttore elettronico, il quale accetta gli elettroni provenienti dal circuito esterno e su cui si realizza la riduzione;
- Un conduttore elettrolitico o di seconda specie, ovvero un mezzo che permette il trasferimento dalla carica ionica all'interno della cella tra anodo e catodo.

Dal momento che una pila converte elettrochimicamente l'energia chimica in energia elettrica, il rendimento di tale conversione non è soggetto alle limitazioni imposte dal ciclo di Carnot, come invece avviene per le macchine termiche. Pertanto, le pile sono capaci di ottenere elevate efficienze di conversione dell'energia.

Collegando più celle elettrolitiche tra di loro si realizza una batteria che è in grado di fornire differenti quantità di tensione e corrente, secondo le richieste di un utilizzatore. Nell'uso comune i termini pila, batteria ed accumulatore sono diventati sinonimi.

## **2.4 Informazioni sul piombo**

Il piombo è un metallo duttile e malleabile, facilmente lavorabile per la sua bassa temperatura di fusione (327 °C) e per la sua resistenza alla corrosione è stato adoperato dall'uomo praticamente da sempre. Tra le sue proprietà va menzionata la sua tossicità. Secondo alcuni storici, il piombo è una delle cause della caduta dell'impero romano per il continuo avvelenamento procurato dal metallo impiegato nella costruzione degli acquedotti, uno dei vanti degli antichi romani, ma anche per la demenza da saturnismo indotta dall'uso di acetato di piombo per addolcire il vino [6]. Quale che sia la verità storica, è innegabile che gli antichi romani abbiano fatto largo uso di questo metallo, tanto da produrre il primo esempio di inquinamento industriale per dispersione atmosferica di piombo e, recentemente se ne sono riscontrate tracce in un deposito di torba in Islanda [7]. Tutto questo per sottolineare, qualora ce ne fosse bisogno, che il piombo e i suoi sali costituiscono un pericolo per l'ambiente e per le persone. Proprio a seguito di queste proprietà, il piombo è oggetto di un'intensa opera di recupero e riciclo che, in Italia è condotta dal consorzio COBAT [8] che dichiara un recupero di piombo pari al 100%. Il COBAT assicura la raccolta, il trasporto e il conferimento delle batterie al piombo esauste in impianti convenzionati che garantiscono il recupero del piombo metallico e l'abbattimento o l'eventuale recupero dell'acido solforico, evitando in questo modo la dispersione nell'ambiente di sostanze pericolose per ambiente.

Negli ultimi anni, il piombo e i suoi composti hanno visto diminuire drasticamente il numero di impieghi. Su tutti si cita la messa al bando dei piombo-alchili come antidetonanti nelle benzine.

Nel settore degli accumulatori, invece, il piombo continua ad avere un posto di rilievo, sia per applicazioni stazionarie in abbinamento a fonti rinnovabili [9, 10, 11] sia per l'autotrazione [12, 13, 14].

### **2.4.1 Accumulatori al piombo acido**

L'accumulatore al piombo-acido è un generatore secondario in grado, cioè, di essere ricaricato con l'imposizione di una corrente dall'esterno. In questo modo viene ripristinato il contenuto energetico del dispositivo, realizzando la reazione chimica inversa a quella del processo di scarica.

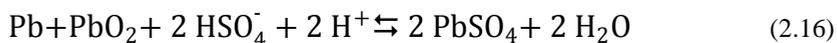
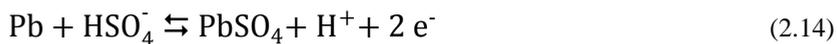
Le batterie al piombo-acido sono quelle più comuni tra le batterie basate sulla chimica del piombo e sono adoperate per la trazione di autoveicoli elettrici (come i cart); per assorbire i picchi di potenza in impianti stazionari e, soprattutto, per l'accensione degli autoveicoli a combustione interna. Le cosiddette SLI (Starting, Lighting and Ignition), così chiamate proprio perché soddisfano le necessità di un autoveicolo nelle fasi critiche di avvio, illuminazione e ignizione della miscela benzina-aria, sono le batterie comunemente montate a bordo delle automobili a combustione interna. Le batterie per auto sono tipicamente formate da 6 celle galvaniche in serie che garantiscono una differenza di potenziale nominale di 12 V. Le celle sono costituite da

- una piastra negativa costituita da polvere di Pb compressa nelle maglie di una griglia in lega Pb-Sb che conferisce una maggiore resistenza meccanica all'elettrodo;
- una piastra positiva in cui  $PbO_2$  in polvere è compressa nelle maglie di una griglia analogamente alla piastra negativa;
- una soluzione elettrolitica acquosa di  $H_2SO_4$  con concentrazione prossima a 4.5 M.

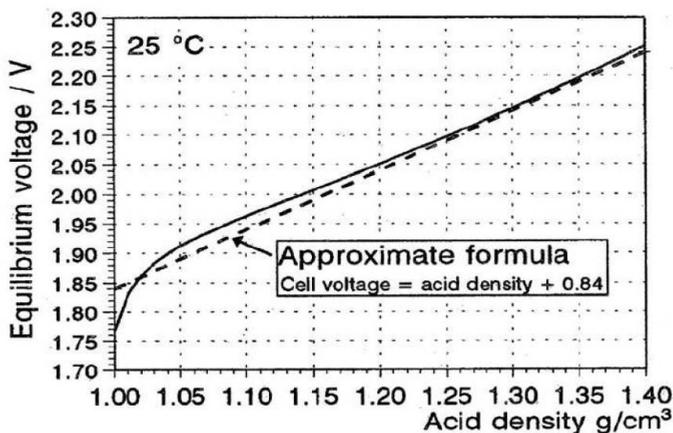
Durante il processo spontaneo di scarica dell'accumulatore, la piastra negativa si comporta da anodo perché dà luogo al processo ossidativo riportato in (2.14)

caratterizzato da un potenziale standard  $E^\circ$  -0.356 V/SHE; la piastra positiva, invece, è il catodo perché reagisce secondo la semireazione (2.15) con  $E^\circ$  +1.685 V/SCE, in (2.16) è riportata la reazione globale.

L'acido solforico presente negli accumulatori al piombo si dissocia principalmente in ioni  $H^+$  e  $HSO_4^-$ , mentre solo l'1% si dissocia completamente fino a  $SO_4^{2-}$ . Alla luce di ciò, le reazioni di cella possono essere scritte come



Le condizioni operative della batteria dipendono dalla concentrazione, o meglio dall'attività, dell'acido solforico in soluzione. Nelle batterie al piombo-acido, infatti, l'elettrolita non agisce solo da conduttore ionico ma partecipa attivamente alla reazione.



**Figura 2.4** Variazione della tensione di equilibrio di un accumulatore al piombo con la densità dell'acido solforico [15].

In Figura 2.4 viene diagrammata la dipendenza tra la tensione di equilibrio e la densità dell'elettrolita, questa è descritta con una buona approssimazione dalla relazione empirica riportata in figura che descrive il fenomeno e che può essere impiegata per valutare lo stato di carica (SOC) di una batteria al piombo-acido.

## 2.4.2 Reazioni agli elettrodi

Come già riportato in (2.14), durante la fase di scarica, il piombo metallico si ossida a  $\text{Pb}^{2+}$  liberando elettroni che migrano attraverso il circuito elettrico al carico esterno. Tuttavia, la solubilità degli ioni  $\text{Pb}^{2+}$  in presenza di  $\text{HSO}_4^-$  o  $\text{SO}_4^{2-}$  è limitata a circa  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  dalla precipitazione di  $\text{PbSO}_4$  sulla superficie dell'elettrodo. Analogamente, al processo catodico di riduzione di  $\text{PbO}_2$  a  $\text{Pb}^{2+}$  segue la precipitazione di  $\text{PbSO}_4$ . Le reazioni inverse si realizzano durante il processo di carica dell'accumulatore, secondo lo schema riportato in Figura 2.5.

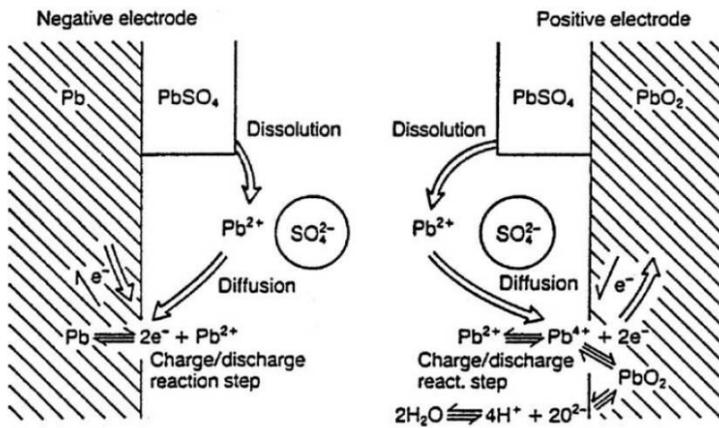


Figura 2.5 Reazioni agli elettrodi durante il processo di carica dell'accumulatore al piombo-acido [16].

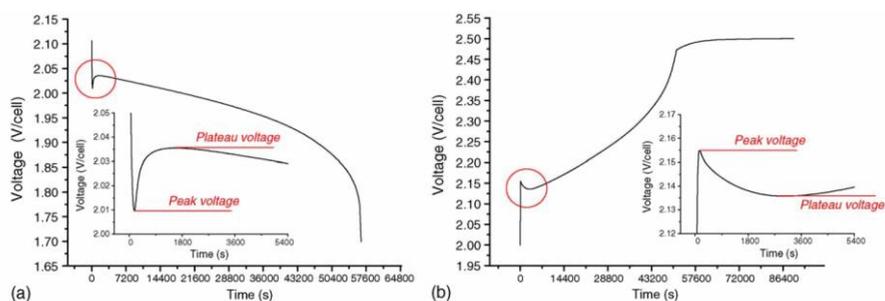
La batteria cesserà di essere operativa se si ricopre di uno strato continuo ed isolante di  $\text{PbSO}_4$  (solfatazione della batteria).

## 2.4.3 Parametri delle batterie

L'esercizio di una batteria può essere valutato da un certo numero di parametri che sono funzione di variabili come corrente, tensione e temperatura. Tali parametri devono essere specificati quando si vogliono comparare diversi risultati sperimentali. Molte delle considerazioni riportate in questa sezione valgono identicamente anche per gli accumulatori al litio-ione di cui si tratterà al paragrafo 2.5.

### 2.4.3.1 Tensione

La f.e.m. di cella è la massima differenza di tensione che si determina tra gli elettrodi di una cella ed è di difficile determinazione. Si possono stabilire, invece, le condizioni prossime alla stabilità termodinamica misurando la differenza di potenziale a circuito aperto (open circuit voltage, OCV) tramite un voltmetro ad altissima impedenza di ingresso posto ai capi dei due elettrodi della cella. Il valore elevato di impedenza garantisce che ci sia una circolazione di corrente trascurabile. La tensione della cella durante la circolazione di corrente (CCV, closed circuit voltage), dipende da diversi fattori quali la corrente stessa, lo stato di carica, ed i cicli di carica/scarica precedenti.



**Figura 2.6 Coup de fouet in fase di scarica (a) e di carica (b) per una cella al Pb-acido [17].**

Il coup de fouet [17], o minimo iniziale di tensione, come visibile in Figura 2.6, è un picco di minimo di tensione di circa 10-30 mV di ampiezza che si registra all'inizio di una fase di scarica di una batteria completamente carica, ovvero un massimo di tensione di 10-80 mV presente all'inizio di una fase di carica di una cella completamente scarica. Verosimilmente il fenomeno è da attribuirsi a sovratensioni per il trasporto di massa di  $\text{HSO}_4^-$ . Il fenomeno è stato invocato da più autori come indicatore dello SOC della cella galvanica, ma occorre tenere presente che dipende da diversi fattori. Primo tra tutti la d.d.c. imposta: una maggiore densità di corrente favorisce il manifestarsi del fenomeno. E, secondariamente, dipende dalla storia di carica/scarica della cella.

### 2.4.3.2 Capacità

La capacità di una batteria è definita come la quantità di carica elettrica (in Ah) che può essere accumulata e ceduta dalla batteria. Quando si scarica una batteria la capacità può essere calcolata dalla relazione seguente

$$C = \int_0^t I(t) dt \quad (2.17)$$

Durante la scarica di una batteria i parametri che, influenzano la capacità sono

- Corrente di scarica;
- Tensioni limite, dette anche tensioni di cut-off;
- Temperatura;
- Stato pregresso di carica della batteria.

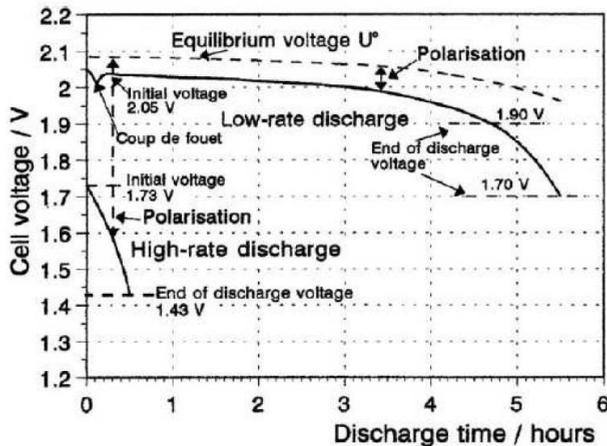


Figura 2.7 Curve tipiche di scarica (veloce e lenta) di una batteria secondaria al piombo-acido [18].

La Figura 2.7 mostra due tipici esempi di curve di scarica degli accumulatori al piombo: la curva superiore mostra l'andamento a bassa C-rate, quella inferiore ad alta C-rate. La differenza tra le due curve è da attribuire sia ad una maggiore caduta ohmica sia ad un incremento nelle sovratensioni ad alta C-rate.

La linea tratteggiata rappresenta la tensione di equilibrio che decresce gradualmente col procedere della scarica a causa della diluizione dell'acido solforico (vedi Figura 2.4). La capacità nominale di una batteria è sempre fornita dal costruttore come valore di riferimento e, di solito è definita ad una data corrente di

scarica costante (C-rate) e ad una temperatura di 20 °C. Per le applicazioni più comuni si considerano C-rate di C/5, C/10, C/20 che si riferiscono, rispettivamente, alla corrente costante necessaria per scaricare completamente la batteria in 5, 10 e 20 ore.

### 2.4.3.3 Modalità di scarica

Abbiamo appena visto che una batteria si può scaricare a corrente costante e questo metodo è impiegato per definire la capacità della batteria. Esistono altre modalità di scarica e intervengono sulle prestazioni della batteria.

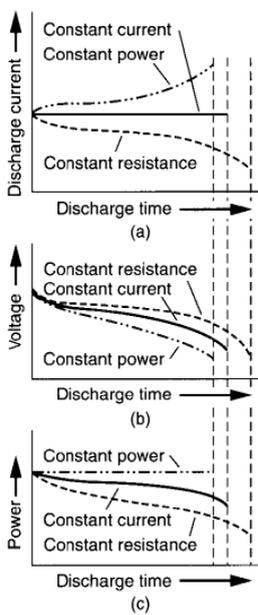
Generalmente una batteria può essere scaricata secondo le tre seguenti modalità di scarica

- **Resistenza costante:** La resistenza del carico rimane costante durante il processo di scarica, per cui la corrente diminuisce a causa della diminuzione della tensione ai capi della batteria;
- **Corrente costante:** La corrente viene mantenuta costante durante il processo di scarica;
- **Potenza costante:** La corrente aumenta durante la scarica, quando la tensione diminuisce, in modo tale da mantenere costante la potenza (potenza = corrente x tensione).

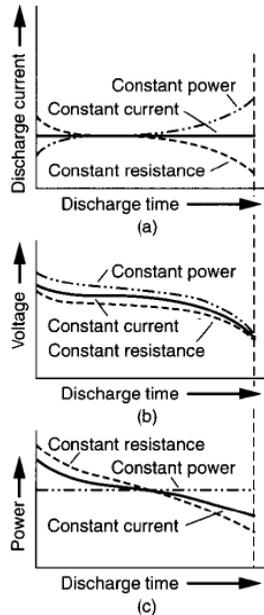
L'effetto della modalità di scarica sulle curve caratteristiche della batteria è mostrato nelle Figura 2.10. Si possono distinguere tre casi differenti:

- **Caso 1:** Tensione iniziale uguale per ogni modalità di scarica. In Figura 2.8 la tensione è scelta in modo tale che all'inizio corrente di scarica e quindi la potenza abbiano lo stesso valore per tutte e tre le modalità di scarica. La Figura 2.8b riporta l'andamento della tensione durante la scarica. Con il diminuire della tensione durante la scarica, la corrente misurata nella modalità scarica a resistenza costante diminuisce in accordo con la legge di Ohm ( $V = R I$ ). In Figura 2.8a la dipendenza di  $I$  dalla scarica risulta più evidente. Nel caso di scarica a corrente costante, il tempo di esercizio della batteria è minore di quello determinato nella modalità a resistenza costante perché la corrente media di scarica risulta più alta. Infine, nella modalità di

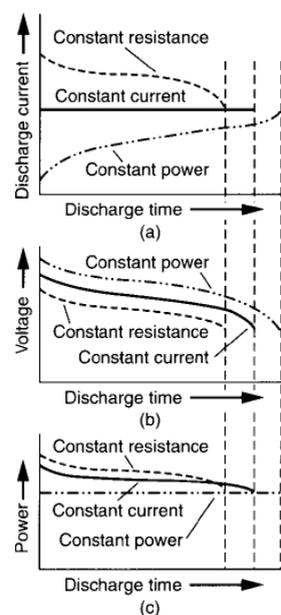
scarica a potenza costante, la corrente aumenta con la diminuzione della tensione secondo la relazione  $P = V I$ . La corrente media è ora ancora più alta e il tempo di scarica si riduce ancora. La Figura 2.8c dà l'andamento del livello di potenza per ogni modo di scarica;



**Figura 2.8** Profili di scarica in differenti modalità di scarica; stessa tensione iniziale. (a) profilo di corrente. (b) profilo di tensione. (c) profilo di potenza.



**Figura 2.9** Profili di scarica in differenti modalità di scarica; stesso tempo di scarica. (a) profilo di corrente. (b) profilo di tensione. (c) profilo di potenza.



**Figura 2.10** Profili di scarica in differenti modalità di scarica; stessa potenza alla fine della scarica. (a) profilo di corrente. (b) profilo di tensione. (c) profilo di potenza.

- Caso 2: Tempo di scarica costante per tutte le modalità di scarica. Le curve di Figura 2.9 sono ottenute modificando il carico in modo tale da rispettare lo stesso tempo di esercizio (a cut-off inferiore fissato) per tutte e tre le modalità di scarica;
- Caso 3: Il livello di potenza finale è lo stesso per tutti i modi di scarica (Figura 2.10). Questo è il caso più realistico da un punto di vista applicativo, dal momento che i dispositivi elettrici o elettronici su cui saranno installate le

batterie richiedono un livello di potenza in ingresso minimo per poter mantenere prestazioni accettabili. Quindi, i carichi vengono scelti in modo da fornire un livello di potenza superiore ad un certo valore minimo sino alla tensione di cut-off.

### **Energia immagazzinata ed energia specifica**

Il contenuto di energia di una cella galvanica è data dall'integrale

$$U = \int_0^t E(t) I(t) dt \quad (2.18)$$

dove  $E(t)$  è la tensione di cella,  $I(t)$  la corrente e  $t$  il tempo di scarica.

Le misure di capacità sono spesso determinate a corrente costante e di conseguenza l'espressione che fornisce il contenuto di energia può essere semplificata in

$$U = I \int_0^t E(t) dt \quad (2.19)$$

Altre informazioni utili per poter meglio comparare i vari tipi di batterie sono l'energia specifica e la densità di energia che si ottengono rapportando il contenuto di energia rispettivamente al peso e al volume della batteria. L'energia specifica, nel sistema internazionale, si misura solitamente in  $\text{Wh kg}^{-1}$  (mentre la densità di energia è data in  $\text{Wh L}^{-1}$ ) e per un accumulatore al piombo è dell'ordine dei  $30 \text{ Wh kg}^{-1}$ .

#### **2.4.4 Reazioni parassite**

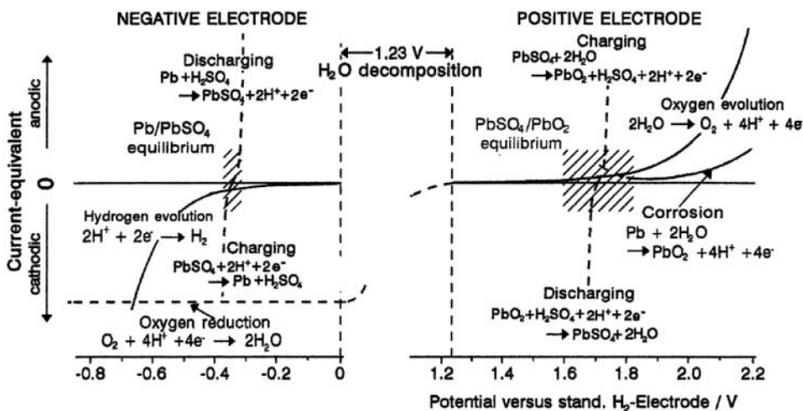
Come già detto in 2.4.1, la tensione della cella dipende dalla concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Una definizione più formale di quella riportata in Figura 2.4 è data dall'equazione di Nernst applicata al caso in esame

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0.059 \log \left( a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_4^-} \right) \quad (2.20)$$

con  $\Delta E^\circ$  che vale  $2.04 \text{ V/SHE}$ , differenza tra i potenziali standard delle coppie redox coinvolte nelle semireazioni (2.14) e (2.15), rispettivamente  $E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = -0.36 \text{ V/SHE}$  e  $E^\circ_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = 1.68 \text{ V/SHE}$ . Una differenza di potenziale così elevata tra i due elettrodi può comportare problemi con reazioni

parassite durante l'esercizio della cella. Di conseguenza, occorre limitare i valori di tensione di cut-off superiore ed inferiore.

Nella Figura 2.11 sono tracciate le reazioni che si producono in una batteria al piombo-acido con il variare della tensione, riferita all'elettrodo standard ad idrogeno. Le aree ombreggiate rappresentano i potenziali di equilibrio dei due elettrodi (la loro ampiezza dipende dalla concentrazione di  $H_2SO_4$ ). Le linee tratteggiate rappresentano le reazioni di carica/scarica agli elettrodi e sono processi molto veloci anche quando ci discosta poco dalle condizioni di equilibrio.



**Figura 2.11** Reazioni per una batteria al piombo-acido al variare della tensione. La velocità delle reazioni è indicata con le curve corrente vs. potenziale [19].

I processi parassita, invece, risentono della polarizzazione degli elettrodi. Durante la fase di carica dell'accumulatore, per esempio, occorre non superare i 2.2 V imposti ai capi dei morsetti della cella perché potrebbe prodursi idrolisi dell'acqua, con formazione di  $H_2$  e  $O_2$  nell'ambiente confinato della cella elettrolitica, con effetti potenzialmente pericolosi. L'accumulatore al piombo-acido è caratterizzato da sovratensioni di sviluppo di  $H_2$  su Pb e di  $O_2$  su  $PbO_2$  piuttosto elevate, ma per una differenza di potenziale applicata di 2.2 V (ben oltre l'1.23 V termodinamico) gli ostacoli cinetici vengono meno. Lo sviluppo di ossigeno alla piastra positiva, inoltre produce un processo corrosivo nei confronti del porta corrente in piombo che, si ricorda, è in lega Pb-Sb. Inoltre, in entrambi i casi, con lo sviluppo di gas agli elettrodi, si presentano anche inconvenienti legati ad un

danneggiamento meccanico della superficie degli elettrodi provocato dai processi di formazione e collasso delle bolle di gas.

Alla piastra negativa è possibile anche la reazione di riduzione dell'ossigeno ed avviene, chiaramente, a potenziali inferiori a 1,23 V/SHE in soluzioni acide



È una reazione sempre possibile all'elettrodo negativo: l'ossigeno si riduce immediatamente non appena in contatto con la superficie e la velocità di questo processo è determinata solo dal trasporto di materia. La densità di corrente limite di questo processo segue l'equazione (2.22).

$$j_L = D \frac{nF}{\delta} c_{\text{O}_2} \quad (2.22)$$

dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $\delta$  è lo spessore dello strato limite di Nernst e  $c_{\text{O}_2}$  la concentrazione di ossigeno disciolto in soluzione. In Figura 2.11 questa reazione è rappresentata dalla linea orizzontale tratteggiata. La velocità di trasporto dell'ossigeno in aria è proporzionale al coefficiente di diffusione ( $0,18 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) mentre in soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è proporzionale al prodotto di solubilità e alla diffusione in liquido ( $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ): ciò spiega perché il trasporto di  $\text{O}_2$  in fase gassosa è pressoché istantaneo rispetto a quello in soluzione ed è chiaro, pertanto, che la sua riduzione sulla superficie dell'elettrodo sia molto lenta quando questo è immerso nell'elettrolita.

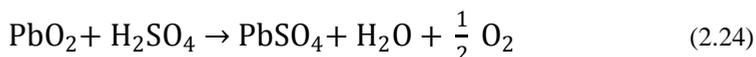
Infine, come già detto, durante la scarica, si assiste alla formazione di cristalli di  $\text{PbSO}_4$ . Se il processo si protrae fino a tensioni inferiori a 1.8 V, i cristalli si accrescono formando degli aggregati di dimensioni dell'ordine di alcune decine di micron, che non reagiranno più nel successivo ciclo di carica, limitando la capacità della cella (processo di solfatazione).

#### **2.4.4.1 Autoscarica**

Un discorso a parte merita il processo di autoscarica generato dalle reazioni parassite in condizioni stazionarie. Quando la batteria è inutilizzata e si trova, quindi, in condizioni di circuito aperto, si assiste ad una graduale perdita di carica per la contemporanea realizzazione di due reazioni sia alla piastra negativa sia a

quella positiva che tendono a portare il sistema verso lo stato più stabile, cioè verso la scarica della batteria.

Dal punto di vista termodinamico, Pb e PbO<sub>2</sub> sono instabili in una soluzione acida e reagiscono con l'elettrolita, con lo sviluppo di H<sub>2</sub> alla piastra negativa e O<sub>2</sub> a quella positiva, rispettivamente secondo le reazioni (2.23) e (2.24) riportate di seguito, ad una velocità che dipende da temperatura e concentrazione dell'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Per le piastre positive lo sviluppo di ossigeno influisce poco sull'autoscarica, mentre per il piombo si arriva ad una perdita dell'1% della carica al giorno a 25 °C in elettrodi nuovi, perdita che può anche quintuplicare in batterie invecchiate [20].

Alla piastra negativa, in condizioni di circuito aperto, si possono realizzare due processi, quello di ossidazione del piombo secondo la (2.14) e la riduzione di H<sup>+</sup> (2.2). Perché il sistema si mantenga in condizioni di equilibrio cinetico, le due reazioni devono bilanciarsi e l'elettrodo si porta al valore di tensione mista cioè quello per cui

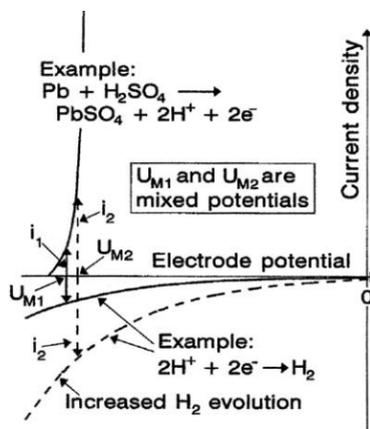


Figura 2.12 Potenziale misto alla piastra negativa, per sviluppo di idrogeno e autoscarica dell'elettrodo.

le d.d.c. dei due processi spontanei si eguagliano ( $j_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = j_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ ). In Figura 2.12 [21] è riportato uno schema del processo che si realizza alla piastra negativa. Il valore del potenziale misto dipende dalla sovratensione di idrogeno sul metallo. In regime di alta sovratensione di idrogeno la d.d.c. di equilibrio è modesta, mentre in presenza di altri metalli a più bassa sovratensione di sviluppo di idrogeno (per esempio antimonio), il processo di autoscarica si esalta a causa dell'elevata pendenza della curva caratteristica del piombo.

## 2.4.5 Tipi di accumulatori al piombo

I continui cicli di carica e scarica, le inevitabili reazioni di sviluppo di ossigeno ed idrogeno e la corrosione avvengono in tutti i sistemi di batterie secondarie al piombo, ma si verificano in modi sostanzialmente diversi a seconda della tecnologia usata:

- Nelle batterie flooded o vented il lento trasporto di ossigeno limita la sua riduzione secondo quanto visto in precedenza;
- Nelle vented lead-acid (VRLA) l'O<sub>2</sub> è trasportato in fase gas e ciò rende la reazione più veloce; per questo motivo si raggiungono elevate efficienze del ciclo interno dell'ossigeno e il quantitativo ridotto corrisponde a quello sviluppato all'elettrodo positivo.

### 2.4.5.1 Vented lead-acid battery

In Figura 2.13 si riportano le curve tensione/corrente di una cella flooded che è stata sovraccaricata a 2,75 V o flot charged a 2,27 V: questa figura è la stessa vista in Figura 2.11, ma più un dettaglio con l'asse orizzontale che riporta le polarizzazioni dei due elettrodi, quindi lo zero corrisponde al circuito aperto, ovvero quando gli elettrodi non sono polarizzati.

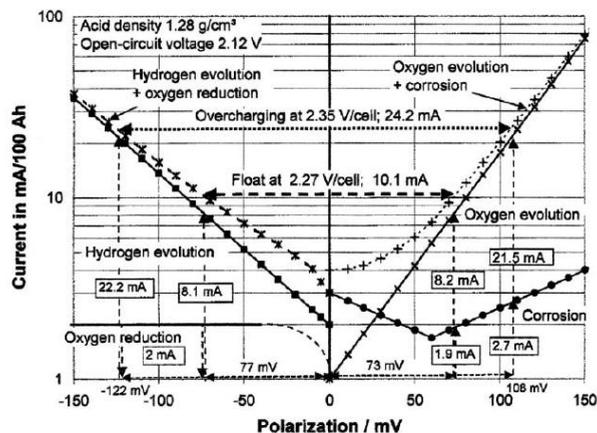


Figura 2.13 Curve di sovraccarico di un accumulatore al piombo [22].

In questa figura si osservano le classiche pendenze di 120 mV e 80 mV per decade rispettivamente di idrogeno e ossigeno. La corrosione della batteria è la combinazione delle due rette di Tafel.

Gli sviluppi di  $O_2$  e  $H_2$  sono le principali reazioni di sovraccarico degli elettrodi. Il loro sviluppo è quasi stechiometrico e, mentre questi sono liberi di uscire dalla cella, il risultato netto è la diminuzione di  $H_2O$ . Questa coesistenza dei due gas come reazioni di sovraccarico rende questo tipo di batterie molto pericolose perché vi è un alto rischio di esplosione [23].

### 2.4.5.2 Accumulatori al piombo VRLA

Nelle batterie piombo-acido con valvola di scarico (Valve Regulated Lead-Acid) l'elettrolita è immobilizzato ed il trasporto dell' $O_2$  avviene in fase gas; inoltre la cella è sigillata e presenta una valvola di scarico. La principale conseguenza è che il ciclo interno dell'ossigeno caratterizza la fase di sovraccarico. In particolare, l' $O_2$  prodotto all'elettrodo positivo non esce dalla cella ma viene ridotto a quello negativo mentre l'idrogeno esce dalla cella attraverso la valvola. In Figura 2.14 è riportato uno schema semplificato di quanto detto.

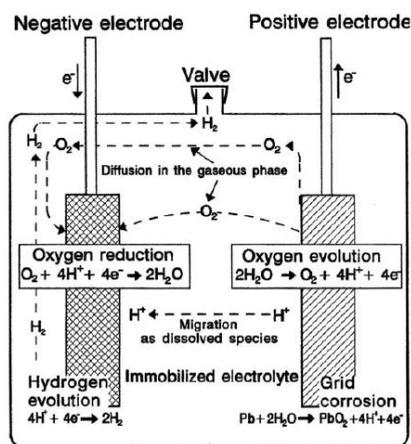


Figura 2.14 Ciclo interno dell'ossigeno all'interno di una VRLA [24].

L'immobilizzazione dell'elettrolita permette, oltre ad una migliore maneggevolezza della batteria, un trasporto interno di  $O_2$  molto veloce. L'immobilizzazione si ottiene in due modi:

- aggiungendo silice ( $\text{SiO}_2$ ) in modo da convertire l'elettrolita in un gel acido di silice;
- applicando una matrice vetrosa assorbente (absorbent-glass-mat AGM) che si impregna di acido.

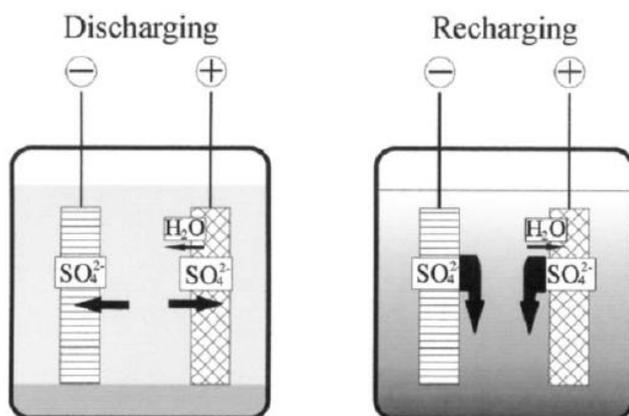
Quando si forma il gel, piccole quantità di acido si vengono a perdere a causa della contrazione del sistema che avviene durante la solidificazione/gelificazione. Nelle AGM, invece, i pori capillari sono riempiti di acido mentre quelli più grandi rimangono liberi permettendo il trasporto di ossigeno: le dimensioni di questi pori sono nell'ordine dei micron.

In entrambe le configurazioni è comunque lasciata una certa quantità di spazio vuoto che garantisce l'alta velocità di diffusione di  $\text{O}_2$  e permette di ottenere un'efficienza interna prossima al 100 %.

Per la maggior parte delle applicazioni non vi è sostanziale differenza tra i due metodi. Se comparate, le due tecnologie mostrano una leggera differenza per quanto riguarda la resistenza interna che risulta essere leggermente maggiore per le batterie a gel; inoltre questa tecnologia non previene la crescita dendritica del piombo. Per queste ragioni le batterie con tecnologia AGM sono da preferirsi qualora debbano servire grossi carichi. Nelle batterie a gel, tuttavia, acido è meglio contenuto e non si hanno problemi dovuti alla gravità.

L'immobilizzazione dell'elettrolita ha anche un secondo importante effetto: elimina il problema della stratificazione dell'acido. Questo processo è causato dalla particolare caratteristica delle batterie al piombo che l'elettrolita non rappresenta solo un conduttore di seconda specie ma partecipa lui stesso, come già visto, alle reazioni elettrodiche.

In Figura 2.15 si vede che quando si scarica una batteria la concentrazione dell'acido in soluzione diminuisce poiché gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  vengono consumati dalle reazioni elettrodiche (2.14) e (2.15) agli elettrodi e vengono, inoltre, liberate due molecole d'acqua.



**Figura 2.15** Processo di stratificazione dell'acido solforico [25].

Il consumo di acido solforico avviene dentro pori e questo riduce il peso specifico dell'elettrolita in prossimità della superficie degli elettrodi. Questo genera un flusso verso l'alto che mescola l'elettrolita dal bulk alla superficie degli elettrodi. Alla fine della scarica la concentrazione di acido è circa uguale in tutta la batteria. Quando si ricarica la batteria gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  vengono rilasciati dagli elettrodi e si consuma acqua; in questo caso l'acido si concentra e, quando vengono effettuati ripetuti cicli di carica e scarica, non si permette all'acido di mescolarsi adeguatamente in quanto non si instaura il suddetto moto convettivo. Il risultato di questo è una sorta di stratificazione dell'acido che in testa è più diluito di quello alla base e ciò comporta un utilizzo parziale dell'elettrodo che viene sovraccaricato nella parte inferiore [26].

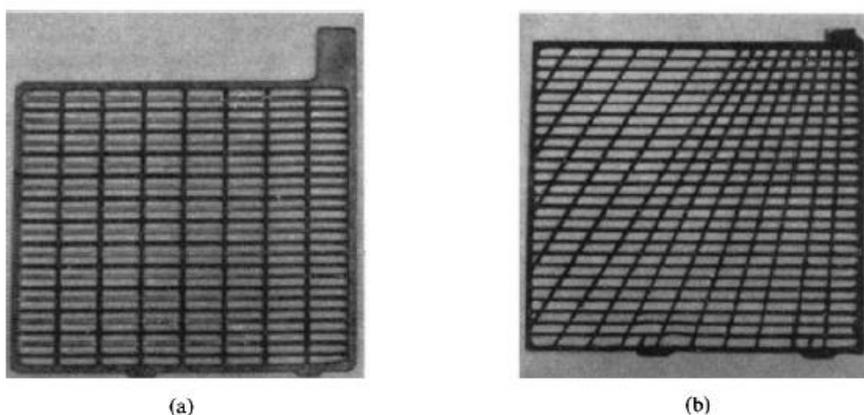
Per questa ragione le batterie vented non possono sopportare frequenti cariche e scariche e periodicamente devono essere rigenerate sovraccaricandole al 115 % per gassificare e rimescolare meglio l'elettrolita [27].

Nelle batterie VRLA, l'elettrolita immobilizzato limita il flusso assiale di acido e di conseguenza gli effetti di stratificazione sono molto ridotti.

### 2.4.5.3 Dettagli costruttivi

A seconda del tipo di utilizzo le batterie vengono progettate diversamente e ciò porta differenti design. In Figura 2.14 è stato mostrato uno schema di un tipico accumulatore VRLA composto da:

- **Griglia:** serve a conferire resistenza meccanica ed allo stesso tempo contatto elettrico fra l'elettrodo, le celle collegate ed i collettori esterni. Sono costituiti generalmente da una rete di piombo metallico di forme svariate (il loro arrangiamento è argomento di sviluppo [28, 29]) ed all'interno delle maglie sono posti pellet di materiale attivo. La Figura 2.16 ne porta due esempi.



**Figura 2.16 Esempi di griglie di una batteria SLI. Design convenzionale (a) e radiale (b) [30].**

- **Materiale attivo:** generalmente una miscela al 70 % di PbO e 30 % di Pb. La polvere viene impastata con acido solforico e spalmata sulla griglia per farla aderire bene; per conferire maggiore resistenza vengono aggiunte fibre metalliche (0.2 %) e additivi come il solfato di bario che mantiene l'attività all'elettrodo negativo. In seguito il materiale viene fatto essiccare in modo da far evaporare l'acqua, che occupa circa il 50 % del volume, lasciando un elettrodo poroso.
- **Separatori:** a seconda delle esigenze più celle vengono poste in serie e collegate da collettori. Tra un piatto e l'altro viene posto un setto separatore

che serve ad evitare cortocircuiti dovuti ad una crescita anomala del deposito durante la fase di carica.

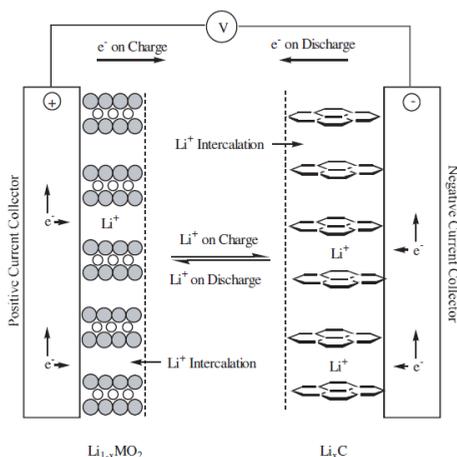
- **Elettrolita immobilizzato:** le caratteristiche di questo componente sono state mostrate nel paragrafo 2.4.5.2.

## 2.5 Accumulatori al litio-ione

Le batterie Litio-ione (o lithium ion batteries, LIB) sono composte da celle elettrochimiche che impiegano materiali ad intercalazione di litio sia all'anodo che al catodo. Durante il ciclo della batteria, la reazione chimica che si realizza è quella dello scambio di ioni litio ( $\text{Li}^+$ ) tra l'anodo e il catodo. Nel processo spontaneo di scarica della batteria, il  $\text{Li}^+$  viene prodotto all'anodo e ridotto ed intercalato reversibilmente al catodo, grazie agli elettroni che migrano attraverso i contatti elettrici con cui si alimenta il carico esterno. Durante il processo non spontaneo di ricarica, invece, si ripristinano le condizioni iniziali: si fornisce energia elettrica dall'esterno attraverso i contatti metallici, si realizza l'ossidazione di litio a  $\text{Li}^+$  che migra attraverso l'elettrolita e si riduce ed intercala all'elettrodo negativo grazie all'elettrone proveniente dal circuito esterno.

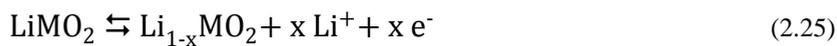
Il materiale che costituisce l'elettrodo positivo è tipicamente un ossido metallico con struttura stratificata, quale il litio cobalto ossido ( $\text{LiCoO}_2$ ), o un ossido a struttura tunneled, quale il litio manganese ossido ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Tali materiali sono in genere collegati elettricamente ad un collettore di corrente in alluminio. L'elettrodo negativo è invece tipicamente costituito da un materiale grafítico, anch'esso a struttura stratificata, depositato su un collettore di corrente di rame.

In Figura 2.17 è mostrato lo schema della cella elementare di una batteria Li-ione, in cui  $\text{LiMO}_2$  rappresenta il generico ossido metallico che costituisce l'elettrodo positivo e C il materiale carbonioso che costituisce l'elettrodo negativo.



**Figura 2.17** Schema elementare di batteria Litio-ione [31].

Facendo riferimento alla Figura 2.17, i processi che avvengono durante la fase di carica sono



dove le (2.25) e (2.26) sono rispettivamente le semireazioni alla piastra positiva e a quella negativa, mentre la (2.27) è la reazione globale.

La tecnologia delle LIB è diventata negli ultimi anni la fonte di energia standard per un elevato numero di prodotti presenti sul mercato. L'applicazione delle batteria al litio ricade, ad esempio, nel campo dei prodotti elettronici di largo consumo, quali telefoni cellulari e laptop computers, ma anche nel campo dei dispositivi per uso militare, fra i quali radiotrasmittenti e detector anti-mine.

I principali vantaggi delle batterie Li-ione rispetto alle altre tipologie di batterie sono riassunti in Tabella 2.1. Gli elevati valori di energia specifica ( $\sim 150 \text{ Wh Kg}^{-1}$ ) e densità di energia ( $\sim 400 \text{ Wh L}^{-1}$ ) rendono questo tipo di dispositivi adatti per applicazioni in cui sono richieste elevate potenze e bassi livelli di ingombro. Le velocità di auto scarica è relativamente bassa (tra il 2% e l'8% al mese), possono

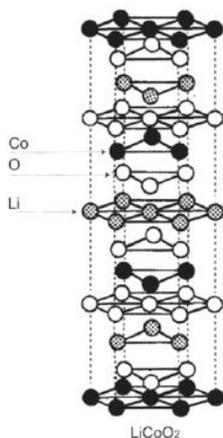
soportare un elevato numero di cicli (più di 1000) e garantiscono buone prestazioni in un ampio intervallo di temperature (tra  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabella 2.1 Principali vantaggi e svantaggi di una batteria Li-ione [32].**

Advantages	Disadvantages
Sealed cells; no maintenance required	Moderate initial cost
Long cycle life	Degrades at high temperature
Broad temperature range of operation	Need for protective circuitry
Long shelf life	Capacity loss or thermal runaway when over-charged.
Low self-discharge rate	Venting and possible thermal runaway when crushed
Rapid charge capability	Cylindrical designs typically offer lower power density than NiCd or NiMH
High rate and high power discharge capability	
High coulombic and energy efficiency	
High specific energy and energy density	
No memory effect	

La singola cella opera tipicamente tra i 2.5 e i 4.2 V, approssimativamente tre volte i valori operativi delle batterie NiCd o NiMH, per cui è necessario un numero inferiore di celle per ottenere il valore di tensione desiderato.

### 2.5.1 Materiali per elettrodi positivi

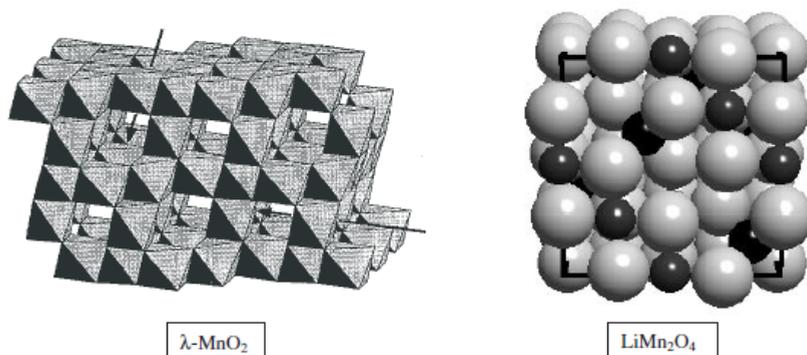


**Figura 2.18 Struttura ideale del litio cobalto ossido.**

I materiali positivi impiegati nelle batterie litio ione commerciali sono costituiti da litio metallo ossidi. Affinché possano essere raggiunte elevate capacità, i materiali devono essere in grado di incorporare elevate quantità di litio. Inoltre, l'incorporazione deve essere reversibile e deve comportare piccoli cambiamenti nella struttura del materiale host in modo da poter garantire un elevato numero di cicli di vita ed elevate efficienze energetiche. La mobilità dello ione Litio deve essere abbastanza alta ed il materiale non deve essere solubile nell'elettrolita.

Tra i materiali positivi utilizzati nelle batterie commerciali, si ricordano il  $\text{LiCoO}_2$  e il  $\text{LiNiO}_2$ , che hanno una struttura stratificata (in Figura 2.18 [33] è raffigurata quella relativa al litio cobalto ossido), e lo spinello

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la cui struttura tridimensionale si basa sul  $\lambda\text{-MO}_2$ , come mostrato in Figura 2.19.



**Figura 2.19** Strutture del  $\lambda\text{-MnO}_2$  e dello spinello  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [34].

Il potenziale (rispetto al Li) e la capacità dei materiali positivi più comunemente usati sono riassunti in Tabella 2.2. Il litio cobalto ossido (sicuramente il materiale più impiegato), offre buone capacità, 155 mAh/g, ed elevati voltaggi, 3.9 V vs Li. Lo spinello  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ha una capacità di 120 mAh/g, leggermente inferiore rispetto al  $\text{LiCoO}_2$ , ma un voltaggio più elevato, pari a 4.0 V vs Li anche se è soggetto a fenomeni degenerativi.

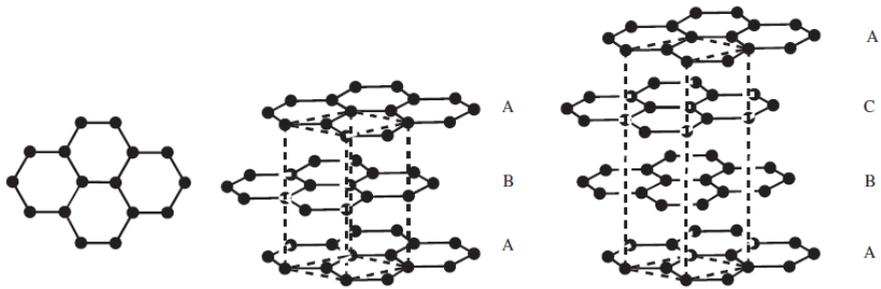
**Tabella 2.2** Caratteristiche dei più comuni materiali catodici [35].

Material	Specific Capacity (mAh/g)	Midpoint V vs. Li (at 0.05C)	Advantages or disadvantages
$\text{LiCoO}_2$	155	3.88	Most common commercially, Co is expensive
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	190	3.70	Intermediate cost
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	205	3.73	Intermediate cost
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	220	3.76	Highest specific capacity
$\text{LiNiO}_2$	200	3.55	Most exothermic decomposition <sup>17</sup>
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	120	4.00	Mn is inexpensive, low toxicity, least exothermic decomposition

## 2.5.2 Materiali per elettrodi negativi

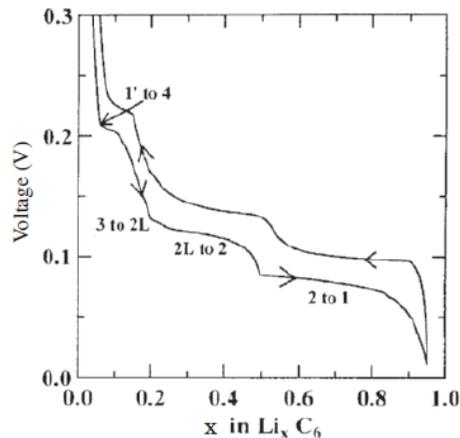
Le prime batterie utilizzavano litio metallico come elettrodo negativo, dato che il metallo puro ha la più alta capacità possibile. Tuttavia si avevano problemi di sicurezza a causa dei cambiamenti morfologici a cui andava incontro la superficie elettrodica durante i cicli della batteria. L'attenzione si è focalizzata, quindi, sui materiali carboniosi. A livello industriale sono disponibili diverse tipologie di

materiali a base carboniosa, aventi diverse strutture. Tutte hanno però come unità fondamentale un insieme di piani di atomi di carbonio disposti in un array esagonale, come mostrato in Figura 2.20.



**Figura 2.20** Struttura lamellare degli strati di carbonio con unità esagonali [36].

I diversi piani possono essere sovrapposti in sequenze di tipo ABAB (grafite 2H) o ABCABC (grafite 3R, forma meno comune), anche se la maggior parte dei materiali reali contengono sia frazioni di grafite 2H che frazioni di grafite 3R, oltre a parti in cui si hanno sequenze disordinate.

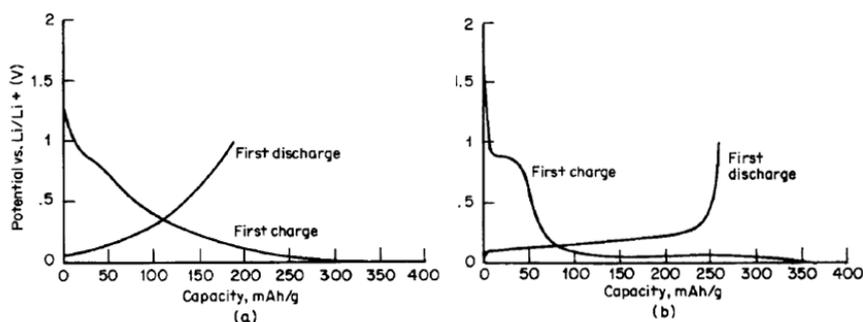


**Figura 2.21** Schema delle transizioni di fase di un elettrodo grafítico [37].

Durante la fase di intercalazione, la struttura ABAB si trasforma in una struttura AAAA e, nelle curve potenziale in funzione del grado di intercalazione, è possibile osservare diversi plateau (Figura 2.21). I plateau corrispondono a trasformazioni di fase. All'interno della matrice carboniosa il litio forma delle isole all'interno dei

piani della grafite anziché distribuirsi in maniera uniforme. La fase più ricca in litio,  $\text{LiC}_6$ , è chiamata fase o stage 1 e si forma alla tensione più bassa.

A differenza della grafite, il coke petrolifero ed altri materiali carboniosi ad elevato grado di disordine mostrano curve di potenziale continue e senza plateau. Ciò è illustrato in Figura 2.22, in cui sono messe a confronto le prime curve di carica e scarica di un elettrodo a base di coke (Figura 2.22a) ed uno a base di grafite artificiale (Figura 2.22b).



**Figura 2.22** Profili di carica e scarica di un elettrodo a base di coke petrolifero (a) e di un elettrodo a base di grafite sintetica (b) [38].

Durante il primo ciclo di intercalazione, si assiste alla formazione di uno strato di passivazione sulla superficie degli elettrodi (SEI, solid electrolyte interface), il quale deriva da reazioni secondarie tra l'elettrodo stesso e l'elettrolita. Tale strato di passivazione contiene litio che non è più elettrochimicamente attivo, per cui la formazione del SEI è sempre fonte di irreversibilità.

Le proprietà e le caratteristiche fisiche dei vari composti carboniosi sono illustrate in Tabella 2.3.

Negli ultimi anni si è manifestata la necessità di trovare materiali alternativi alla grafite da impiegare come materiali anodici. Infatti, la grafite può avere problemi riguardanti la co-intercalazione del solvente e, soprattutto, ha una capacità gravimetrica limitata.

**Tabella 2.3 Caratteristiche dei vari composti carboniosi [39].**

Properties and Performance of Various Carbons (Experimental Values).

Carbon	Type	Specific capacity (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)	Particle size $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
KS6	Synthetic graphite	316	60	6	22
KS15	Synthetic graphite	350	190	15	14
KS44	Synthetic graphite	345	45	44	10
MCMB 25-28	Graphite sphere	305	19	26	0.86
MCMB 10-28	Graphite sphere	290	30	10	2.64
Sterling 2700	Graphitized Carbon Black	200	152	.075	30
XP30	Petroleum coke	220	55	45	N/A
Repsol LQNC	Needle coke	234	104	45	6.7
Grasker	Carbon fiber	363	35	23	11
Sugar carbon	Hard carbon	575	215	N/A	40

Tra i materiali in grado di intercalare e formare leghe con il Li a voltaggi relativamente bassi si hanno: Al, Si, Ge, Sn, Pb, Sb e Bi. Studi sul sistema Li-Sn hanno mostrato che è possibile la formazione di 7 fasi diverse [40]:  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  e  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ .

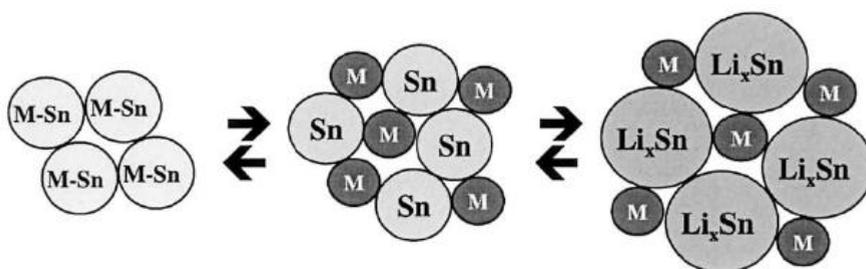
**Tabella 2.4 Capacità e espansioni volumetriche di alcuni elementi.**

Starting material	C	Al	Si	Sn	Bi
Lithiated phase	$\text{LiC}_6$	$\text{Li}_9\text{Al}_4$	$\text{Li}_{21}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$	$\text{Li}_3\text{Bi}$
Theoretical specific capacity (Ah/kg)	372	2235	4010	959	385
Theoretical volumetric capacity (Ah/l)	833	6035	9340	7000	3773
Volume changes (%)	12	238	297	257	115

Il silicio è l'elemento che ha mostrato la capacità specifica più alta (fino a 4000  $\text{mAh g}^{-1}$ , con formazione della fase  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ), anche se questo valore è difficilmente raggiungibile a temperatura ambiente [41]. Indipendentemente dall'elemento impiegato, la formazione delle leghe tra il litio e gli elementi dei gruppi III, IV e V è associata ad un'elevata espansione volumetrica che provoca la rapida polverizzazione del materiale elettrodico e la perdita del contatto elettrico tra il

materiale ed il collettore di corrente. Nella Tabella 2.4 sono riportati i valori di espansione volumetrica e capacità teorica di alcuni materiali utilizzabili come elettrodi negativi.

Per limitare il problema degli stress meccanici derivanti dall'espansione volumetrica, sono stati condotti vari studi sull'impiego di composti intermetallici  $MM'$ , nei quali solo un elemento, M, è in grado di formare leghe con il Li. Questi composti, infatti, hanno esibito migliori prestazioni durante i cicli di carica e scarica rispetto ai singoli elementi. Ciò è stato attribuito alla formazione di una matrice "inerte" M' che circonda le fasi  $Li_xM$  (Figura 2.23) e che sembra essere in grado di mantenere l'integrità micro strutturale dell'elettrodo composito durante la vita operativa della batteria. La maggior parte degli studi si sono focalizzati sull'impiego di metalli di transizione quali elementi inerti e sull'impiego di elementi del III, IV e V gruppo come materiali attivi.

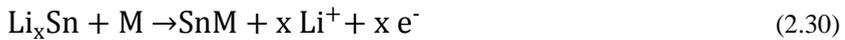
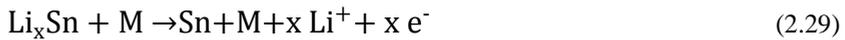


**Figura 2.23** Reazione di dissociazione del litio con i composti intermetallici a base di stagno

Risultati molto promettenti sono stati ottenuti con i composti intermetallici dello stagno  $M_xSn_y$ , dove M è un metallo di transizione elettrochimicamente inattivo (Fe, Ni, Co [42]). Il meccanismo di intercalazione di questi composti è il seguente: la riduzione del Li induce la dissociazione del materiale di partenza in una componente attiva che forma leghe con il Li stesso, ed una componente inerte, così come descritto dall'equazione (2.28)



Il ruolo di M è quello di fornire una matrice in grado di assorbire le elevate variazioni di volume associate con l'intercalazione (espansione) e la de-intercalazione (compressione), in modo da mantenere l'integrità dell'elettrodo ed evitare il distacco dello stesso dal collettore, che è la causa maggiore del degrado della batteria. Durante la fase di de-litiazione, possono avvenire le seguenti reazioni: la lega LiSn dà luogo ad una fase Sn dispersa nella matrice M, oppure avviene la formazione del materiale di partenza



In contrasto con il concetto di elemento attivo/elemento inattivo, il secondo materiale studiato in questo lavoro, il sistema Sn-Cu, è stato proposto come composto intermetallico in grado di un'intercalazione topotattica del litio [43]. Il meccanismo di inserzione del litio nella lega  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  avviene in due distinti step, i quali sono funzione del potenziale dell'elettrodo; nel primo stadio, il  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  subisce una transizione di fase con formazione del composto  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ . Questa transizione avviene a 0,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  e corrisponde alla reazione

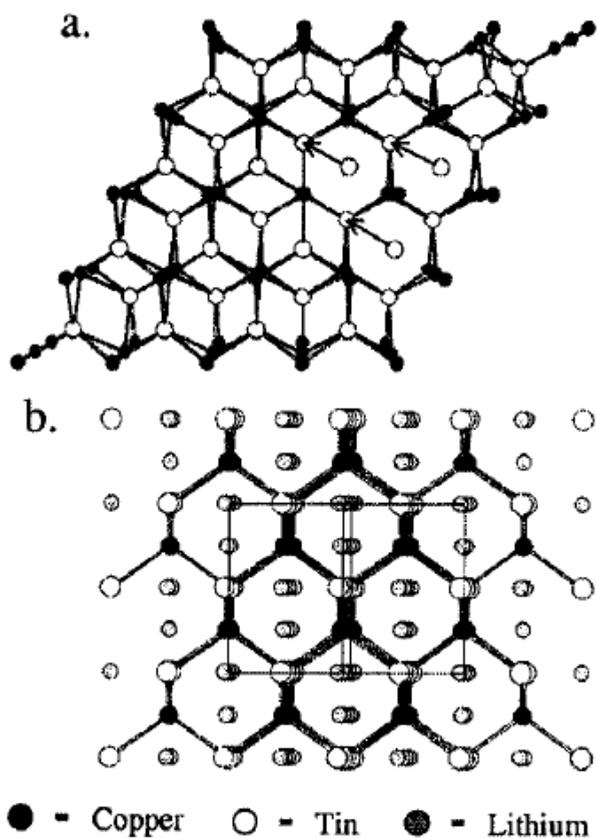


La Figura 2.24a descrive la struttura esagonale del materiale di partenza. Durante la litiazione, metà degli atomi di Sn subiscono uno spostamento e formano colonne di stagno, mentre il rame e i restanti atomi di Sn rimangono nella posizione iniziale, creando canali esagonali in cui può essere accomodato l'atomo di Li.

La reazione topotattica per la formazione del  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  è associata ad una espansione volumetrica del 61%. Quando il potenziale è portato al di sotto degli 0,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , avviene la decomposizione del composto ternario  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ , in accordo con l'equazione

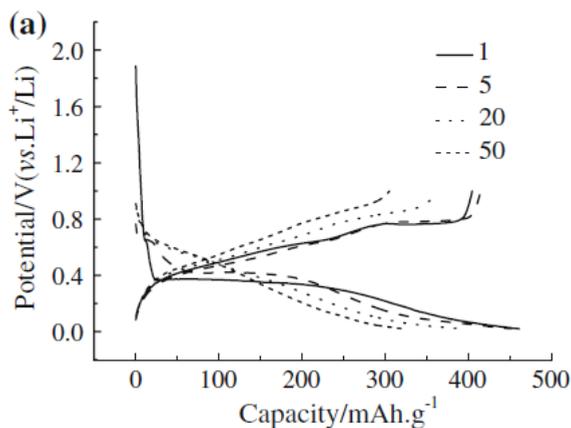


A potenziali prossimi allo 0 V si ha la formazione della fase  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ , come mostrato da studi XRD in situ [44]. La capacità teorica di un elettrodo a litiazione completa vale 600 mAh/g.



**Figura 2.24** Trasformazione di fase del  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  durante la litiazione.

In Figura 2.25 sono mostrati alcuni profili di carica e scarica del sistema  $\text{Li}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Nelle curve relative al primo ciclo, sono distinguibili il plateau a 0,4 V vs Li relativo alla formazione della fase  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ , ed il plateau a 0,1 V relativo alla formazione delle fasi  $\text{Li}_x\text{Sn}$  [45].



**Figura 2.25** Profili di carica e scarica di un elettrodo di  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

### 2.5.3 Elettroliti utilizzati nelle batterie al litio ione

Negli accumulatori al Litio ione possono essere utilizzati quattro tipi diversi di elettroliti: elettroliti liquidi, elettroliti gel, elettroliti polimerici ed elettroliti ceramici.

Gli elettroliti liquidi sono soluzioni di un sale di litio in un solvente organico, tipicamente un carbonato. Inizialmente il solvente più utilizzato industrialmente era il propilene carbonato (PC). Tuttavia esso causava degradazione degli elettrodi di grafite, in quanto era in grado di co-intercalare, causando la rapida esfoliazione del materiale grafitico. L'attenzione si è quindi spostata verso altre tipologie di carbonati, tra i quali l'etilen carbonato (EC), il dimetil carbonato (DMC), l'etil metil carbonato (EMC) e il dietil carbonato (DEC). Tra i sali più ampiamente usati si hanno il  $\text{LiPF}_6$ , il  $\text{LiBF}_4$ , il  $\text{LiClO}_4$  ed il litio bis-perfluoroetansulfonimide (BETI).

Un elettrolita polimerico è un materiale privo di solventi liquidi, nel quale la formazione della fase conduttiva viene ottenuta dissolvendo un sale in un polimero ad alto peso molecolare. Gli elettroliti gel sono essenzialmente materiali a conduttività ionica nei quali un sale ed un solvente sono disciolti in un polimero ad alto peso molecolare. Gli elettroliti gel sviluppati per le batterie al Litio ione sono generalmente film di polivinilidifluoruro (PVDF), esafluoropropilene (HFP), contenenti un solvente di carbonato e sali di  $\text{LiPF}_6$  o  $\text{LiBF}_4$ . Il principale vantaggio nell'utilizzo degli elettroliti polimerici consiste nella maggiore sicurezza del dispositivo, dovuta alla bassa volatilità e all'elevata viscosità del materiale, e

all'assenza di solventi infiammabili. Per quanto riguarda gli elettroliti gel, il vantaggio deriva dal fatto che la fase liquida è assorbita in una matrice polimerica ed è quindi meno probabile che si abbia dispersione del liquido.

Gli elettroliti ceramici sono materiali inorganici allo stato solido, ionicamente conduttivi. Un esempio di questo tipo di materiali è rappresentato dal litio fosforo ossinitruro (LiPON). Le batterie che utilizzano elettroliti solidi possono essere molto piccole ( $0,04 \text{ cm} \times 0,04 \text{ cm} \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) e per questo possono essere utilizzate nel campo della microelettronica. Il vantaggio principale di questo tipo di dispositivi deriva dalla possibilità di operare ad elevate temperature (fino ai  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ), cosa che non sarebbe possibile con elettroliti liquidi o polimerici a causa della instabilità termica dei componenti organici.

#### **2.5.4 Materiali usati come separatori**

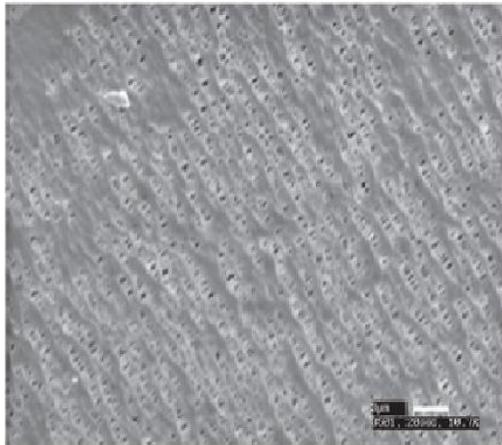
Le celle delle batterie Litio ione contengono film microporosi molto sottili (dai  $10$  ai  $30 \text{ }\mu\text{m}$ ), i quali hanno il compito di isolare elettricamente gli elettrodi tra loro. Tutte le batterie disponibili in commercio che utilizzano elettroliti liquidi contengono separatori costituiti da poliolefine porose, in quanto questi materiali offrono ottime proprietà meccaniche, sono chimicamente stabili ed hanno un basso costo.

Tra le caratteristiche che deve possedere un separatore si hanno:

- Elevata resistenza meccanica;
- Non deve subire variazioni nello spessore durante la vita operativa del dispositivo;
- La dimensione dei pori deve essere inferiore ad  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ;
- Deve essere facilmente bagnabile dall'elettrolita;
- Deve essere compatibile e stabile al contatto con l'elettrolita ed i materiali elettrodi.

La maggior parte dei separatori microporosi commerciali sono costituiti da polietilene, polipropilene o laminati di polietilene e polipropilene. La dimensione dei

pori varia tra  $0,03\ \mu\text{m}$  e  $0,1\ \mu\text{m}$  e la porosità è compresa tra il 30 ed il 50%. In Figura 2.26 è mostrata la micrografia SEM di un separatore commerciale.



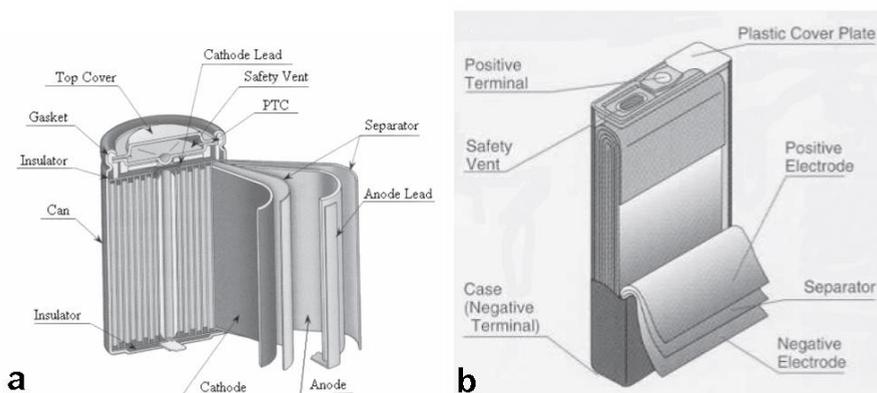
**Figura 2.26** Micrografia SEM di un separatore Celgard 3501 [46].

### **2.5.5** Caratteristiche costruttive

Sono state sviluppate batterie Litio ione sia cilindriche che prismatiche. Per batterie di piccole dimensioni ( $< 4\ \text{Ah}$ ) si utilizzano generalmente strutture denominate ad avvolgimento, mentre per i dispositivi ad elevata capacità è preferibile la geometria prismatica a piatti piani e paralleli. Le batterie prismatiche possono essere di due tipi: design pseudo prismatico, in cui gli elettrodi ed i separatori sono avvolti su un mandrino piano; design prismatico effettivo a piatti piani e paralleli.

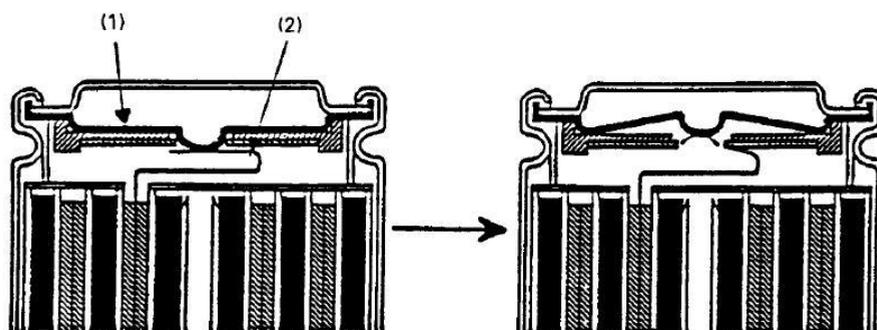
In Figura 2.27a sono illustrati i dettagli costruttivi di una tipica batteria Litio ione cilindrica. Le caratteristiche delle batterie prismatiche ad avvolgimento sono simili, ad eccezione del fatto che hanno un'anima metallica piana piuttosto che cilindrica, come mostrato in Figura 2.27b. L'elettrodo positivo è costituito da un foglio di alluminio di circa  $20\ \mu\text{m}$  ricoperto dal materiale attivo, sino ad ottenere uno spessore globale di circa  $180\ \mu\text{m}$ . L'elettrodo negativo consiste in un foglio di Cu dello spessore di circa  $15\ \mu\text{m}$  ricoperto dal materiale carbonioso attivo, con uno spessore globale di  $\sim 200\ \mu\text{m}$ . Gli elettrodi sono separati da fogli di polietilene o

polipropilene aventi uno spessore di circa 20  $\mu\text{m}$ . Gli spessori estremamente ridotti degli elettrodi e dei separatori sono resi necessari a causa della bassa conduttività degli elettroliti non acquosi ( $\sim 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ) e del basso coefficiente di diffusione del  $\text{Li}^+$  nelle matrici attive degli elettrodi ( $\sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ).



**Figura 2.27** Dettagli costruttivi di una cella cilindrica (a) e prismatica ad avvolgimento (b) [47].

La maggior parte delle celle disponibili in commercio contiene una testata che incorpora dispositivi di disconnessione attivati da misure di pressione o temperatura (ad esempio, resistori Positive Temperature Coefficient, PTC) ed uno sfiato di sicurezza. Un design tipico è mostrato in Figura 2.28.



**Figura 2.28** Dettagli costruttivi di una testata con meccanismo di sfiato in caso di pressione elevata [48].

## Riferimenti bibliografici

---

- [1] U. S. Department of Energy – U. S. Department of Transportation “Hydrogen posture plan. An integrated research, development and demonstration plan”, 2006
- [2] M. Balat “Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 4013-4029
- [3] J. L. Aprea “Hydrogen Energy demonstration plant in Patagonia: Description and safety issues”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, 4684-4691
- [4] T. Kato, M. Kubota, N. Kobayashi, Y. Suzuoki “Effective utilization of by-product oxygen from electrolysis hydrogen production”, *Energy*, 30, 2005, 2580-2595
- [5] S. A. Grigoriev, V. I. Poremsky, V. N. Fateev “Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2006, 171-175
- [6] M. D. Grmek, D. Gourevitch “Le malattie nell’arte antica”, Giunti editore, Firenze, 2000
- [7] W. A. Marshall, R. Clough, W. R. Gehrels “The isotopic record of atmospheric lead fall-out on an Icelandic salt marsh since AD 50”, *Science of the Total Environment*, 407, 2009, 2734-2748
- [8] Consorzio Nazionale Batterie al Piombo Esauste e Rifiuti Piombosi- COBAT raggiungibile on-line <http://www.cobat.it> accesso eseguito a febbraio 2011
- [9] J. Garche, A. Jossen, H. Döring “The influence of different operating conditions, especially over-discharge, on the lifetime and performance of lead/acid batteries for photovoltaic systems”, *Journal of Power Sources*, 67, 1997, 201-212
- [10] M. Perrin, Y. M. Saint-Drenan, F. Mattera, P. Malbranche “Lead-acid batteries in stationary applications: competitors and new markets for large penetration of renewable energies”, *Journal of Power Sources*, 144, 2005, 402-410
- [11] Y. Chang, X. Mao, Y. Zhao, S. Feng, H. Chen, D. Finlow “Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China”, *Journal of Power Sources*, 191, 2009, 176-183
- [12] P. T. Moseley, B. Bonnet, A. Cooper, M. J. Kellaway “Lead-acid battery chemistry adapted for hybrid electric vehicle duty”, *Journal of Power Sources*, 174, 2007, 49-53
- [13] M Fernández, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Muñoz “The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications”, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 4458-4469
- [14] J. Albers, E. Meissner, S. Shirazi “Lead-acid batteries in micro-hybrid vehicles”, *Journal of Power Sources*, 196, 2011, 3993-4002
- [15] H. A. Kiehne “Battery Technology Handbook”, Marcel Dekker Inc, New York, II ed, 2003, 9
- [16] *Ibidem*, 12

- [17] A. Delaille, M. Perrin, F. Huet, L. Hernout “Study of the “coup de fouet” of lead-acid cells as a function of their state-of-charge and state-of-health”, *Journal of Power Sources*, 158, 2006, 1019-1028
- [18] H. A. Kiene “Battery technology handbook”, *op. cit.*, 41
- [19] *Ibidem*, 51
- [20] D. Linden, T. B. Reddy “Handbook of batteries”, McGraw-Hill, New York, III ed., 2002, 23.12
- [21] H. A. Kiene “Battery technology handbook”, *op. cit.*, 46
- [22] H. A. Kiene “Battery technology handbook”, *op. cit.*, 64
- [23] H. Bode “Lead-acid batteries”, Wiley, New York, 1958
- [24] *Ibidem*, 66
- [25] *Ibidem*, 68
- [26] H. A. Catherino, F. F. Feres, F. Trinidad “Sulfation in lead-acid batteries”, *Journal of Power Sources*, 129, 2004, 113-120
- [27] D Berndt “Maintenance-Free Batteries”, II ed., Research Studies Press/John Wiley & Sons, New York, 1997
- [28] Varta by Johnson control disponibile on-line <http://www.varta-automotive.com> accesso eseguito a gennaio 2011
- [29] B. N. Grgur, V. Ristic, M. M. Gvozdencovic, M. D. Maksimovic, B. Z. Jugovic “Polyaniline as possible anode materials for the lead acid batteries”, *Journal of Power Sources*, 180, 2008, 635-640
- [30] D. Linden, T. B. Reddy “Handbook of batteries”, *op. cit.*, 23.23
- [31] *Ibidem*, 35.5
- [32] *Ibidem*, 35.2
- [33] *Ibidem*, 35.8
- [34] *Ibidem*, 35.7
- [35] *Ibidem*, 35.8
- [36] *Ibidem*, 35.17
- [37] *Ibidem*, 35.18
- [38] *Ibidem*, 35.19
- [39] *Ibidem*, 35.20
- [40] M. S. Foster, C. E. Crouthamel, S. E. Wood “Thermodynamics of binary alloys. II. The Li-Sn System”, *The Journal of Physical Chemistry*, 70, 1966, 3042-3045
- [41] W. J. Weydanz, M. Wohlfart-Mehrens, R. A. Huggins “A room temperature study of the binary lithium–silicon and the ternary lithium–chromium–silicon system for use in rechargeable lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, 81-82, 1999, 237-242
- [42] D. Larcher, L. Y. Beaulieu, O. Mao, A. E. George, J. R. Dahn “Study of the reaction of lithium with isostructural  $A_2B$  and various  $Al_xB$  alloys”, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2000, 1703-1708
- [43] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. H. Dou, H. K. Liu “Lithium storage properties of nanocrystalline  $\eta$ - $Cu_6Sn_5$  alloys prepared by ball-milling” *Journal of Alloys and Compounds*, 299, 2000, L12-L15

- 
- [44] D. Larcher, L. Y. Baulieu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn “*In Situ* X-Ray Study of the Electrochemical Reaction of Li with  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>” *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2000, 1658-1662
- [45] X. Y. Fan, Q. C. Zhuang, G. Z. Wei, L. Huang, Q. F. Dong, S. G. Sun, “One-step electrodeposition synthesis and electrochemical properties of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> alloy anodes for lithium-ion batteries” *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 2009, 1323-1330
- [46] D. Linden, T. B. Reddy “Handbook of batteries”, *op. cit.*, 35.29
- [47] *Ibidem*, 35.32
- [48] *Ibidem*, 35.33



## **CAPITOLO 3 – DETTAGLI SPERIMENTALI**

### **3.1 Materiali nanostrutturati**

La fabbricazione di materiali nanostrutturati può seguire diversi percorsi e metodi. Esistono tecniche di tipo bottom-up oppure top-down. Mentre la seconda tecnica prevede la realizzazione di materiali nanostrutturati a partire da un materiale di bulk per asportazioni successive di materiale, tipicamente attraverso procedimenti fisici (tipico esempio è la litografia elettronica, ma anche ricorrendo a mulini a palle che frantumano ed alligano i diversi materiali in polveri dalle dimensioni caratteristiche nanometriche), le tecniche bottom-up prevedono la costruzione di un materiale nanostrutturato grazie alla sintesi di unità di dimensioni minori, per esempio atomi o molecole. Tra le diverse tecniche di tipo bottom-up, quella adoperata per fabbricare i materiali trattati nel presente lavoro, è basata sulla deposizione elettrochimica eventualmente assistita da opportuni template, in particolare membrane commerciali di allumina anodica (Anodic Alumina Membrane, AAM) Anopore™ o di policarbonato (PolyCarbonate Membrane, PCM) Cyclopore™, entrambe prodotte dalla Whatman. Mediante reazioni elettrochimiche, quindi, è stato possibile depositare una fase solida costituita, a seconda dei casi, da metalli puri o in lega, ovvero ossidi. Il metodo elettrochimico è, quindi, estremamente versatile per la fabbricazione di nuovi materiali via bottom-up. Inoltre questo metodo di fabbricazione è estremamente semplice perché permette il controllo di tutte le variabili che influenzano il processo di deposizione. La reazione elettrochimica avviene all'interno di ogni singolo poro che si comporta come un elettrodo di lavoro. A questo punto, si realizza l'accrescimento di un elemento monodimensionale all'interno del canale della membrana. La sua superficie esterna riproduce la morfologia del singolo poro in cui si è accresciuto. Dopo dissoluzione

del template emerge il materiale nanostrutturato che si presenta come una schiera di elementi monodimensionali nanometrici, in numero pari al numero di pori presenti nello stampo stesso.

### 3.2 Materiali e chemicals

I materiali e i prodotti chimici adoperati sono stati forniti da diversi produttori. I dettagli sono elencati in Tabella 3.1.

**Tabella 3.1 Materiali e prodotti chimici adoperati durante il presente studio.**

#Materiali prodotti chimici	#Formula	#Purezza (min %)	#Fornitore
Acido borico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99.8	Carlo Erba
Acido cloridrico	HCl	36 wt	Merck
Acido nitrico	HNO <sub>3</sub>	65 wt	Carlo Erba
Acido ortofosforico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85 wt	Aldrich
Acido solforico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96 wt	Merck
Anodisc	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	Whatman
Carbon paper	C		Hydro2Power
Cloroformio	CHCl <sub>3</sub>	99.8	Fluka
Cobalto (II) solfato	CoSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	99	Carlo Erba
Dimetil carbonato/Etilen carbonato (1:1)			Ferro Corp.
Lacomit			MacDermid
Litio	Li	100	
Litio esafluoro fosfato	LiPF <sub>6</sub>		Ferro Corp.
Cyclopore	policarbonato		Whatman
Oro	Au	100	
Palladio tetrammino nitrato	Pd(NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10 wt	Aldrich

Piombo (II) acetato	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	99	Carlo Erba
Piombo (II) nitrato	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	99	Carlo Erba
Piombo(IV) ossido	$\text{PbO}_2$	99	Merck
Rame (II) solfato	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98	Carlo Erba
Rutenio (III) cloruro	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	38	Fluka
Sodio acetato	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99	Carlo Erba
Sodio gluconato	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$	98	Carlo Erba
Sodio idrossido	$\text{NaOH}$	99 wt	Riedel-de Haën
Sodio nitrato	$\text{NaNO}_3$	99.5	Carlo Erba
Sodio solfato	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	99	Fluka
Stagno (II) cloruro	$\text{SnCl}_2$	99.99	Aldrich
Stagno (II) solfato	$\text{SnSO}_4$	95	Carlo Erba
Tio-urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	99	Merck

### 3.3 Template

Come anticipato in precedenza, le reazioni che hanno permesso l’ottenimento dei materiali desiderati, sono state condotte all’interno dei pori di membrane caratterizzate da pori di dimensioni nanometriche. Queste membrane vengono principalmente impiegate per la microfiltrazione ed esistono diverse soluzioni commerciali disponibili, differenti per tipologia di poro, dimensioni, resistenza chimica, ecc. Tipicamente le membrane che sono state adoperate in questo lavoro avevano pori cilindrici con diametri nominali di circa 200 nm, mentre la loro altezza variava a seconda del tipo di membrana adoperata: le AAM hanno un’altezza media di circa 55  $\mu\text{m}$ , mentre la PCM sono più sottili, con i loro 15  $\mu\text{m}$  circa. Le membrane di allumina sono costituite da pori idealmente paralleli, mentre le PCM presentano pori interconnessi. La conseguenza diretta di questo fatto è che le nanostrutture provenienti da deposizioni in AAM risultano indipendenti le une dalle altre, ad esclusione del contatto al livello del collettore di corrente. Invece, le nanostrutture provenienti da PCM, si intersecano tra loro in modo casuale. Esistono anche differenze nella densità superficiale di pori: nel caso delle AAM si hanno  $10^{13}$  pori

$\text{m}^{-2}$ , mentre le PCM utilizzate hanno una densità di pori di un ordine di grandezza inferiore. La porosità (definita come il rapporto tra il volume dei pori e il volume della membrana stessa) va dal 30% per le AAM al 20% per le PCM. La minore densità superficiale di pori, che a prima vista può sembrare un inconveniente per il numero inferiore di nanostrutture che ne possono derivare, in realtà è risultata utile per la maggior distanza tra i singoli nanowires. Come meglio spiegato nel capitolo 6, infatti, le leghe binarie a base di stagno adoperate per la fabbricazione di anodi in batterie agli ioni litio (Lithium-Ion Batteries, LIB) hanno manifestato prestazioni superiori quando sono state fabbricate adoperando template in PCM. Un'altra caratteristica comune di questi template è che sono costituiti da materiali isolanti.

Le membrane utilizzate sono di produzione industriale, commercializzate dalla Whatman, ma alcune prove sono state condotte in membrane di allumina prodotte in laboratorio (e di cui non si riferisce nel presente lavoro).

### **3.3.1 Membrana di allumina anodica**

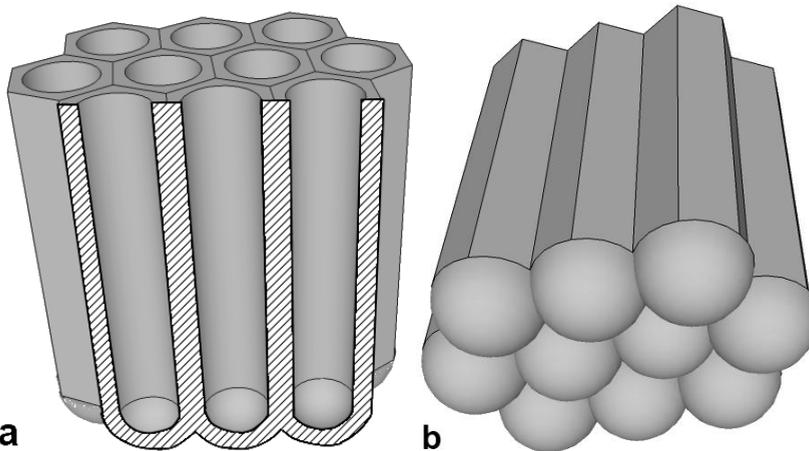
Questo tipo di membrane ceramiche sono ottenute per ossidazione dell'alluminio in bagni acidi quali, tra gli altri, il solforico, l'ossalico o l'ortofosforico, in cui l'ossido  $\text{Al}_2\text{O}_3$  è poco solubile. Le principali proprietà dell'allumina riguardano la sua elevata inerzia chimica, la sua scarsa conducibilità elettrica e termica, ma anche la sua fragilità.

Intervenendo sulla scelta dell'acido e sulle condizioni di anodizzazione (temperatura, tensione e tempo di anodizzazione), ma anche sul successivo processo di etching, è possibile produrre pori cilindrici con diametri variabili tra i 20 nm e anche alcuni micron, con altezze che sono fortemente influenzate dal tempo di anodizzazione.

Il processo di anodizzazione dell'alluminio è ben noto e largamente adoperato per la fabbricazione di manufatti in alluminio, garantendo la protezione del metallo dai processi corrosivi. In bagni dove l'ossido di alluminio anodico è debolmente solubile, è possibile accrescere uno strato poroso con canali perpendicolari alla superficie metallica su un film compatto di ossido a contatto con il metallo (strato barriera). Gli ioni  $\text{Al}^{3+}$ , che si formano per ossidazione del metallo all'interfaccia

con lo strato barriera reagiscono in parte con gli anioni  $O^{2-}$  che migrano dall'interfaccia film di barriera/soluzione dove sono stati iniettati, e in parte migrano attraverso il film di barriera fino alla base dei pori, in contatto con la soluzione, dove vengono espulsi in soluzione. Sulla base di questo meccanismo il nuovo ossido si forma solo all'interfaccia metallo/film di barriera mentre all'altra interfaccia si ha la dissoluzione di ioni  $Al^{3+}$  [1].

La morfologia tipica dello strato poroso di allumina è mostrata in Figura 3.1. Come si vede, le celle esagonali di allumina presentano un poro cilindrico alla cui base risulta chiuso da una formazione emisferica di ossido compatto (lo strato barriera cui si accennava prima). In Figura 3.1b è mostrato in dettaglio l'aspetto del film barriera, nella zona a contatto con l'alluminio metallico.

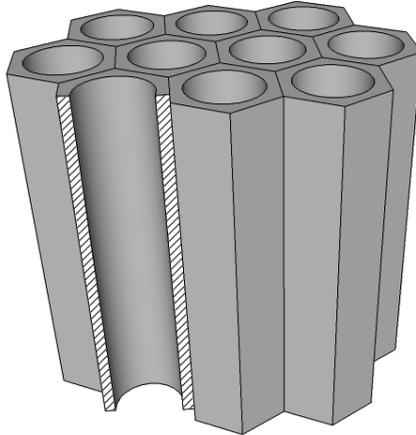


**Figura 3.1** Morfologia dello strato poroso di allumina accresciuto anodicamente. In (a) si evidenzia la sezione dell'ossido, mentre in (b) si mostra la morfologia assunta dallo strato barriera.

Lo spessore dello strato barriera dipende dalla temperatura e dalla tensione di anodizzazione, mentre lo spessore del film poroso dipende dal tempo di anodizzazione, dalla scelta dell'elettrolita, e dalla temperatura del bagno di anodizzazione. Maggiori dettagli sulla fabbricazione delle AAM sono riportati nel lavoro di R. Inguanta [2].

La fase successiva alla fabbricazione dello strato poroso prevede la separazione della membrana dalla lamina di alluminio e, successivamente, la dissoluzione dello

strato barriera di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compatto con conseguente apertura dei pori della membrana. Per realizzare ciò, normalmente si opera con un agente in grado di dissolvere l'alluminio metallico residuo (per esempio, per immersione in una soluzione acida di  $\text{CuCl}$ ), a cui segue una fase di dissoluzione dello strato barriera in  $\text{NaOH}$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



**Figura 3.2** Schema di una porzione elementare di membrana anodica di allumina, in cui è visibile un canale in sezione.

Ciò che preme sottolineare qui è che la morfologia delle membrane adoperate è caratterizzata da un arrangiamento di pori cilindrici, che possono essere perfettamente paralleli gli uni agli altri, come riportato nello schema elementare di Figura 3.2. I pori si trovano al centro di una cella di allumina di forma esagonale, circondata da altre sei celle identiche. L'arrangiamento ordinato delle membrane può essere migliorato procedendo alla anodizzazione in due step successivi intervallati da una completa dissoluzione dell'ossido: il primo film di ossido, dopo dissoluzione, lascia sull'alluminio un'insieme di cavità nanometriche abbastanza regolari ed ordinati, corrispondenti alla traccia lasciata dalla base dei pori (vedi Figura 3.1b).

Durante la seconda anodizzazione l'innesco dei pori avviene in corrispondenza delle cavità sulla superficie del metallo, con conseguente formazione di uno strato poroso estremamente ordinato.

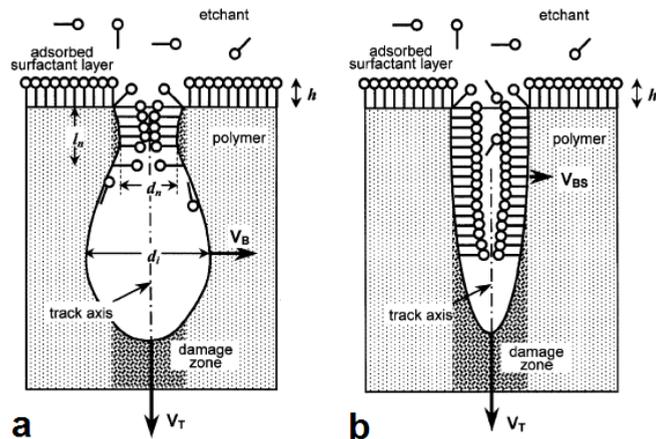
### **3.3.2 Track-etched polycarbonate membrane**

Le membrane di policarbonato, al pari di altre membrane organiche, sono ottenute mediante un processo di track-etching in cui la membrana è sottoposta ad un bombardamento di particelle ad alta energia che ne infragiliscono localmente la struttura. Il policarbonato è un poliesteri e come tale è soggetto a processi di transesterificazione quando trattato con soluzioni fortemente alcaline e a temperature prossime agli 80 °C. Questa tendenza viene accelerata nella porzione interessata dal dall'irraggiamento e, quindi, è possibile realizzare una dissoluzione selettiva mediante soluzioni fortemente alcaline.

Le particelle adoperate possono essere le più varie e si va dai residui della fissione di nuclei pesanti (come Cf e U, che, per esempio, emettono particelle alfa) agli ioni eccitati provenienti da acceleratori (Kr, He, Xe ecc.). Il flusso di particelle ad elevata energia attraversa il policarbonato (che può essere spesso anche alcune decine di micron), danneggiandolo e lasciando una traccia latente il cui angolo varia nell'intervallo  $-30 \div +30^\circ$  rispetto alla normale alla superficie stessa della membrana. È possibile regolare meglio il flusso di particelle ionizzate, per limitare il range di angoli di impatto, ma ciò non è molto rilevante per un impiego prevalente della membrana come agente filtrante e, quindi, generalmente non viene realizzato. Le tracce latenti sono funzione del tempo di esposizione alla sorgente radiante e hanno una densità superficiale che può arrivare anche a  $10^{13}$  tracce  $m^{-2}$  [3].

La membrana viene quindi immersa in una soluzione acquosa di alcali (tipicamente NaOH 6 M) per dissolvere in modo selettivo la parte di materiale polimerico danneggiata dal passaggio degli ioni accelerati. Per proteggere la superficie della membrana dall'azione della base, si ricorre all'impiego di tensioattivi in soluzione, con lo scopo di formare un film impermeabile alla soda: in questo modo prevale la velocità di dissoluzione lungo la traccia provocata dalle radiazioni e si innesca il processo di dissoluzione selettiva. Si possono misurare due velocità di dissoluzione, una trasversale ( $V_B$ ) lungo cui procede la dissoluzione del bulk del polimero, ed una  $V_T$ , di penetrazione di NaOH lungo la direzione della traccia procurata dalla particella ionizzata. La regolazione delle concentrazioni della soluzione alcalina e del tensioattivo, della temperatura e del tempo di etching

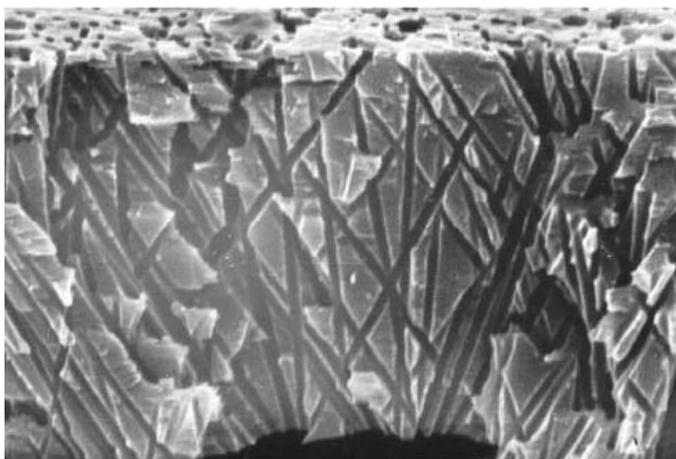
influenzano le velocità di dissoluzione. In soluzioni concentrate di NaOH e ad alte temperature, si hanno le maggiori velocità di dissoluzione del polycarbonato e  $V_B$  è dello stesso ordine di grandezza di  $V_T$ . In questo caso si assiste alla formazione di pori con una forma tipica, definita a sigaro in cui il poro presenta una dimensione di imbocco inferiore a quella trasversale (Figura 3.3a).



**Figura 3.3** Meccanismo di dissoluzione del polycarbonato irradiato secondo etching veloce (a) e lento (b). I cerchi indicano le parti idrofile del tensioattivo, mentre l'estremità opposta è la porzione idrofobica aderente alla membrana.

La produzione di pori cilindrici può essere favorita dall'impiego di soluzioni alcaline diluite, dall'aumento della concentrazione di tensioattivo in soluzione e dalla diminuzione della temperatura, al fine di rendere prevalente la  $V_T$  sulla  $V_B$ , come evidenziato in Figura 3.3b. Se si rallenta il processo di diffusione dello ione idrossido all'interno del poro in accrescimento si permette la migrazione delle molecole di tensioattivo che, seppure stericamente ingombranti, penetrano nel poro insieme agli ioni  $\text{OH}^-$  e concorrono a indirizzare il processo di dissoluzione selettiva del polimero lungo l'asse della traccia [4]. La conseguenza evidente è che il poro assume una forma più simmetrica. Il processo produttivo può essere reso più efficiente, poi, pretrattando la membrana polimerica con un tensioattivo specifico che viene adsorbito sulla membrana. Oltre a consentire un migliore controllo del processo di formazione del poro, rende il polimero maggiormente bagnabile da soluzioni acquose. Quest'ultimo aspetto riveste un'importanza notevole, soprattutto

se la finalità è quella di adoperare la membrana come template per la fabbricazione di nanostrutture accresciute da soluzioni acquose. Uno degli agenti bagnanti maggiormente adoperati è il poli-vinil pirrolidone. Non è stato possibile reperire informazioni circa il particolare tipo di agente bagnante adoperato nella produzione della membrana Cyclopore™ utilizzata nel presente lavoro, ma, in considerazione della morfologia dei suoi pori (Figura 3.4), è possibile presumere che il meccanismo di formazione dei pori sia quello riportato in Figura 3.3b. Dall'immagine Figura 3.4 si vede come i pori sono variamente interconnessi.



**Figura 3.4** Sezione di una membrana di policarbonato. Si notino le interconnessioni tra i pori [5].

Il controllo del processo di foratura della membrana si effettua misurando la permeabilità della soluzione attraverso i pori in accrescimento [6].

### **3.4 Elettrodeposizione in ambiente confinato**

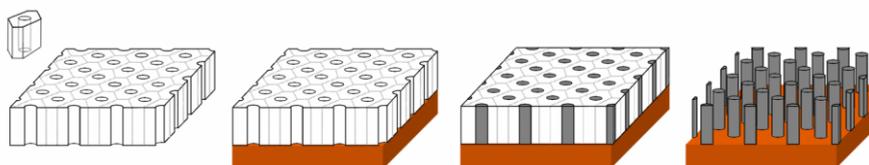
L'elettrodeposizione è una tecnica molto versatile ed anche economica. Infatti, questo metodo non richiede il ricorso a difficili e costosi processi fisici e le condizioni operative adoperate sono piuttosto semplici da ottenere: normalmente è possibile lavorare con soluzioni elettrolitiche (acquose o meno), a temperature prossime a quella ambiente e a pressione atmosferica. I materiali ottenuti possono poi essere soggetti a trattamenti successivi per modificarne la composizione

chimica: si pensi, per esempio, all'ottenimento di ossidi non conduttori ottenuti per decomposizione di idrossidi o anche carbonati.

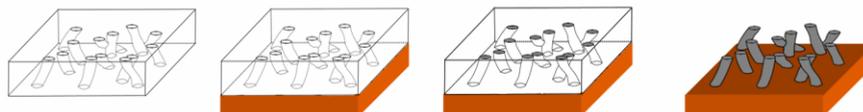
Mediante processi elettrochimici, quindi, è possibile sintetizzare materiali tecnologicamente interessanti, producendo film continui o polverulenti sulla superficie di un materiale conduttivo. La stessa tecnica può essere adoperata anche per la realizzazione di nanostrutture, semplicemente ricorrendo agli stampi porosi descritti brevemente in 3.3. Rispetto alla deposizione di film la deposizione elettrochimica in ambiente confinato può presentare problematiche aggiuntive dovute alla particolare natura del supporto su cui si realizza la fabbricazione del materiale. L'elettrodeposizione in template è stata sviluppata più di 20 anni fa e presentata in un lavoro di Martin [7] che ha pubblicato i suoi risultati sulla deposizione di platino per via elettrochimica, all'interno dei canali di una membrana di policarbonato. Da allora, i lavori scientifici e l'interesse per questo tipo di tecnica si sono moltiplicati, così come i materiali che sono stati realizzati. Per ottenere l'elettrodeposizione di metalli, leghe, ossidi o altro, all'interno dei pori delle membrane occorre procedere per step successivi, con una prima fase in cui si realizza il contatto elettrico su una delle superfici della membrana stessa. Come anticipato, infatti, le membrane sono costituite da materiali elettricamente isolanti. Per procedere con la deposizione per via elettrochimica, quindi, è necessario creare uno strato elettricamente conduttivo. Nel corso del presente lavoro è stato depositato un film di Au mediante uno sputter coater. Le condizioni operative dello sputter coater sono state variate per cercare di limitare il più possibile la quantità di oro depositato, ciò sia per limitare i costi di esercizio (nell'ottica di una possibile estensione dei processi studiati a maggiori volumi produttivi), sia per limitare l'inquinamento dei materiali fabbricati, ma anche per i motivi spiegati meglio nel capitolo 6.

Una volta realizzato il contatto elettrico, la membrana viene fissata su un portacorrente mediante una colla conduttiva, mentre una colla isolante—permette di limitare la porzione di membrana da esporre all'ambiente di reazione. Quello che si realizza è, quindi, un sistema con tante celle di dimensioni nanometriche, quanti sono i pori della membrana stessa. Ogni poro-si comporterà come se fosse una cella

elettrochimica all'interno della quale si accresce un film cilindrico con una dimensione trasversale nominale di 200 nm. Conclusa la deposizione elettrochimica, si procede al disassemblaggio dell'elettrodo e alla dissoluzione della membrana in NaOH o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nel caso di AAM, ovvero in CHCl<sub>3</sub> nel caso di policarbonato. Nelle Figura 3.5 e Figura 3.6 sono riportati gli schemi relativi agli step ora brevemente descritti e che permettono la realizzazione di array di materiali nanostrutturati, utilizzando rispettivamente le AAM, e le PCM come template. Le immagini sono riportate anche per dare risalto alle differenze tra i depositi ottenuti nei due diversi template.



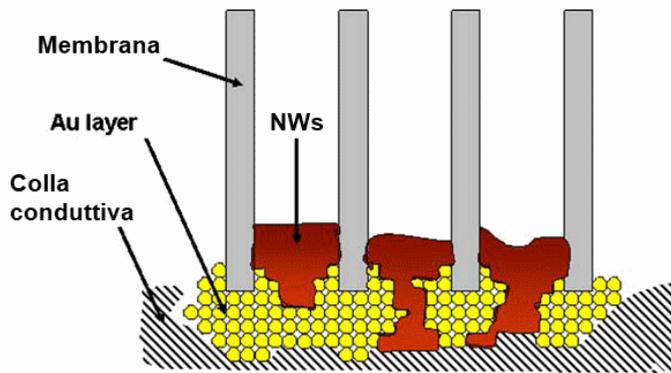
**Figura 3.5 Stadi successivi per la fabbricazione di nanowires in AAM.**



**Figura 3.6 Successione Stadi successivi per la fabbricazione di nanowires in PCM.**

Gli studi preliminari per la fabbricazione dei materiali di cui si tratta nel presente lavoro sono stati condotti su superfici piane quali grafite e rame. Il passo successivo ha visto il tentativo di adattare i metodi alla fabbricazione in ambiente confinato. L'adattamento solitamente non è immediato perché la particolare geometria dei pori può agire sul processo stesso di deposizione. Inoltre, la presenza di un numero così elevato di pori per unità di superficie può comportare problemi di omogeneità del deposito. Secondo lo schema tracciato in Figura 3.7, infatti non tutti i pori sono ricoperti allo stesso modo dall'oro depositato per sputtering e, conseguentemente ogni nano-cella di lavoro può esporre all'ambiente di reazione una superficie differente perché può presentarsi con il fondo più o meno uniformemente ricoperto di oro. Questo vuol dire che, soprattutto nelle prime fasi

del processo di accrescimento delle nanostrutture all'interno dei pori delle membrane, si possono avere differenti cinetiche di deposizione anche in pori adiacenti. Altre differenze dovute alla differente rugosità del fondo dei pori può favorire un accrescimento disuniforme del deposito. Ovviamente con il procedere del processo di deposizione, i pori tendono a riempirsi dello stesso materiale quindi le differenze dovute alla diversità del fondo dei pori tende a scomparire. L'effetto macroscopico dovuto alle diverse cinetiche iniziali di deposizione sta nel fatto che le nanostrutture potranno avere altezze diverse alla fine del processo di deposizione.



**Figura 3.7** Schema della distribuzione di oro depositato per sputtering su una superficie della membrana che evidenzia la causa della differenza di comportamento elettrochimico di ciascun poro.

Lo stesso problema può essere dovuto anche ad una azione di schermo esercitata dalle bolle gassose che possono rimanere intrappolate nei canali delle membrane. Per limitare questo inconveniente è importante ricorrere alla immersione della membrana nella soluzione elettrolitica, prima di procedere con la deposizione vera e propria.

### 3.5 Conclusioni

I materiali nanostrutturati presentano vantaggi rispetto ai corrispondenti prodotti di bulk. Tra le diverse tecniche adoperate per realizzare i materiali nanostrutturati è stata scelta la tecnica bottom-up di fabbricazione elettrochimica in template. In particolare, i template adoperati sono membrane (inorganiche ed organiche)

normalmente impiegate per il filtraggio di fluidi, caratterizzate da pori di diametro nominale prossimo ai 200 nm.

Si sono sommariamente descritti i processi di fabbricazione di queste membrane e i metodi che hanno permesso il loro impiego come template per la deposizione elettrochimica.

### **Riferimenti bibliografici**

---

- [1] G. Patermarakis, J. Chandrinou and K. Masavetas “Formulation of a holistic model for the kinetics of steady state growth of porous anodic alumina films”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11, 2007, 1191-1204
- [2] R. Inguanta “Fabbricazione, Caratterizzazione e Funzionalizzazione di Membrane di Allumina Accresciute per via Elettrochimica”, Università degli Studi di Palermo, tesi dottorale, Palermo, 2007
- [3] P. Yu. Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovitch, B. Sartowska “Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the ‘paradoxical’ pore shape”, *Journal of Membrane Science*, 282, 2006, 393–400
- [4] P. Yu. Apel, I. V. Blonskaya, O. L. Orelovitch, D. Root, V. Vutsadakis, S. N. Dmitriev “Effect of nanosized surfactant molecules on the etching of ion tracks: New degrees of freedom in design of pore shape”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 209, 2003, 329–334
- [5] P. Apel “Track etching technique in membrane technology”, *Radiation Measurements* 34, 2001, 559–566
- [6] P. Wanichapichart, T. Chittrakarn, W. Sujaritturakarn, H. G. L. Coster “Production of Nuclear-Track Etched Membranes”, *Science Asia*, 26, 2000, 175-179
- [7] R. M. Penner, C. R. Martin “Preparation and electrochemical characterization of ultramicroelectrode ensembles”, *Analytical Chemistry*, 59, 1987, 2625–2630





## **CAPITOLO 4 – MATERIALI PER ELETTROLIZZATORI DI TIPO PEM**

### **4.1 Elettrodi nanostrutturati per la produzione di idrogeno**

Nel presente capitolo sono riportati i risultati relativi alla fabbricazione di elettrodi nanostrutturati utili per la produzione di idrogeno e ossigeno per splitting dell'acqua. Ci si è occupati sia dei materiali per il catodo (lega Pd-Co) avendo bassa sovratensione per lo sviluppo di idrogeno, sia per l'anodo ( $\text{RuO}_2$ ).

### **4.2 Catodi nanostrutturati a base di Pd-Co**

Al fine di realizzare materiali catodici impiegabili per la produzione di idrogeno da soluzioni acquose acide, sono state sintetizzate leghe binarie di Pd e Co. I due elementi sono caratterizzati da una bassa sovratensione di idrogeno e, quindi, sono candidati elettivi a sostituire il platino, che è usualmente adoperato per questi scopi. Per la fabbricazione di un materiale nanostrutturato si è proceduto preliminarmente con la deposizione su un supporto poroso quale il carbon paper che può essere adoperato come gas diffusion layer (GDL) nell'elettrolizzatore, e infine si è cercato di estendere i risultati ottenuti alla fabbricazione di detto materiale all'interno dei canali cilindrici di una AAM. Lo studio di fattibilità è stato eseguito inizialmente considerando i processi di deposizione dei singoli componenti della lega che si voleva realizzare (i risultati relativi a queste deposizioni non sono riportati in questo lavoro). Questo studio è stato, ovviamente, di fondamentale importanza per determinare le condizioni ottimali per la co-deposizione di più elementi, i cui potenziali standard di riduzione presentano valori differenti. Nel caso specifico il potenziale standard di riduzione per la coppia  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  è pari a  $-0.272$  V/NHE, mentre per la coppia  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$  è pari a  $+0.9$  V/NHE. La notevole differenza tra i due

potenziali standard di riduzione rende difficoltosa la co-deposizione, a meno di intervenire con un agente chelante che limiti l'attività del palladio. Si è fatto ricorso, quindi, al nitrato di tetra ammino palladio perché il potenziale per la coppia  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Pd}$  è pari a 0.0 V/NHE (ovvero -0.242 V/SCE) grazie all'elevata stabilità del complesso.

Ogni bagno elettrolitico adoperato è stato preparato in situ all'atto della deposizione, miscelando due soluzioni differenti, una contenente il palladio e l'altra il cobalto e ciò per evitare ogni possibile processo secondario tra le diverse specie in soluzione durante lo stoccaggio e controllare meglio il processo di deposizione elettrochimica.

### **4.3 Pd-Co nanostrutturato su carbon paper**

Per la realizzazione dei depositi si è operato in una cella a due elettrodi, a densità di corrente costante. È stata specificamente progettata una cella che ha consentito l'impiego di volumi di soluzione ridotti a 0.5 mL, a vantaggio dell'economicità del processo produttivo, dato il costo dei reagenti.

Si è studiata l'influenza di composizione della soluzione, del tempo e della d.d.c. di deposizione sulla morfologia del deposito ottenuto. A tal fine, la frazione molare di Pd è stata variata tra  $5.24 \cdot 10^{-3}$  e  $2.63 \cdot 10^{-1}$ , mentre la densità di corrente è stata imposta nel range  $1.56 \div 156 \text{ mA cm}^{-2}$ . I tempi di deposizione sono stati variati da 1 minuto ad 1 ora.

La caratterizzazione dei depositi è avvenuta mediante XRD, SEM, EDS e misure elettrochimiche. Gli XRD, in particolare non hanno dato alcuna informazione per il fatto che la quantità di materiale deposto è limitata e i diffrattogrammi hanno mostrato uno spettro perfettamente sovrapponibile a quello del supporto di tipo grafítico.

Il processo di deposizione è risultato tecnicamente molto difficile da controllare per il forte sviluppo di idrogeno (i materiali sono stati scelti per la loro bassa sovratensione di sviluppo di tale gas), che genera una variazione locale di pH e turbolenza che influenzano notevolmente la deposizione, soprattutto in una cella dalle dimensioni così contenute.

Investigati il processo di deposizione ed il comportamento elettrochimico di Pd e Co puri elettrodeposti (risultati non riportati in questo lavoro), è stato studiato il processo di elettrodeposizione della lega Pd-Co, al fine di individuare le condizioni operative (composizione della soluzione, d.d.c. e tempo di deposizione) che portano alla lega con le migliori proprietà elettrocatalitiche per lo sviluppo di H<sub>2</sub>. In particolare, la ricerca si è articolata nel modo seguente:

- La composizione della soluzione è stata variata nel rapporto di concentrazione dei costituenti metallici;
- Si è studiato l'effetto delle condizioni operative sulla composizione della lega elettrodeposta dalle diverse soluzioni;
- Si è caratterizzato il comportamento elettrochimico dei depositi attraverso curve voltammetriche e di polarizzazione catodica a d.d.c costante;
- Sono state esaminate le proprietà strutturali e morfologiche dei depositi ottenuti dalle diverse soluzioni e al variare delle condizioni operative.

Inizialmente sono stati investigati i depositi ottenuti da soluzioni aventi concentrazioni riportate in Tabella 4.1.

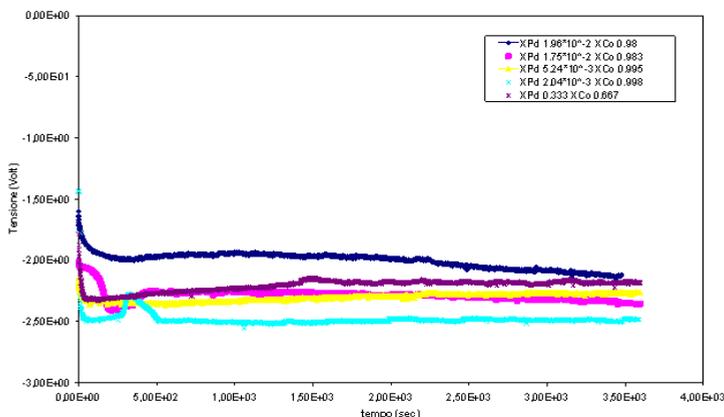
**Tabella 4.1 Frazioni molari di Pd delle soluzioni impiegate per la deposizione della lega Pd-Co.**

xPd	2.63 10 <sup>-1</sup>	2.69 10 <sup>-1</sup>	3.33 10 <sup>-1</sup>	1.75 10 <sup>-2</sup>	1.96 10 <sup>-2</sup>	2.04 10 <sup>-3</sup>	5.24 10 <sup>-3</sup>
-----	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

L'effetto della concentrazione della soluzione sul processo di elettrodeposizione è stato investigato mantenendo un valore della d.d.c costante, pari a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> per un tempo di 1h. Le curve tensione in funzione del tempo sono riportate in Figura 4.1.

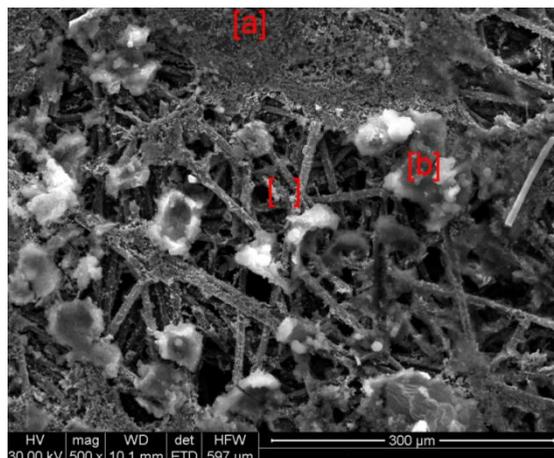
Le curve rappresentate in Figura 4.1 mostrano un iniziale aumento della polarizzazione di elettrodo. Inoltre, considerando che le prove sono state condotte tutte allo stesso valore della densità di corrente in cui l'unica variabile è rappresentata dalla composizione del bagno elettrolitico, si evidenzia che tutte le curve sono comprese entro i valori di tensione di -2 V e -2.5 V. La migliore curva è quella con x<sub>Pd</sub>=1.96 10<sup>-2</sup> mentre la peggiore è quella relativa a x<sub>Pd</sub>=2,4 10<sup>-3</sup>. Tuttavia non è possibile individuare una correlazione univoca tra composizione della

soluzione e tensione di deposizione, anche se può evidenziarsi, grosso modo, una tensione più bassa per le soluzioni a più elevata concentrazione di Pd.

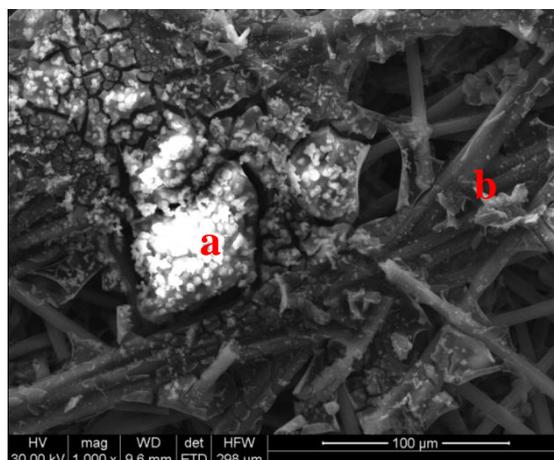


**Figura 4.1 Tensione di cella vs. tempo per il processo di elettrodeposizione della lega Pd-Co su carbon paper da diverse soluzioni a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> per 3600 secondi.**

Dalle immagini SEM accoppiate alle analisi EDS effettuate sui depositi è possibile osservare una elevata disuniformità del deposito riconducibile sicuramente alla non omogenea distribuzione della corrente sul supporto di carbon paper. Tale disuniformità, da attribuire essenzialmente alla struttura fisica del carbon paper stesso, come discusso precedentemente, è evidenziata in Figura 4.2 dove le immagini SEM, mostrano la presenza di un deposito con zone ricche di materiale elettrodeposto (zona a e b per la Figura 4.2 e zona a per la Figura 4.3) alternate a zone in cui il deposito è assente lasciando pertanto scoperte le fibre del carbon paper (zona c per la Figura 4.2 e zona b per la Figura 4.3).

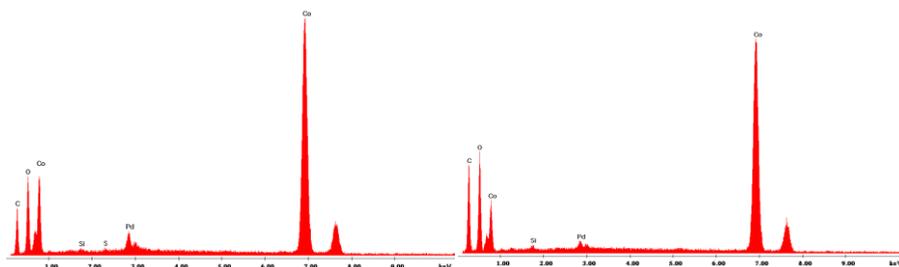


**Figura 4.2** Micrografia SEM di deposito di Pd-Co su carbon paper ottenuto dopo 3600 secondi a  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}$  pari a  $1,96 \cdot 10^{-2}$ .



**Figura 4.3** Altra micrografia SEM di deposito di Pd-Co su carbon paper ottenuto dopo 3600 secondi a  $1.0 \text{ mA cm}^{-1}$  con  $x_{\text{Pd}}$  pari a  $1,96 \cdot 10^{-2}$ .

Inoltre, come riportato nelle analisi EDS di Figura 4.4 il deposito che viene ottenuto non solo risulta morfologicamente non uniforme, ma presenta anche zone con una differente composizione della lega.



**Figura 4.4 Spettri EDS di due diverse zone di un deposito di lega su carbon paper a 1 mA cm<sup>-2</sup> dopo 3600 secondi.**

Al fine di confrontare la massa di palladio depositata alle diverse d.d.c., è stato calcolato, dagli spettri EDS, il rapporto molare Pd/F. Il confronto tra i diversi campioni è stato effettuato considerando spettri EDS ottenuti allo stesso ingrandimento.

**Tabella 4.2 Rapporto molare Pd/F riscontrato nelle zone A e B del deposito di Figura 4.3.**

Area	Pd/F
Zona A	15
Zona B	26

Visivamente il deposito risulta di colore verde come mostrato nella Figura 4.5. Questo colore è verosimilmente imputabile alla formazione di idrossidi e idrossocarbonati di cobalto [1], formati a causa della alcalinizzazione locale della soluzione dovuto al contemporaneo sviluppo di idrogeno durante la deposizione.



**Figura 4.5 Strato superficiale di un campione con un deposito irregolare di colore verde imputabile alla formazione di idrossocarbonati di cobalto.**

In particolare, questa tipologia di strati si ottengono indipendentemente dalle concentrazioni delle soluzioni, per deposizioni condotte per tempi maggiori od uguali ad un ora nel caso si lavori ad una d.d.c. inferiore a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , o per tempi inferiori a 1 h per d.d.c. dell'ordine dei  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

La natura di questi depositi, non rilevabile mediante diffrattometria ai raggi X o perché amorfi o perché troppo sottili, è stata ipotizzata sulla base del colore e della reattività chimica. In particolare, la presenza del carbonato è stata ipotizzata sulla base dell'abbondante sviluppo di gas osservato per immersione del campione in soluzione acida, e dall'assenza di gas per immersione in soluzione alcalina. È stato, peraltro, escluso che il gas potesse essere idrogeno per due ragioni:

- il processo di ossidazione del cobalto che dovrebbe accompagnare lo sviluppo di idrogeno è termodinamicamente impedito perché il potenziale standard è più nobile ( $E^\circ \text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = +1.83 \text{ V}$ );
- in assenza della colorazione non si osservava alcun sviluppo di gas per immersione in soluzione acida, pur in presenza di un deposito alla superficie contenente cobalto.

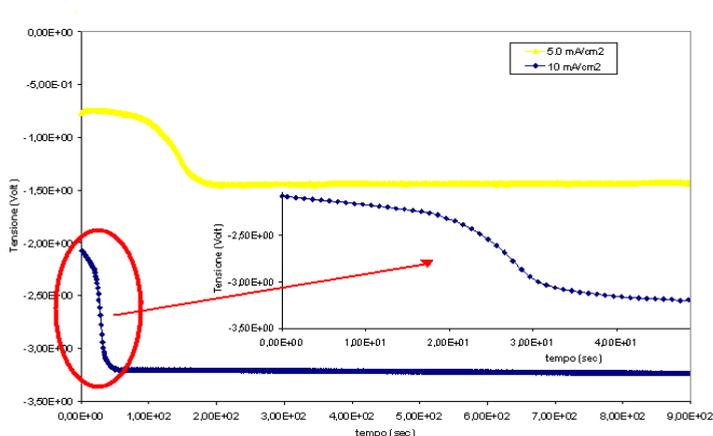
Dopo uno screening sulle diverse soluzioni, si è ritenuto utile investigare in modo particolare depositi ottenuti dalle soluzioni con  $x_{\text{Pd}} 1,96 \cdot 10^{-2}$  e  $x_{\text{Pd}} 0.5$  che si caratterizzano rispettivamente per essere la più povera e la più ricca in palladio tra quelle investigate. Le condizioni operative del processo di deposizione da soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1,96 \cdot 10^{-2}$  sono riportate in Tabella 4.3.

**Tabella 4.3 Condizioni operative per il processo di elettrodeposizione da soluzione con  $x_{\text{Pd}}=1,96 \cdot 10^{-2}$ .**

Densità di corrente [mA cm <sup>-2</sup> ]	Durata elettrodeposizione [minuti]		
5.0	1	15	30
10	1	15	30

L'immagine in Figura 4.6 mostra le curve di tensione in funzione del tempo ottenute durante il processo di elettrodeposizione condotto a  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$  e a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per 15 minuti. Le curve di deposizione mostrano un andamento sigmoidale che

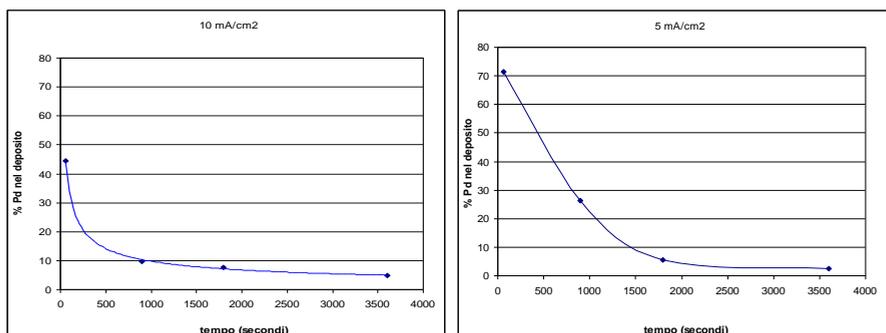
dipende dalla d.d.c specifica circolata. A  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$  la sigmoide compare dopo 100 secondi, a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  dopo 20 secondi.



**Figura 4.6 Tensione di cella vs. tempo per l'elettrodeposizione di Pd-Co su carbon paper da una soluzione con  $x_{Pd}=1.96 \cdot 10^{-2}$  a d.d.c di  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per 900 secondi.**

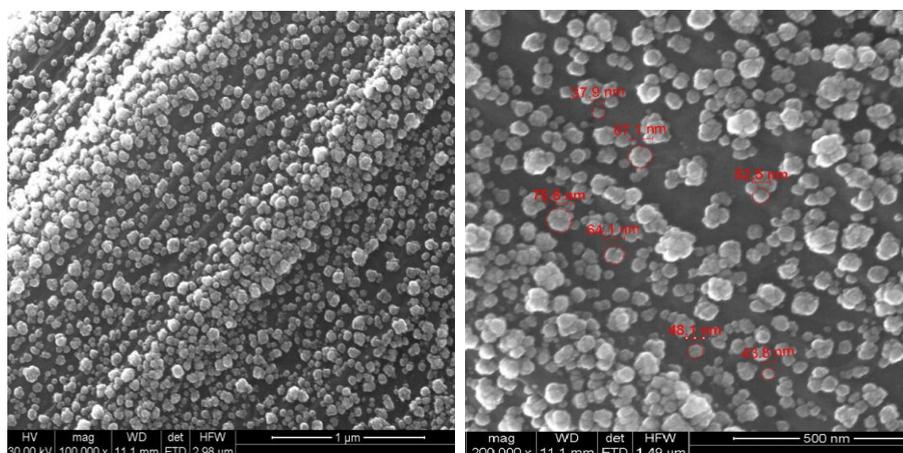
Al fine di comprendere tale andamento sono stati analizzati i depositi ottenuti interrompendo le prove prima e dopo la sigmoide. Mediante analisi EDS, si è trovato che la sigmoide è identificativa di una transizione nel processo di elettrodeposizione. Precisamente, si osserva che la composizione del deposito per tempi che precedono la sigmoide forniscono un deposito ricco in palladio la cui composizione si riduce lievemente all'aumentare del tempo di elettrodeposizione. Invece, a tempi maggiori della sigmoide i depositi risultano costituiti principalmente da cobalto la cui quantità aumenta all'aumentare del tempo di deposizione. Pertanto, la transizione che si osserva in corrispondenza della sigmoide è presumibilmente da attribuire al progressivo impoverimento di Pd in soluzione per cui all'aumentare della carica circolata la specie che tende a scaricarsi prevalentemente è il cobalto.

La Figura 4.7 mostra l'andamento della percentuale di Pd in funzione del tempo di deposizione realizzate a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 4.7** Andamento della composizione percentuale di Pd nel deposito in funzione della durata di deposizione a diverse d.d.c con  $x_{Pd}=1.96 \cdot 10^{-2}$ .

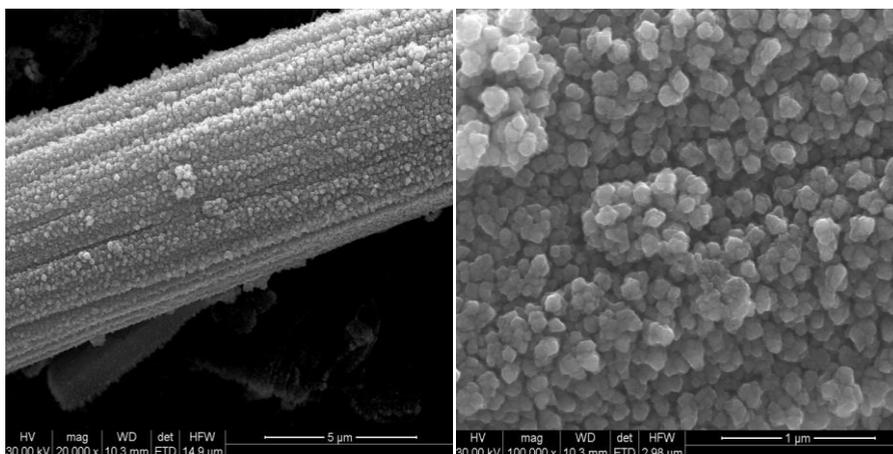
Risulta evidente il rapido esaurirsi del palladio in soluzione e l’ottenimento quindi di un deposito sempre più ricco in cobalto all’aumentare del tempo. Da un confronto degli andamenti riportati in Figura 4.7 l’andamento della percentuale di deposito in funzione del tempo risulta esponenziale sia per le prove condotte a 10 mA cm<sup>-2</sup> che per quello condotte a 5 mA cm<sup>-2</sup>. Come presumibile, per le prove condotte a 10 mA cm<sup>-2</sup> a causa della maggior velocità del processo e della sua intrinseca caratteristica ad arricchirsi in cobalto si ottengono a 180 secondi depositi al 30 % in palladio a differenza delle prove condotte a 5 mA cm<sup>-2</sup> nella quali la percentuale risulta ancor essere del 65 % a parità di tempo.



**Figura 4.8** Micrografia SEM di un deposito di palladio-cobalto ottenuto a 10 mA cm<sup>-2</sup> (60 secondi) a diversi ingrandimenti da una soluzione con  $x_{Pd}=1.96 \cdot 10^{-2}$ .

A causa della rapida decrescita della percentuale di palladio in funzione del tempo e della necessità di ottenere depositi con una elevata percentuale in palladio, essendo quest'ultimo il materiale con migliori caratteristiche elettrocatalitiche, sono state investigate soluzioni a maggior concentrazione di palladio.

Le superfici ottenute prima (durata deposizione di 60 secondi) e dopo la sigmoide (durata di 900 secondi) sono mostrate in Figura 4.8 e Figura 4.9. La morfologia che caratterizza i depositi è di tipo globulare. A elevati tempi si ottiene un deposito compatto risultante dall'agglomerazione di particelle, mentre, a bassi tempi è possibile distinguere grani isolati.

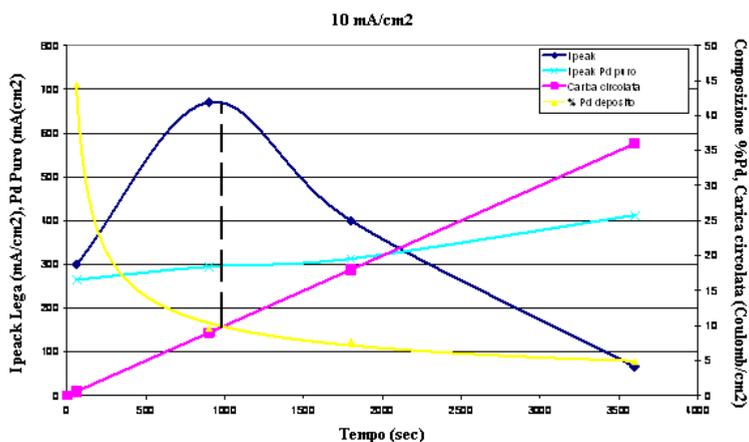


**Figura 4.9** Micrografia SEM di un deposito di Pd-Co ottenuto a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (900 secondi) a diversi ingrandimenti da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=1.96 \cdot 10^{-2}$ .

La caratterizzazione elettrochimica dei depositi ottenuti è stata effettuata mediante prove di voltammetria, seguite da misure amperostatiche condotte ad una d.d.c. di  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  per 3 h al fine di verificarne la stabilità in ambiente acido sotto sviluppo di idrogeno. Tutte le misure sono state condotte in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M a  $\text{pH}=0.5$ .

Per quanto concerne la caratterizzazione elettrochimica, le voltammetrie hanno permesso di risalire al valore della  $I_{\text{peak}}$  in funzione della corrente circolata. Riportando il valore della  $I_{\text{peak}}$ , per le prove condotte sia a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  che a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , in funzione del tempo di deposizione si evidenzia la presenza di un massimo. Infatti, come mostrato nel grafico riportato in Figura 4.10, relativo alle deposizioni condotte a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , se si associa alla curva considerata la curva rappresentante la

composizione del deposito in funzione del tempo, descritta precedentemente, e la retta rappresentante la carica circolata proporzionale alla massa depositata, si possono evidenziare i valori di densità di carica elettrica e di composizione del deposito associati al massimo della corrente di picco. È, inoltre, riportata la corrente di picco in funzione del tempo e della carica circolata per i campioni di palladio puro ottenuti alle stesse densità di corrente della lega. Non si riporta, invece, la curva di  $I_{peak}$  del cobalto puro in quanto il valore della corrente è sempre inferiore a quello del palladio puro.

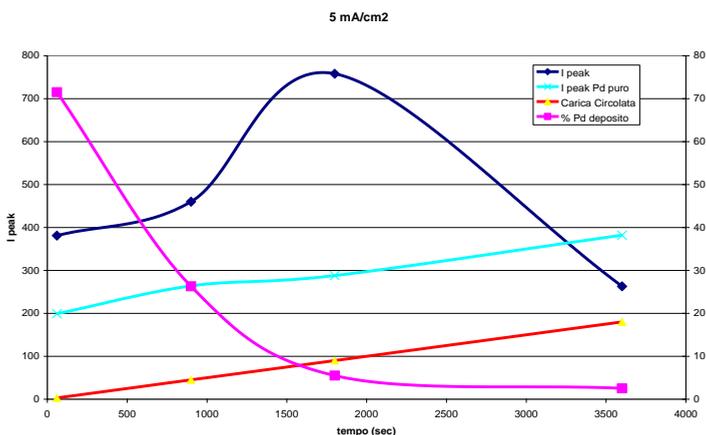


**Figura 4.10** Grafico in funzione del tempo di: correnti di picco dalle voltammetrie cicliche di Pd-Co e di Pd puro; di concentrazione di Pd nel deposito; di densità di carica circolata per depositi formati a 10 mA cm<sup>-2</sup>.

Per depositi formati a 10 mA cm<sup>-2</sup> in un tempo di 900 secondi si ottiene in corrispondenza del massimo un valore della densità di corrente di picco di -650 mA cm<sup>-2</sup>. Questo valore è superiore sia al valore di -300 mA cm<sup>-2</sup> ottenuto per il palladio puro depositato per lo stesso tempo e sia al valore di -412 mA cm<sup>-2</sup> ottenuto per il palladio puro depositato per un'ora.

La presenza di una composizione in cui è presente un massimo è indicativa che l'aggiunta di cobalto al palladio migliora le caratteristiche elettrocatalitiche del deposito fino ad un valore ottimale pari al 90 % dopodiché, per ulteriore arricchimento in Co, le prestazioni decadono.

Si nota che, anche per le prove condotte a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , è presente un massimo nei valori di  $I_{\text{peak}}$  in funzione del tempo di deposizione come mostrato in Figura 4.11. Anche in questo caso il valore della corrente di picco della lega si ottiene per una concentrazione di Pd di circa il 10 %. Inoltre, si ottiene un massimo nella  $I_{\text{peak}}$   $-763 \text{ mA cm}^{-2}$  che è sempre superiore a quello del palladio puro (curva azzurra), mentre il valore corrispondente del palladio puro è di  $-295 \text{ mA cm}^{-2}$  e superiore anche al valore di  $-390 \text{ mA cm}^{-2}$  ottenuto per il palladio puro con deposizione di un ora. Quindi a  $5 \text{ mA/cm}^2$  si ottiene il massimo della  $I_{\text{peak}}$  in funzione del tempo di deposizione ( $-763 \text{ mA cm}^{-2}$ ) che è maggiore di quello relativo a depositi ottenuti a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $-650 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Questo differente comportamento, tenuto conto che la composizione della lega è praticamente identica nei due casi, può essere attribuito a differenze morfologiche dei depositi, ed in particolare ad una più elevata superficie specifica a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .



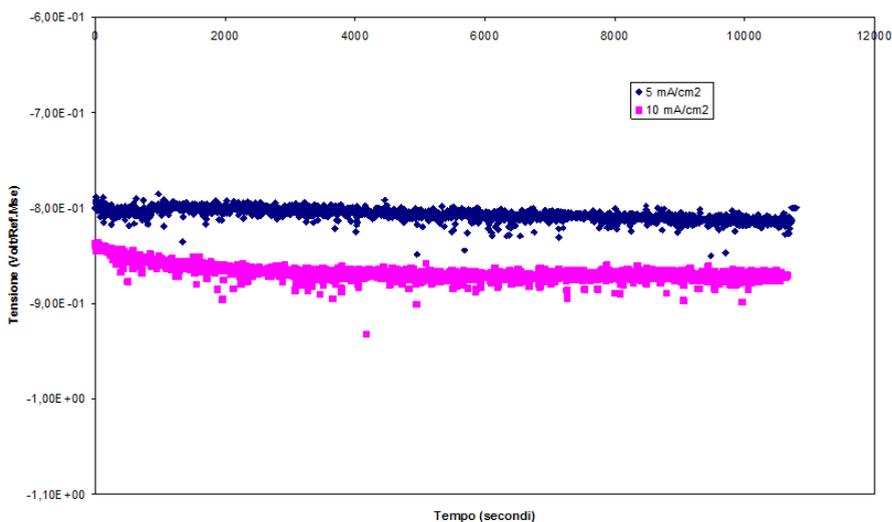
**Figura 4.11** Grafico in funzione del tempo di: correnti di picco dalle voltammetrie cicliche di lega Pd-Co e di Pd puro; di concentrazione di Pd nel deposito; di densità di carica circolata. Depositi formati a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Una esaustiva spiegazione della presenza di un massimo nella  $I_{\text{peak}}$  in corrispondenza ad una composizione della lega dell'ordine del 10 %, non è al momento disponibile. In prima approssimazione si potrebbe considerare che per densità di carica elettrica minori del massimo si ottengono piccole quantità di deposito anche se molto ricche in Pd, a tempi lunghi invece aumenta la massa

depositata ma anche la concentrazione di Co con conseguente peggioramento delle caratteristiche elettrocatalitiche. Quindi la presenza di un massimo sarebbe indicativa del miglior compromesso fra quantità di deposito e sua composizione. Tuttavia, la quantità del deposito va considerata anche in relazione alla sua morfologia e cioè in relazione alla superficie specifica. Infatti come mostrato nelle micrografie delle Figura 4.8 e Figura 4.9, all'aumentare del tempo di deposizione, il deposito tende a diventare sempre più compatto quindi con superficie specifica via via minore. Si può assumere, allora, che il massimo corrisponde a quella condizione ottimale di quantità di deposito, morfologia e contenuto di Pd. Questa interpretazione è confermata dal fatto che depositi formati a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  presentano una  $I_{\text{peak}}$  più elevata di quella relativa a depositi formati a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (vedi Figura 4.10) e dai risultati relativi a depositi ottenuti da bagni equimolari Pd/Co (vedi Figura 4.11) dove il massimo si ottiene per concentrazioni di Pd dell'ordine del 90 %.

L'assenza di una correlazione diretta tra contenuto di Pd ed il massimo nella  $I_{\text{peak}}$  conferma il ruolo di altri parametri che, per l'appunto, potrebbero essere massa depositata e sua morfologia.

L'individuazione di una condizione ottimale per ottenere un deposito di Pd-Co con caratteristiche elettrocatalitiche migliori del Pd puro e del Co puro risulta di indubbio interesse dal punto di vista applicativo.

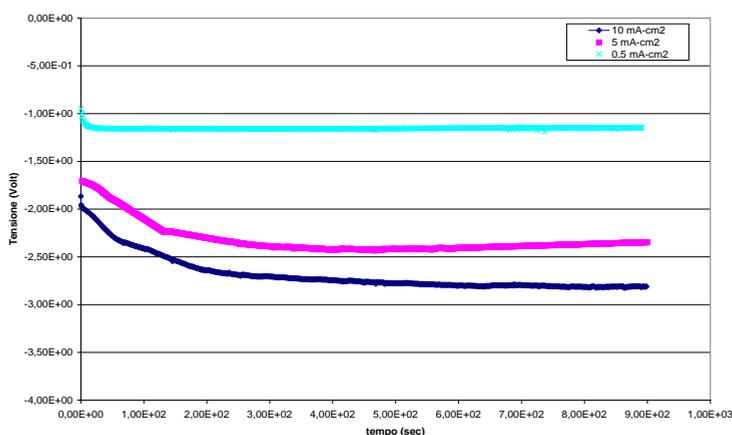


**Figura 4.12** Curve tensione di elettrodo-tempo ottenute a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M relativamente a due campioni di lega deposto su carbon paper per 1800 secondi a differenti d.d.c. da una soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$ .

La Figura 4.12 mostra il comportamento elettrochimico in soluzioni di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M di depositi di Pd-Co ottenuti nelle condizioni che danno il massimo della  $I_{\text{peak}}$  nelle Figura 4.10 e Figura 4.11. Si può osservare che la curva relativa al deposito formato a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  si porta ad un valore pressoché stazionario della tensione di elettrodo di  $-0.80 \text{ V/MSE}$  contro il valore di  $-0.86 \text{ V/MSE}$  del deposito formato a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Questo risultato conferma il miglior comportamento elettrocatalitico del deposito formato a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , già evidenziato dal confronto delle Figura 4.10 Figura 4.11 ed attribuito ad una più elevata superficie specifica rispetto al deposito formato a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

#### **4.5 Caratterizzazione dei depositi ottenuti da soluzioni a concentrazione equimolare di Pd e Co**

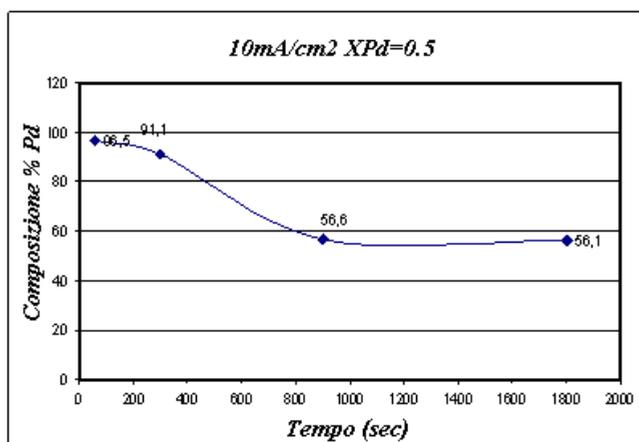
Come detto prima, un'ulteriore investigazione ha riguardato la deposizione di lega da una soluzione molto ricca in palladio e precisamente avente una frazione molare di palladio pari a 0.5.



**Figura 4.13** Curve di deposizione della lega Pd-Co rispettivamente a d.d.c di  $0.5\text{ mA cm}^{-2}$ ,  $5\text{ mA cm}^{-2}$  e  $10\text{ mA cm}^{-2}$  con durata di 900 secondi da una soluzione equimolare di Pd e Co.

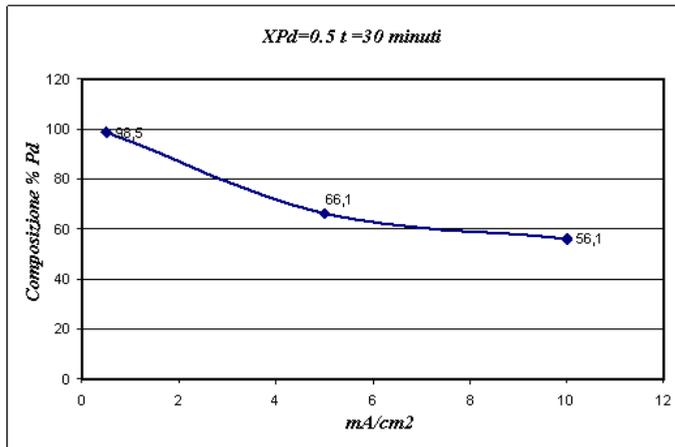
Le curve di deposizione in funzione del tempo (Figura 4.13) tendono a portarsi ad un valore stazionario di tensione senza presentare la sigmoide, fino a tempi di 900 secondi. Anche in questo caso tuttavia si è esplorata la composizione del deposito in funzione del tempo.

La Figura 4.14 mostra l'andamento della composizione della lega in funzione del tempo. Si può evidenziare che la sigmoide ora si presenta dopo un tempo maggiore a causa della maggior concentrazione del palladio in soluzione.



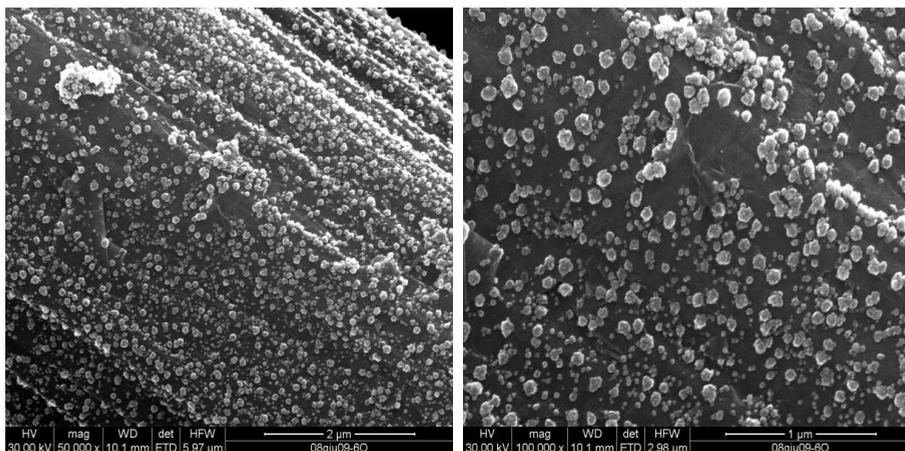
**Figura 4.14** Andamento della percentuale di Palladio nel deposito in funzione della durata di deposizione a  $10\text{ mA cm}^{-2}$  da soluzioni con  $x_{Pd}=0.5$ .

Una ulteriore conferma dell'effetto del consumo preferenziale di Pd in soluzione la si ricava dal grafico di Figura 4.15 che mostra l'andamento del contenuto di Pd nel deposito in funzione della d.d.c. per deposizioni della durata di 30 minuti. Si osserva una diminuzione significativa del contenuto di Pd all'aumentare della d.d.c. di formazione, passando da un valore del 98 % a 0.5 mA cm<sup>-2</sup> al 56,1 % a d.d.c. di 10 mA cm<sup>-2</sup>.



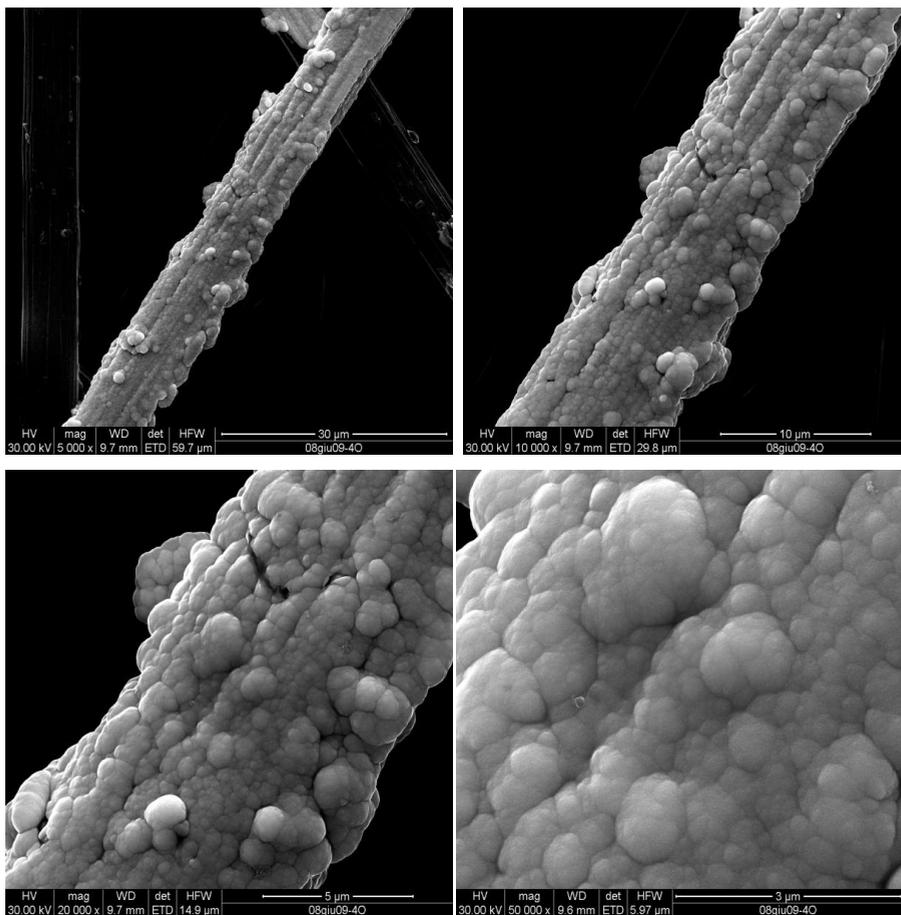
**Figura 4.15** Andamento della percentuale di Pd nel deposito in funzione della d.d.c. di deposizione. Tempo di deposizione 30 minuti, composizione della soluzione  $x_{Pd}=0.5$ .

La morfologia dei depositi è stata studiata mediante SEM. Si è osservato che nelle deposizioni condotte a densità di corrente pari a 10 mA cm<sup>-2</sup> e 5.0 mA cm<sup>-2</sup>, il deposito presenta una struttura di tipo globulare solamente per tempi brevissimi di deposizione come mostrato in Figura 4.16.

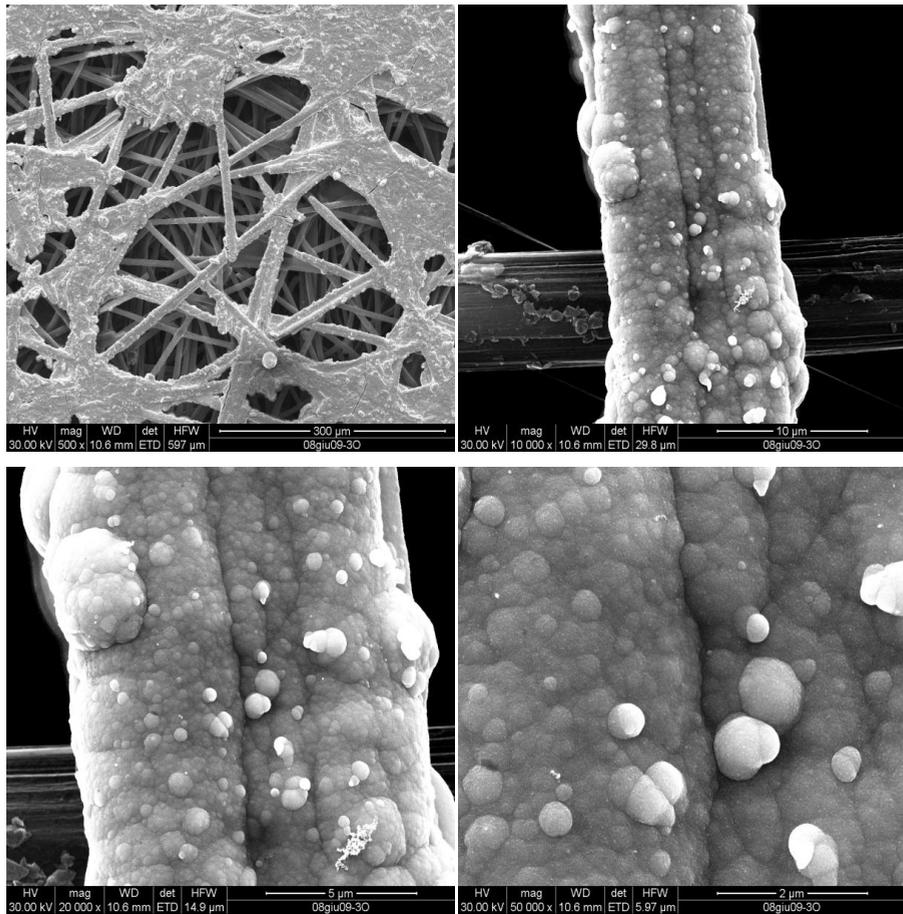


**Figura 4.16** Micrografie SEM di un deposito di lega palladio-cobalto ottenuto a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per 20 secondi da una soluzione con  $x_{\text{Pd}} 0.5$ .

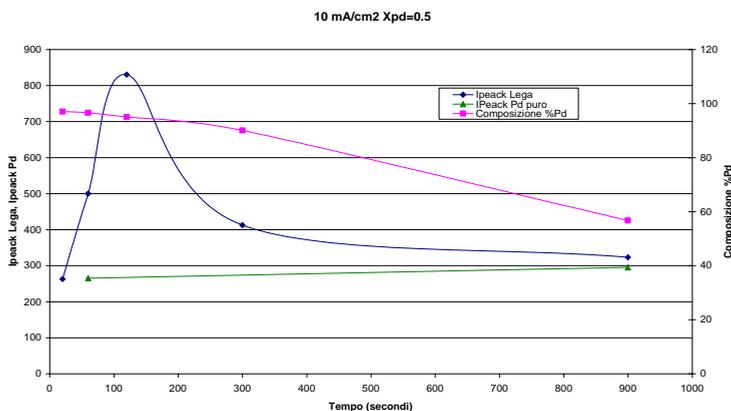
Tale struttura si modifica profondamente per tempi maggiori di deposizione. Infatti, nell'immagine riportata in figura 50, il deposito, ottenuto a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per un tempo di deposizione pari a 300 secondi, presenta una morfologia compatta formata dalla coalescenza della struttura globulare. Ovviamente, questo effetto si accentua all'aumentare del tempo di deposizione, come mostrato in Figura 4.18, relativa ad un deposito formato a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per 900 secondi.



**Figura 4.17** Micrografie SEM di un deposito di lega Pd-Co ottenuto a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  per 300 secondi da una soluzione con  $x_{\text{Pd}} 0.5$ .



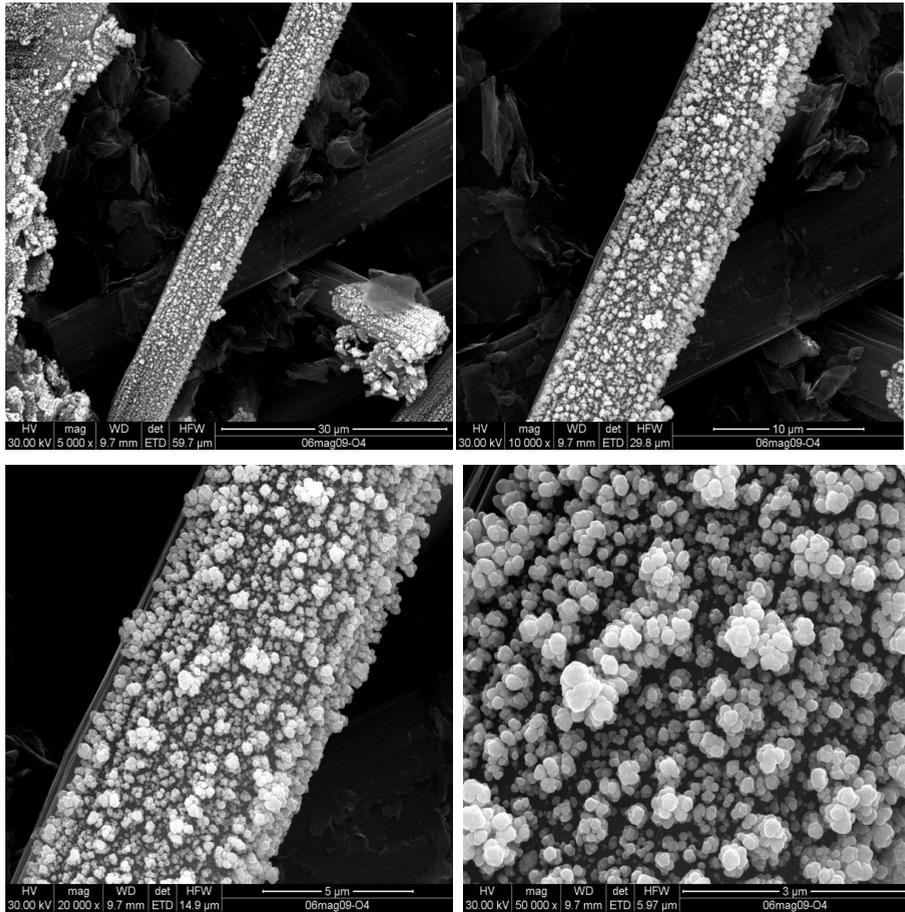
**Figura 4.18** Micrografie SEM di un deposito di lega palladio-cobalto ottenuto a 10 mA  $\text{cm}^{-2}$  per 900 secondi da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=0.5$ .



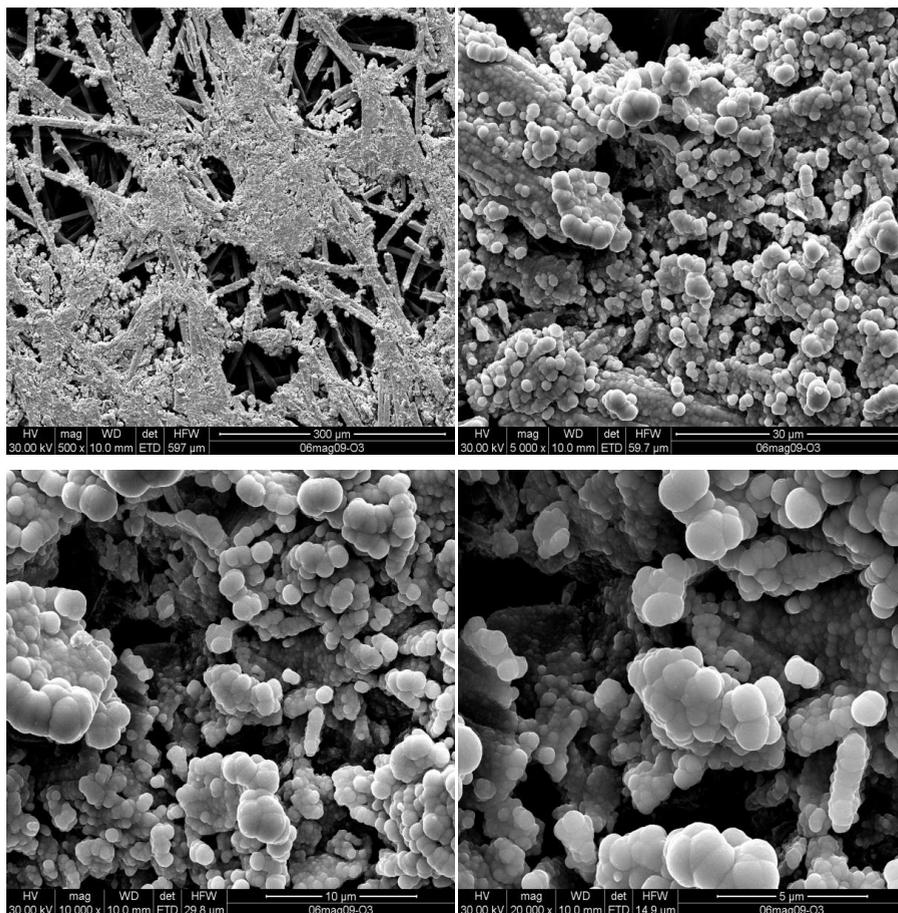
**Figura 4.19** Grafico in funzione del tempo di: correnti di picco dalle voltammetrie cicliche di lega Pd-Co e di Pd puro; di concentrazione di Pd nel deposito; di densità di carica circolata. Depositi formati a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzioni equimolari Pd/Co.

Anche nel caso di deposizione della lega da bagni equimolari Pd/Co sono state effettuate misure di voltammetria fino a  $-0.8 \text{ V/MSE}$  misurando la relativa  $I_{\text{peak}}$ . L'andamento della  $I_{\text{peak}}$  in funzione del tempo di deposizione della lega è riportato in Figura 4.19 per depositi formati a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nello stesso diagramma sono riportati anche le composizioni della lega deposta e le  $I_{\text{peak}}$  del palladio puro deposto nelle identiche condizioni. Si può osservare che, anche in questo caso, la  $I_{\text{peak}}$  della lega presenta un massimo in corrispondenza di un contenuto in Pd della lega di circa il 90 %.

I depositi formati a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  presentano una morfologia ed un comportamento elettrochimico simile a quello dei depositi formati a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Le Figura 4.20 e Figura 4.21 evidenziano che a bassi tempi si formano depositi globulari che tendono a coalescere all'aumentare del tempo.

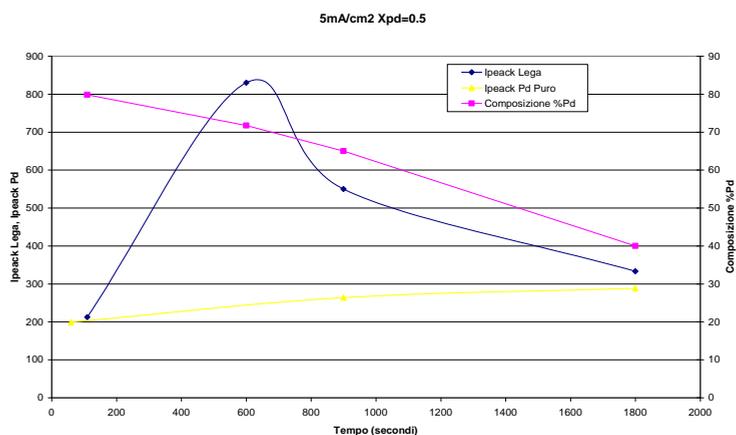


**Figura 4.20** Micrografie SEM di un deposito di lega Pd-Co ottenuto a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  per 110 secondi da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=0.5$ .



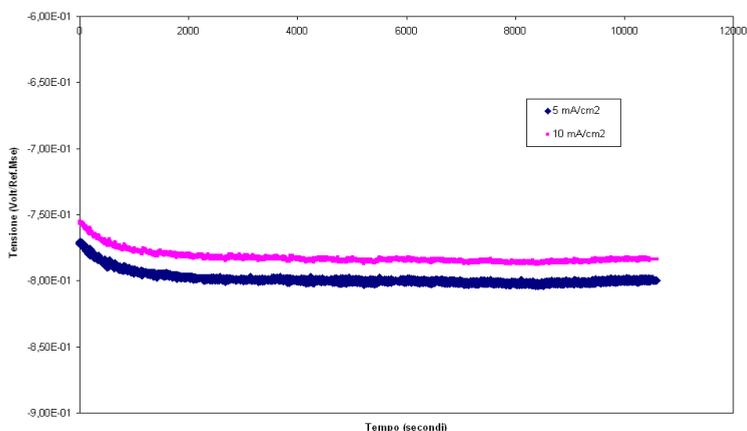
**Figura 4.21** Micrografie SEM di un deposito di lega palladio-cobalto ottenuto a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  per 600 secondi da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=0.5$ .

Inoltre in Figura 4.22 è mostrato l'andamento della  $I_{\text{peak}}$  a  $-0.8 \text{ V/MSE}$  per le leghe Pd-Co (formate a d.d.c. di  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a diversi tempi di deposizione e la curva che dà la composizione della lega. Anche in questo caso si osserva un massimo nella curva di  $I_{\text{peak}}$  per una composizione della lega pari a circa il 70 %.



**Figura 4.22** Grafico in funzione del tempo di: correnti di picco dalle voltammetrie cicliche di lega Pd-Co; di concentrazione di Pd nel deposito; di densità di carica circolata. Depositi formati a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzioni equimolari Pd/Co

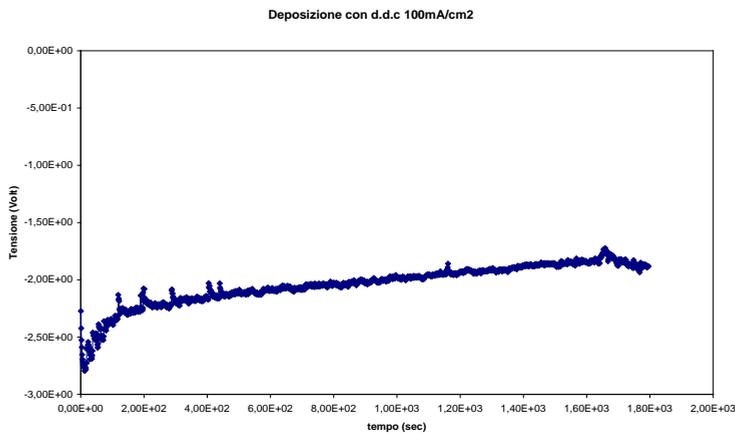
Le migliori prestazioni dei depositi formati a  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  sono confermate dalle curve tensione di elettrodo in funzione del tempo di Figura 4.23 relativamente a misure effettuate facendo funzionare i depositi su carbon paper come catodi in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 4.23** Curve tensione di elettrodo-tempo ottenute a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M relativamente a due campioni di lega deposto su carbon paper per 900 secondi a differenti d.d.c. da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=0.5$ .

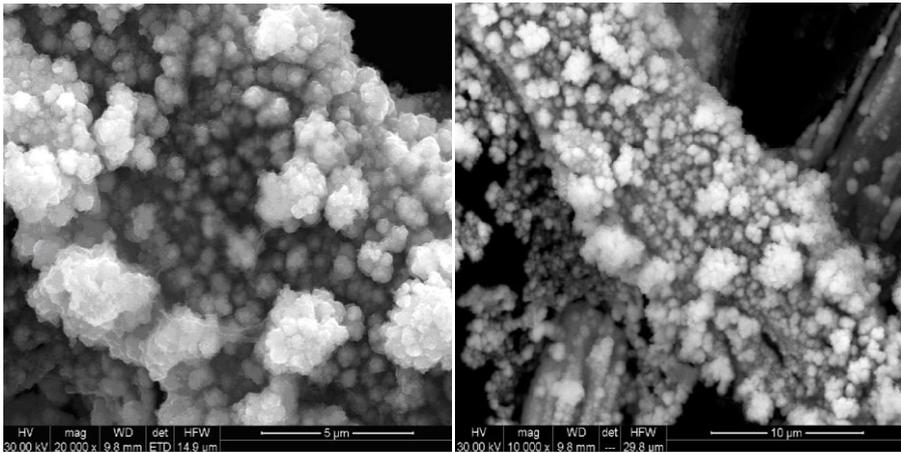
L'indagine è stata fin qui condotta considerando due d.d.c di deposizione ( $5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ed impiegando soluzioni a due differenti concentrazioni di Pd: una molto povera ( $x_{\text{Pd}}=1.96 \cdot 10^{-2}$ ) ed una molto ricca ( $x_{\text{Pd}}=0.5$ ). In considerazione dei buoni risultati, dal punto di vista elettrocatalitico, dei depositi ottenuti da soluzioni povere di Pd si è estesa l'indagine a depositi ottenuti sempre a partire da tali soluzioni ma ad elevate d.d.c., ovvero  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ .

In Figura 4.24 viene riportato l'andamento della tensione di cella in funzione del tempo per il processo di elettrodeposizione della lega Pd-Co su carbon paper da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=1.96 \cdot 10^{-2}$  a d.d.c di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  per 1800 secondi.

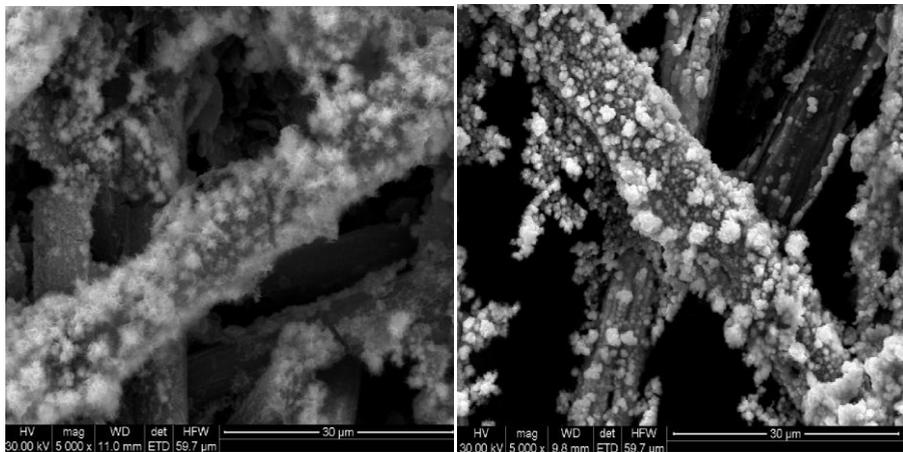


**Figura 4.24 Tensione di cella in funzione del tempo per il processo di elettrodeposizione della lega Pd-Co su carbon paper da una soluzione con  $X_{\text{Pd}}=1.96 \cdot 10^{-2}$  a d.d.c di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  per 1800 secondi.**

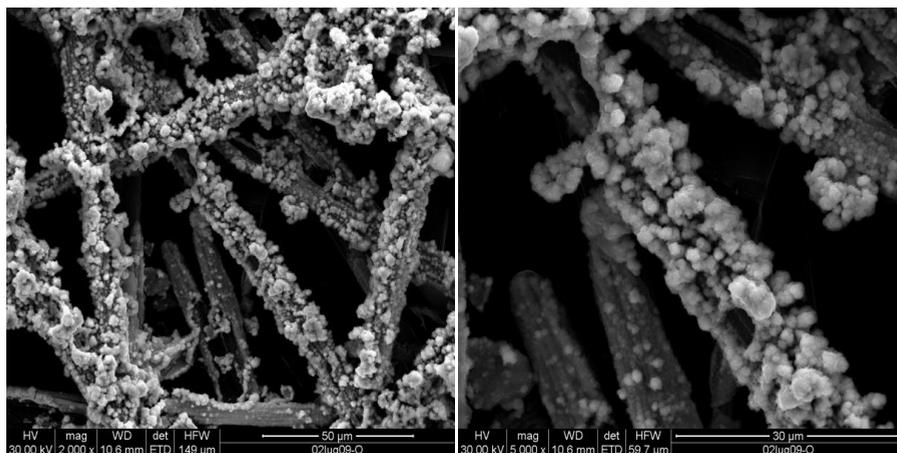
Le deposizioni ad una d.d.c di corrente di  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  sono fortemente influenzate dall'energico sviluppo di idrogeno. Inoltre, i depositi ottenuti anche a tempi minori di 30 minuti presentano la formazione di idrossidi e idrossicarbonati. La morfologia tipica del campione alla fine della deposizione si presenta sottoforma di masse globulari rivestite da una patina visibile in Figura 4.25, Figura 4.26 (prima del trattamento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e Figura 4.27 che tuttavia viene rimossa se si tratta il campione in acido solforico 2 M lasciando un deposito dai contorni netti e ben definiti.



**Figura 4.25** Micrografie SEM di un deposito ottenuto a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  per 15 minuti da una soluzione con  $x_{\text{Pd}}=1.96 \cdot 10^{-2}$ .

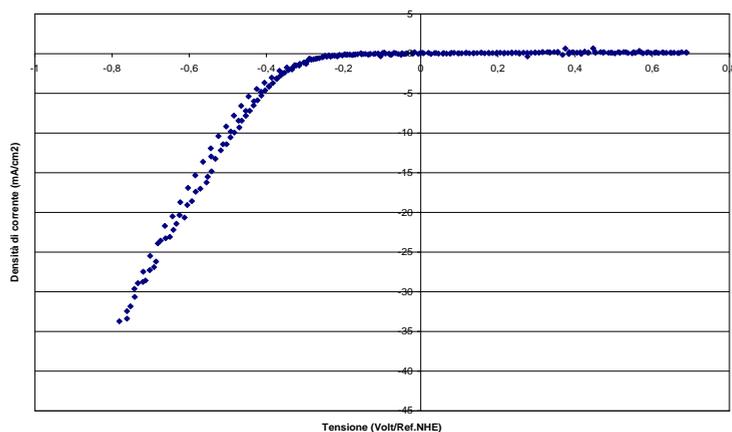


**Figura 4.26** Particolare di una fibra del deposito ottenuto a  $100 \text{ mA/cm}^2$  per 15 minuti da una soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$  prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento con acido solforico.



**Figura 4.27** Micrografie SEM di un deposito ottenuto a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  per 30 minuti da una soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$ .

La caratterizzazione elettrochimica di questi depositi ha evidenziato ottime proprietà elettrocatalitiche come mostrato nelle voltammetrie riportate in Figura 4.28, Figura 4.29 e Figura 4.30.



**Figura 4.28** Curve voltammetriche a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M di una lega Pd-Co deposta in 60 secondi su carbon paper a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$ .

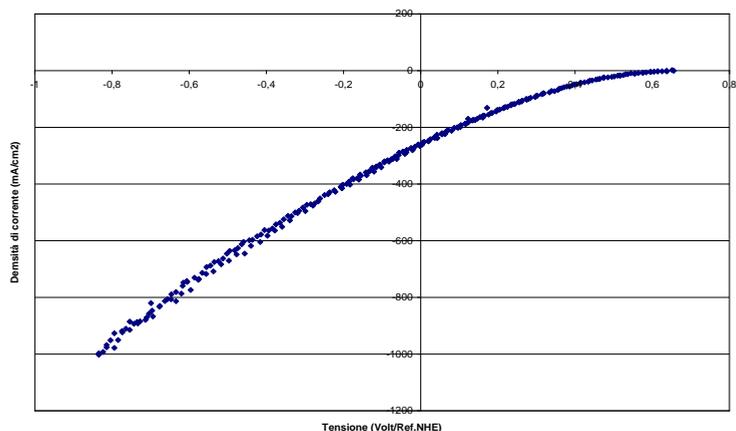


Figura 4.29 Curve voltammetriche a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M di una lega Pd-Co deposta in 900 secondi su carbon paper a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$ .

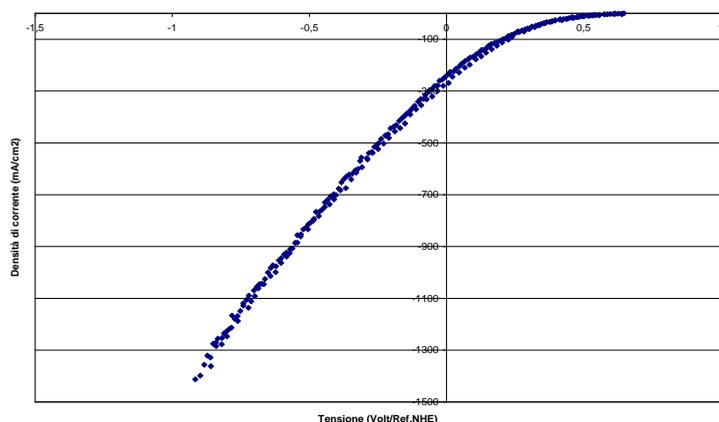


Figura 4.30 Curve voltammetriche a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M di una lega Pd-Co deposta in 1800 secondi su carbon paper a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzione con  $x_{\text{Pd}} 1.9610^{-2}$ .

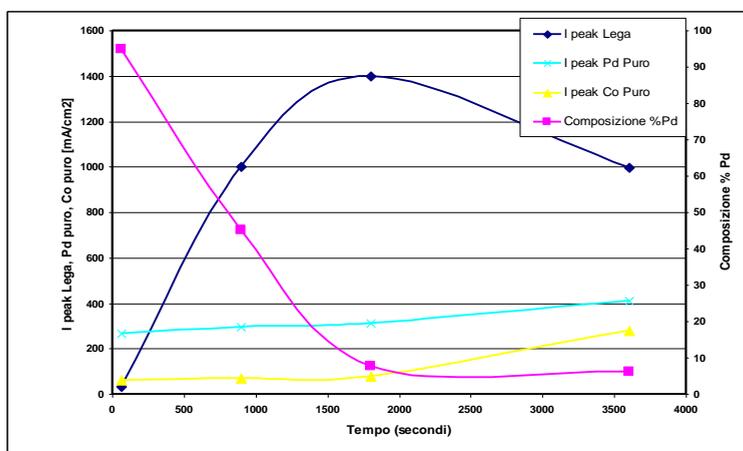
La  $I_{\text{peak}}$  a  $-0.8 \text{ V/NHE}$  cresce al crescere del tempo di deposizione per depositi sino a 30 minuti, dove si è ottenuta una  $I_{\text{peak}}$  pari a  $-1400 \text{ mA cm}^{-2}$ . Per depositi formati a tempi più lunghi (1h) si ha una corrente di picco di  $-1000 \text{ mA cm}^{-2}$ .

L'andamento della  $I_{\text{peak}}$  a  $-0.8 \text{ V}$  in funzione del tempo di deposizione è riportata in Figura 4.30. Questa curva presenta un massimo per depositi formati a 1800 secondi cui corrisponde una concentrazione di Pd nella lega pari a circa 7.5 % Il

valore di d.d.c di  $-1400 \text{ mA cm}^{-2}$  è risultato il valore più elevato in assoluto tra quelli misurati nel presente lavoro.

L'analisi comparativa delle curve di  $I_{\text{peak}}$  in funzione del tempo di deposizione per leghe Pd-Co ottenute in differenti condizioni sembra confermare che i massimi non siano da associare soltanto alla composizione della lega quanto piuttosto al miglior compromesso tra questo parametro, la massa di deposito e la sua morfologia.

Circa la composizione, va rilevato che da soluzioni povere di Pd, il massimo della  $I_{\text{peak}}$  si ottiene per composizioni della lega non superiori al 10 % in Pd, mentre da soluzioni ricche in Pd il massimo si ottiene per contenuti in Pd della lega superiori al 70 %.



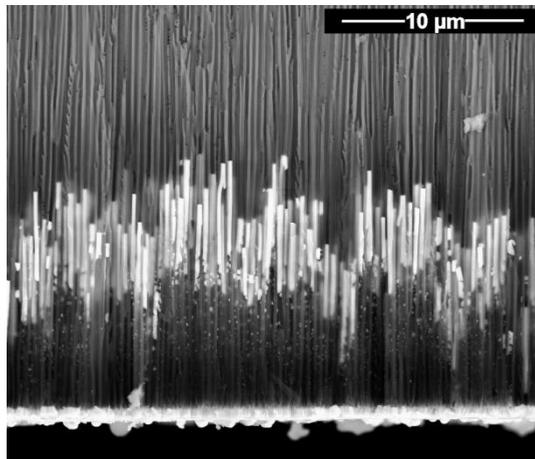
**Figura 4.31** Grafico in funzione del tempo di: correnti di picco dalle voltammetrie cicliche di lega Pd-Co a  $-0.8 \text{ V}$ ;  $I_{\text{peak}}$  Pd puro;  $I_{\text{peak}}$  Co puro; di concentrazione di Pd nel deposito. Depositi formati a  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  da soluzioni con  $x_{\text{Pd}} 1.96 \cdot 10^{-2}$ .

Lo stessa tipologia di elettrodo che ha dato la  $I_{\text{peak}}$  di  $-1400 \text{ mA cm}^{-2}$ , ha mostrato una tensione di elettrodo di  $-0.71 \text{ V}$  sotto densità di corrente catodica imposta di  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4 2 \text{ M}$ . Essendo questo valore di potenziale il più basso tra quelli misurati in condizioni analoghe nel presente lavoro, se ne trae conferma delle ottime qualità elettrocatalitiche di questo deposito di Pd-Co su carbon paper.

#### **4.4 Nanowires di PdCo in membrana anodica di allumina**

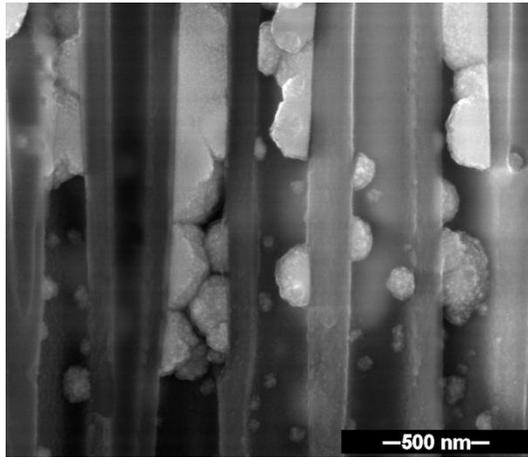
Contemporaneamente alla deposizione di leghe nanostrutturate su CP si è avviata una linea di ricerca per determinare le condizioni migliori per la fabbricazione di nanostrutture di leghe Pd-Co all'interno dei pori cilindrici di AAM. La bassa sovratensione di sviluppo di idrogeno sui materiali in accrescimento ha fatto sì che si presentassero diversi problemi riguardo alla gestione di questa deposizione in template. Si sono verificati distacchi del template dalla barra porta corrente, ma, soprattutto si sono realizzate delle nanostrutture discontinue mai riscontrate in precedenza, neanche in letteratura scientifica.

A titolo di esempio si riportano i risultati ottenuti con un deposito accresciuto in membrana da una soluzione con  $x_{Pd}$  0.5 a tensione costante di -0.84 V/SCE, temperatura di 50 °C.



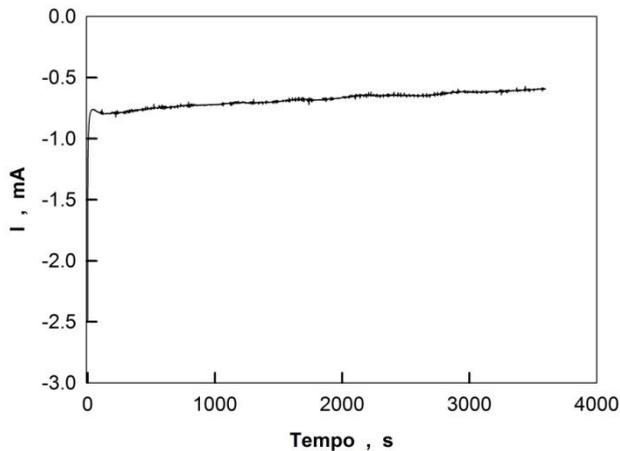
**Figura 4.32** Nanostrutture di Pd-Co accresciute in AAM.

Come si vede in Figura 4.32, i NWs si posizionano con la base ad un'altezza variabile tra i 3 e i 10 μm dal contatto elettrico costituito dall'oro. Con molta probabilità il contatto elettrico con l'oro è garantito da un film estremamente sottile (nanotubi dalle pareti di pochi nanometri), o da una struttura parzialmente costituita tanto da non essere rilevato all'osservazione delle micrografie SEM, ma sufficiente a creare il contatto elettrico, senza il quale le nanostrutture non potrebbero accrescersi.



**Figura 4.33** Sezione della AAM in cui sono visibili i canali cilindrici della membrana all'interno dei quali sono presenti aggregati particellari NWs di Pd-Co.

In prossimità della zona più compatta del deposito sono visibili degli aggregati particellari (Figura 4.33) che non sembrano essere connessi elettricamente tra di loro ma che, probabilmente, sono le manifestazioni visibili del contatto elettrico incoerente che si è realizzato longitudinalmente all'interno dei pori della AAM nelle fasi iniziali del processo.



**Figura 4.34** Curva corrente vs. tempo per il processo di crescita delle nanostrutture di Pd-Co in AAM.

L'osservazione della corrente in funzione del tempo registrata durante il processo di accrescimento delle nanostrutture (Figura 4.34), mostra che nei primi

istanti di deposizione si raggiungono correnti catodiche relativamente elevate e prossime a 2.5 mA, a cui può corrispondere un flash di idrogeno. Successivamente la corrente si porta a valori inferiori e pressoché costanti, probabilmente a causa dell'elevata resistenza ohmica opposta dal gas. Ne consegue un rallentamento del processo concorrente di sviluppo di idrogeno a cui corrisponde una deposizione di Pd-Co con una morfologia più regolare ma a partire dal contatto elettrico stabilitosi nel periodo precedente. A sostenere questo processo, inoltre, si deve considerare che il palladio è presente in soluzione sotto forma di complesso ammoniacale e per ogni mole di Pd deposto si introducono in soluzione quattro moli di  $\text{NH}_3$  che modificano il pH della soluzione alcalinizzandola e contrastando lo sviluppo di idrogeno.

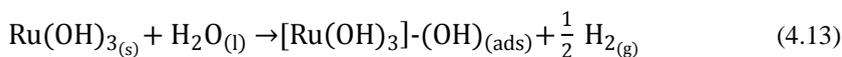
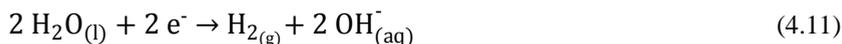
Purtroppo la nanostruttura così realizzata è troppo fragile per poter lavorare in modo efficace per permettere lo sviluppo di idrogeno.

#### **4.5 Elettrodeposizione di $\text{RuO}_2$ mediante processo catodico da Ru(III)**

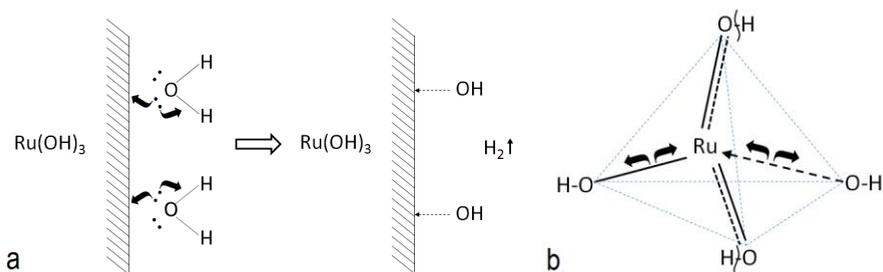
La produzione elettrochimica di  $\text{H}_2$  da soluzioni acquose è associata alla reazione anodica di sviluppo di  $\text{O}_2$ . I materiali anodici oltreché presentare buone caratteristiche elettrocatalitiche devono essere dotati di elevata stabilità in ambienti fortemente ossidanti per la formazione di ossigeno allo stato nascente. Anche il Pt, che normalmente è adoperato come catalizzatore nelle fuel cell, non resiste bene a questo ambiente di reazione. Questo si traduce nella necessità di adoperare degli ossidi metallici con conduzione elettronica che abbiano una adeguata resistenza alla corrosione nel particolare ambiente di reazione. I migliori materiali adoperabili sono gli ossidi di rutenio, iridio e rodio.

L'attività di ricerca si è rivolta inizialmente allo sviluppo di materiali nanostrutturati a base di  $\text{RuO}_2$ . Come nel caso della lega Pd-Co si è cercato di fabbricare detti materiali direttamente sul gas diffusion layer e all'interno dei pori di una AAM. In letteratura sono noti lavori in cui il  $\text{RuO}_2$  è stato fabbricato sia anodicamente [2] sia catodicamente [3, 4], a partire da soluzioni acquose di Ru(III). Nel presente lavoro si è scelta questa seconda via. Il meccanismo di reazione che conduce alla formazione catodica di  $\text{RuO}_2$  non è noto, si può ipotizzare che sia innescato dalla formazione di idrogeno e che il processo passi attraverso diversi

stadi che coinvolgono specie adsorbite alla superficie dei solidi in accrescimento o la formazione di complessi attivati. Molti autori riferiscono di un possibile passaggio con la formazione di specie perossidiche, ma è stato dimostrato che è possibile formare polveri di  $\text{RuO}_2$  per idrolisi di  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in presenza di alcali. Questa evidenza suggerisce l'ipotesi di un meccanismo di reazione attraverso la formazione di idrossidi [5] da cui è possibile ottenere gli ossidi per trattamento termico. Un'ipotesi di possibile processo di formazione di  $\text{RuO}_2$  al catodo, quindi, è

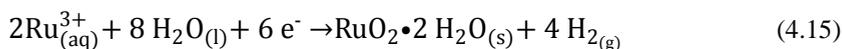


in cui, ovviamente, il processo (4.13) prevede l'interazione tra l'idrossido di Ru(III) e la molecola d'acqua con la rottura di questa, e la formazione di gruppi di elevata energia come quelli riportati in Figura 4.35b, che evolvono a  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.35** Possibili step del meccanismo di formazione di  $\text{RuO}_2$ , attraverso adsorbimento di OH e formazione di  $\text{H}_2$  (a); rottura del gruppo  $\text{Ru}(\text{OH})_4$  con formazione di  $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b).

Nell'ipotesi che la reazione avvenga lungo il cammino ora visto, la reazione globale sarebbe:



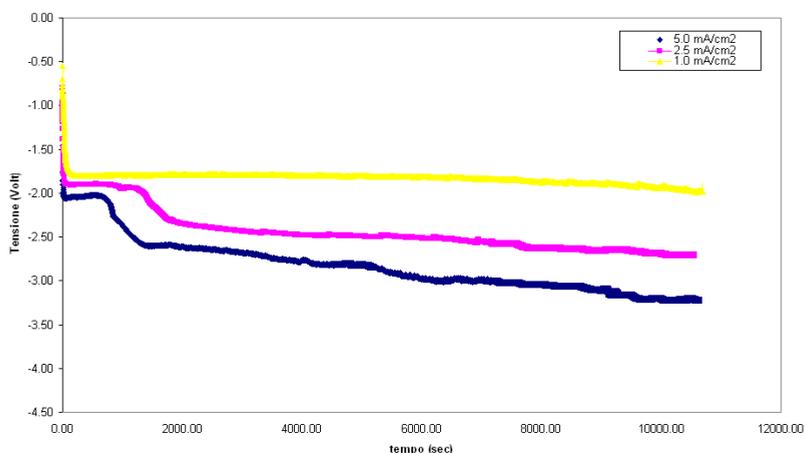
Anche per questo motivo, nel processo di preparazione di film di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper si sono adoperate soluzioni contenenti  $\text{NaNO}_3$ . Lo ione nitrato, infatti, dà luogo alla reazione



che dovrebbe agevolare la formazione di  $\text{RuO}_2$ .

### 4.5.1 Elettrodeposizione di $\text{RuO}_2$ su substrato compatto

In figura 4.3 e 4.4 vengono riportati gli andamenti della tensione di cella in funzione del tempo, per tre diversi valori della d.d.c., usando come supporto rispettivamente grafite rugosa e grafite liscia. Viene riportata la tensione di cella e non di elettrodo, in quanto, a causa delle piccole dimensioni della cella adoperata per il processo di elettrodeposizione non è stato possibile adoperare un elettrodo di riferimento.



**Figura 4.36** Tensione di cella in funzione del tempo per il processo di elettrodeposizione di  $\text{RuO}_2$  su grafite rugosa a tre diverse d.d.c.

Da uno studio degli andamenti ottenuti, è possibile osservare che, per entrambi i tipi di supporti, all'aumentare della d.d.c. si verifica un aumento della polarizzazione di cella. In particolare, per tutti i valori di d.d.c., si osserva che il potenziale presenta, nei primi momenti di elettrodeposizione, un elevato valore. Questo valore di potenziale è stato attribuito all'elevata barriera energetica per il processo di nucleazione di ossido di rutenio sulla superficie del substrato [3]. Sempre dagli andamenti riportati in Figura 4.36, è anche possibile osservare che a partire da un valore di tempo pari a circa 100 secondi si ha che la tensione si porta ad un valore pressoché costante seguito, nel caso delle prove condotte a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $5.0 \text{ mA}$

cm<sup>-2</sup>, da un suo brusco aumento. Il plateau che si ha nell'andamento della tensione è caratterizzato da una lunghezza che dipende dalla d.d.c. applicata, risultando minore all'aumentare della d.d.c.

Allo stato dello studio non è facile determinare univocamente la causa che determina l'andamento della tensione di cella in funzione del tempo osservato nelle prove sperimentali nonché l'aumento di tensione che si verifica dopo il plateau, perché, come detto, quella misurata è la tensione di cella e non di elettrodo. Pertanto, occorre considerare sia i processi anodici sia i processi catodici. I processi che hanno luogo all'anodo sono lo sviluppo di ossigeno e il processo di ossidazione del rutenio da Ru(III) a Ru(IV), che, tuttavia, non precipita essendo il pH locale acido, a causa del processo di sviluppo di ossigeno. Le reazioni che hanno luogo all'anodo vengono riportate di seguito

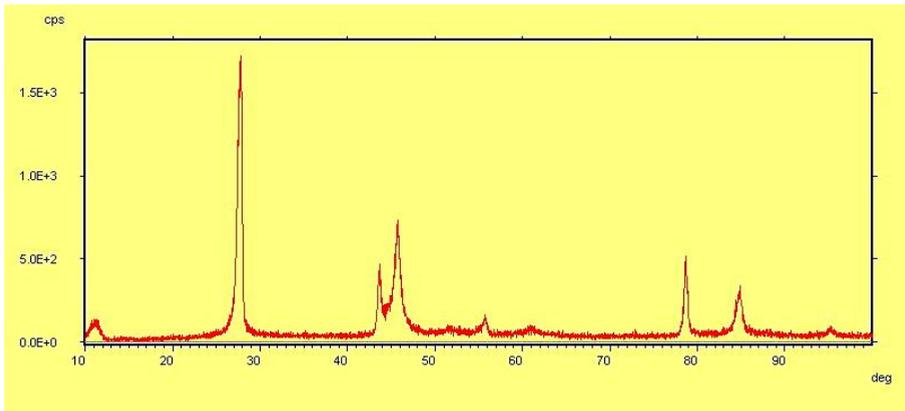


La specie ossidata così ottenuta, ovvero il Ru<sup>4+</sup>, può diffondere verso la zona catodica in corrispondenza della quale trovando un pH basico si verifica la precipitazione del Ru(IV). In questo quadro, come evidenziato in [3], si può assumere che con la progressiva alcalinizzazione della soluzione in corrispondenza dell'area catodica, si abbia una precipitazione di RuO<sub>2</sub> nel bulk della soluzione che può provocare una diminuzione della conducibilità dell'elettrolita. Pertanto, a causa del ricoprimento della superficie si verifica che il valore della tensione di cella si porta ad un valore costante fintanto che, in seguito alla precipitazione di RuO<sub>2</sub>, si ha un aumento della resistenza della soluzione per effetto della riduzione della concentrazione comportando un brusco aumento della polarizzazione. Sulla base di quanto detto, essendo il plateau correlato alla precipitazione di RuO<sub>2</sub> ed essendo che il processo di elettrodeposizione risulta più veloce a densità di corrente più elevata, è facilmente comprensibile che a densità di corrente più elevate la lunghezza del plateau è inferiore a quello che si ricava a densità di corrente inferiore a causa della maggiore velocità di deposizione. Infatti, per un valore della densità di corrente pari a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> la tensione, dopo l'aumento iniziale di polarizzazione, si mantiene

costante per tutta la durata del processo a causa di una velocità del processo di elettrodeposizione molto bassa.

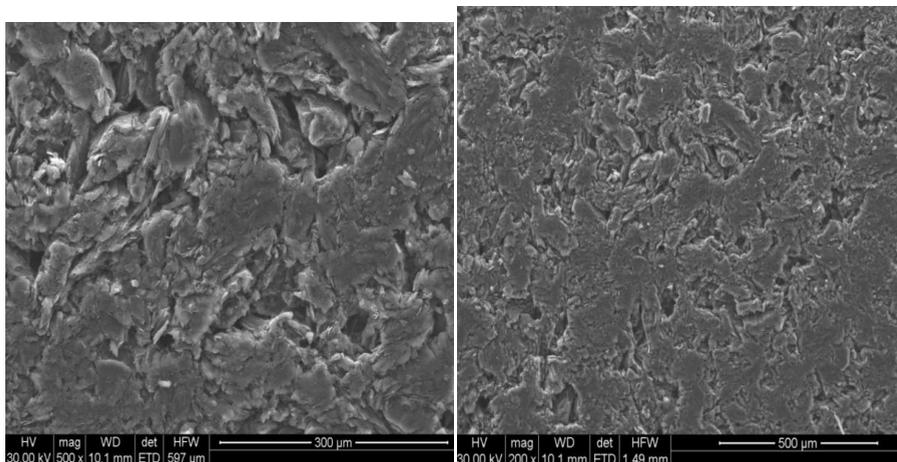
Un'altra possibile ipotesi per giustificare il brusco aumento di polarizzazione potrebbe essere basata su una modifica del meccanismo di sviluppo di idrogeno al catodo per effetto del progressivo ricoprimento del supporto con ossido di rutenio. In particolare, lo sviluppo di idrogeno inizialmente avviene prevalentemente sulla grafite. Tuttavia, al progredire della copertura del supporto lo stesso processo di sviluppo di idrogeno avviene su RuO<sub>2</sub> piuttosto che su grafite. Allora, il brusco aumento di tensione potrebbe essere attribuito, assumendo che le condizioni all'anodo restino immutate, a peggiori proprietà elettrocatalitiche per lo sviluppo di idrogeno dell'ossido di rutenio rispetto alla grafite. Un supporto a questa interpretazione può venire dal diverso tempo a cui il sistema si mantiene ad un valore di tensione costante in relazione ai due diversi supporti adoperati, ovvero grafite rugosa e grafite liscia. In particolare, nel caso della grafite rugosa il salto di tensione avviene a tempi più lunghi perché, verosimilmente, il ricoprimento, a parità di corrente, avviene dopo tempi maggiori. Quindi per entrambi i tipi di supporti, raggiunto un certo valore nel ricoprimento della superficie, lo sviluppo di idrogeno avviene prevalentemente su ossido di rutenio piuttosto che su grafite con conseguente aumento della polarizzazione.

La figura 4.37 riporta il diffrattogramma del deposito ottenuto sia su grafite rugosa sia su grafite liscia. Si è scelto di riportare una singola immagine della diffrazione a raggi X poiché indipendentemente dal supporto adoperato, sono presenti soltanto i picchi relativi alla grafite, per cui si può assumere che i depositi di RuO<sub>2</sub> sono amorfi.

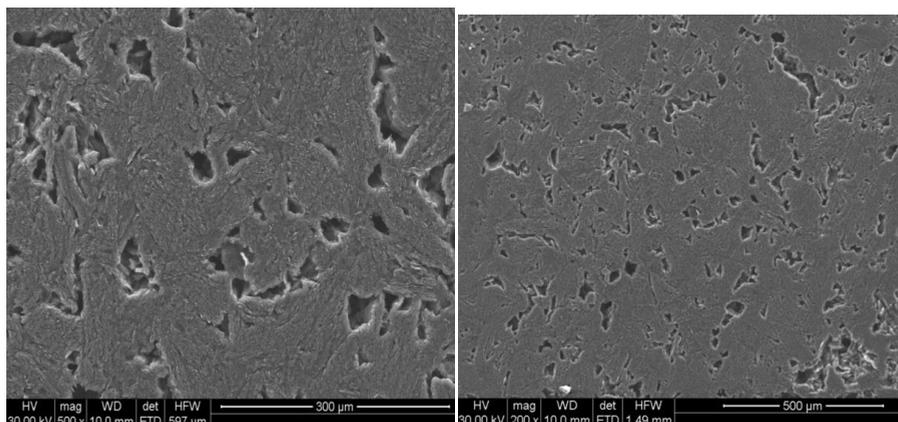


**Figura 4.37** Diffrattogramma di un campione di RuO<sub>2</sub> su grafite.

Le immagini SEM consentono di effettuare uno studio ed un confronto della morfologia dei depositi ottenuti su grafite rugosa e su grafite liscia rispetto alla morfologia dei supporti in assenza di deposito. In figura 4.38 e 4.39 vengono riportate, innanzitutto, le immagini SEM dei supporti di grafite liscia e rugosi in assenza di ossido. In questo caso notiamo che la grafite rugosa presenta una struttura di tipo “cracked-mud”, ovvero una struttura nella quale sono facilmente visibili zone con cricche e fenditure. Invece, il supporto di grafite liscia è caratterizzato da una struttura più uniforme rispetto alla grafite rugosa dovuta all’operazione di abrasione realizzata al fine di ottenere una superficie quanto più liscia possibile.

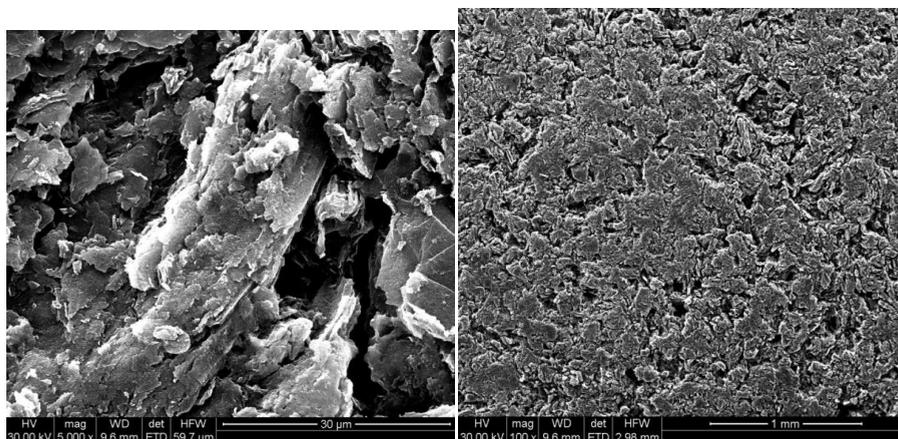


**Figura 4.38** Immagini SEM di un campione di grafite rugosa impiegato come supporto di RuO<sub>2</sub> (ingrandimenti 500x sinistra, 200x destra).



**Figura 4.39** Immagini SEM di un campione di grafite liscia impiegato come supporto di  $\text{RuO}_2$  (ingrandimenti 500x sinistra, 200x destra).

In figura 4.40 e 4.41, invece, vengono riportate le immagini SEM dell'ossido ottenuto rispettivamente su grafite rugosa e su grafite liscia. In questo caso, si può facilmente notare il fatto che viene preservata la morfologia del substrato nudo. Indubbiamente, la differenza rispetto ai supporti in assenza di deposito è data dalla presenza del  $\text{RuO}_2$ . Questo viene evidenziato dallo spettro EDS del supporto in assenza di ossido riportato in figura 4.42 nel quale non è presente il picco del rutenio rispetto allo spettro EDS riportato in figura 4.43 nel quale, invece, è presente il picco di rutenio.



**Figura 4.40** Immagini SEM di un campione di  $\text{RuO}_2$  ottenuto su grafite rugosa (ingrandimenti 5000x sinistra, 100x destra).

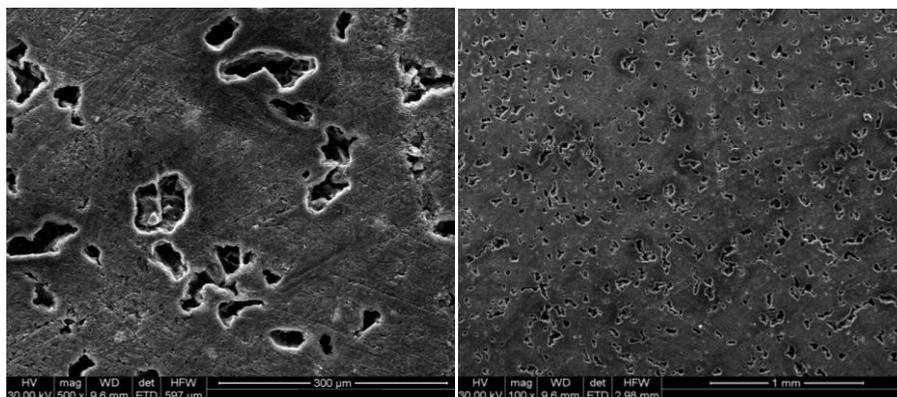


Figura 4.41 Immagini SEM di un campione di RuO<sub>2</sub> ottenuto su grafite liscia (ingrandimenti 5000x sinistra, 100x destra)

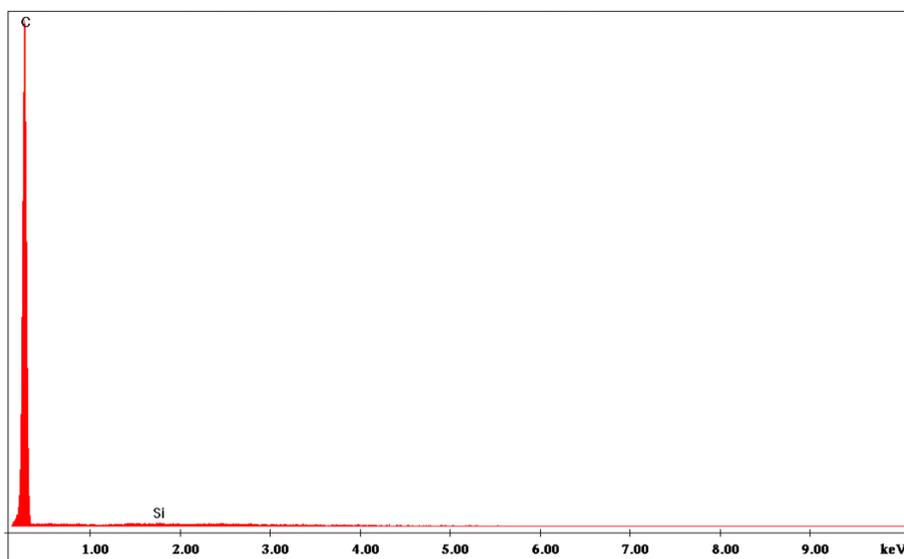
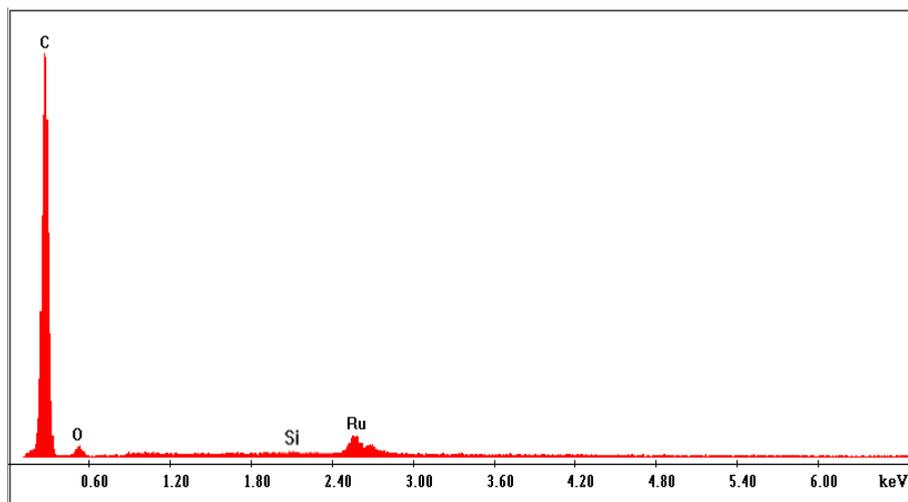
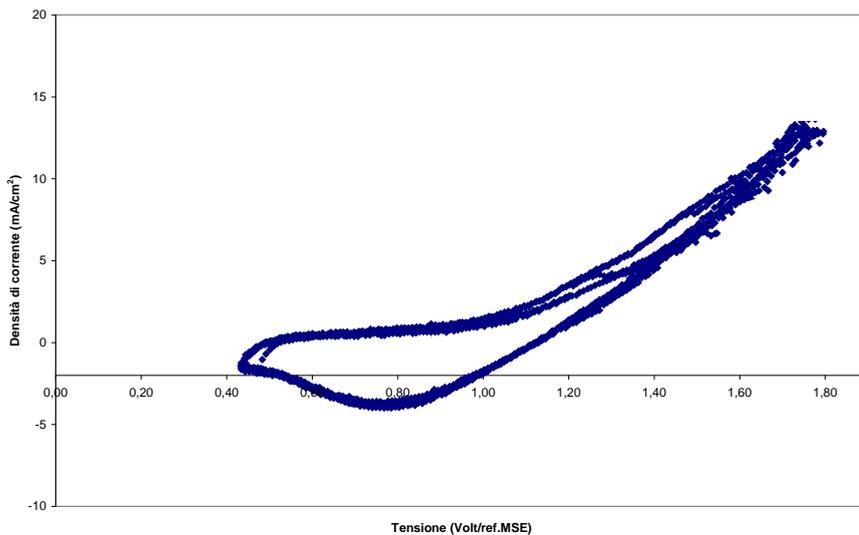


Figura 4.42 Spettro EDS di un campione di grafite.

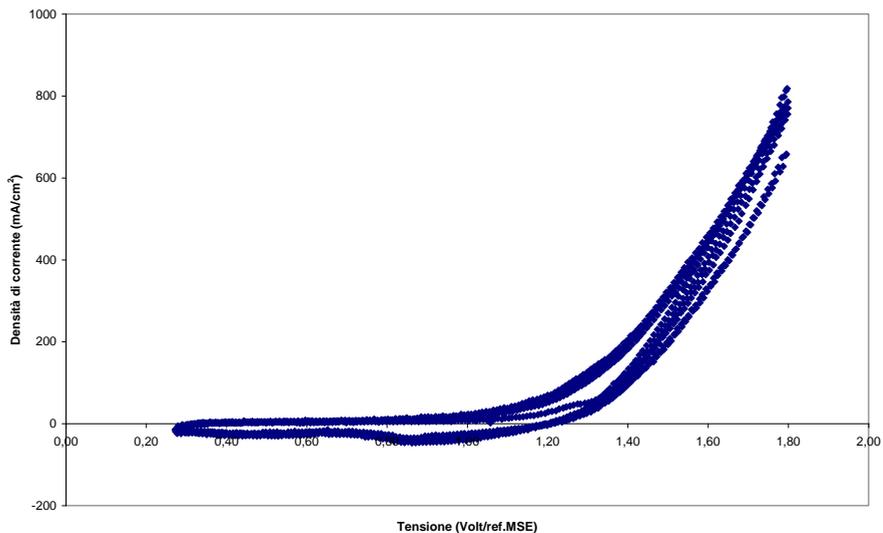


**Figura 4.43 Spettro EDS di un campione RuO<sub>2</sub> su grafite**

Per quanto concerne la caratterizzazione elettrochimica dei depositi, quest'ultima è stata effettuata mediante misure di voltammetria. Nelle figure 4.12 e 4.13, infatti, vengono riportate le curve di d.d.c. in funzione del potenziale di elettrodo ottenute facendo variare quest'ultimo alla velocità di  $5 \text{ mV sec}^{-1}$  dal valore di potenziale di circuito aperto (che era praticamente costante per tutti i depositi al valore di circa  $0.5 \text{ V/MSE}$  per la grafite liscia e circa  $0.25 \text{ V/MSE}$  per la grafite rugosa) fino a  $1.8 \text{ V/MSE}$  per depositi di RuO<sub>2</sub> su grafite rugosa e su grafite liscia. Da un confronto degli andamenti relativi è possibile osservare che a causa della diversa rugosità dei due supporti si ha una differenza nel valore della corrente di picco a  $1.8 \text{ V/MSE}$  di circa 50 volte.



**Figura 4.44** Curve d.d.c. - potenziale di elettrodo per deposito di RuO<sub>2</sub> su grafite liscia. Velocità di scansione 5 mV sec<sup>-1</sup>



**Figura 4.45** Curve d.d.c.- potenziale di elettrodo per un deposito di RuO<sub>2</sub> su grafite rugosa. Velocità di scansione 5 mV sec<sup>-1</sup>.

Tuttavia, durante le misure voltammetriche è stato osservato un progressivo decadimento nelle prestazioni degli elettrodi simultaneamente allo sviluppo di

ossigeno. Tale decadimento è evidenziato dalla progressiva diminuzione del valore della corrente di picco (più evidente su grafite rugosa dove la d.d.c. a 1.8 V passa da un valore di  $813 \text{ mA cm}^{-2}$  al 1° ciclo ad un valore di  $658 \text{ mA cm}^{-2}$  al 6° ciclo) ed è stato attribuito ad un progressivo danneggiamento, sotto sviluppo di ossigeno, del supporto di grafite evidenziato dalla formazione di una cavità sulla sua superficie come mostrato in figura 4.14.



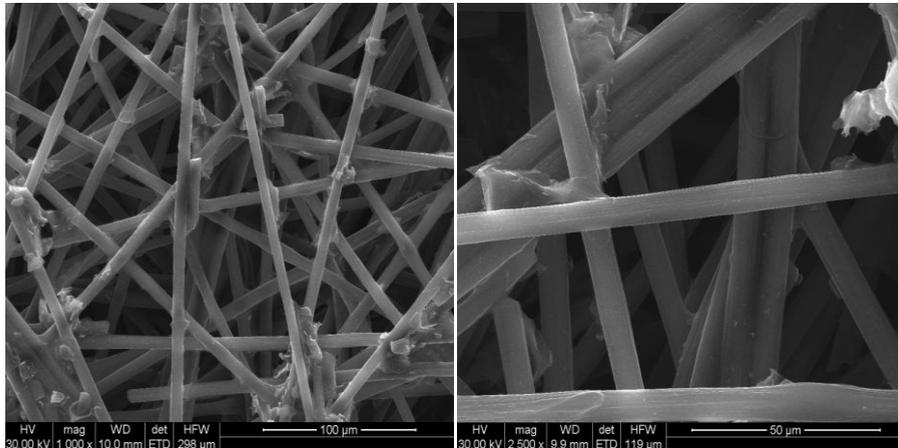
**Figura 4. 46 Immagine di un campione di RuO<sub>2</sub> su grafite con la presenza del foro formatosi durante le misure di voltammetria**

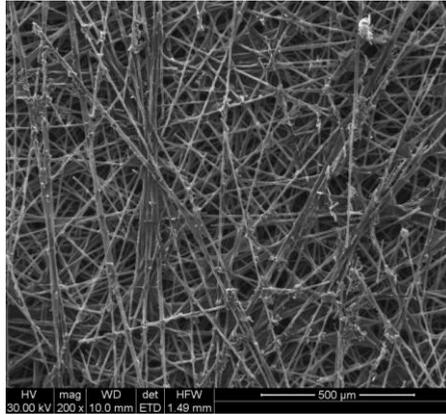
È da precisare che la formazione della cavità, indicativa del danneggiamento del supporto, era evidente anche in assenza di una significativa diminuzione di corrente perché questa poteva essere sostenuta anche dall'ossidazione diretta della grafite. Per tale ragione, si è ritenuto superfluo riportare le curve di d.d.c. in funzione del tempo per polarizzazione anodica costante a 1.5 V/MSE dell'ossido di rutenio su grafite, registrate dopo le prove di voltammetria, visto che la risposta era influenzata dalla reattività della grafite. Pertanto, si è deciso di passare allo studio del processo di elettrodeposizione di RuO<sub>2</sub> su carbon paper, assumendo una maggiore stabilità di questo materiale in presenza di ossigeno dato che viene impiegato come supporto per la riduzione di ossigeno nelle pile a combustibile. L'altro motivo, più stringente del primo, che ha suggerito di passare a questo tipo di supporto era quello di simulare a scala di laboratorio, le prestazioni di questo tipo di elettrodo, ancor prima

di realizzare la miscela con altri ossidi, per un potenziale impiego in assemblaggi con membrane polimeriche per la decomposizione di  $H_2O$ .

#### 4.5.2 Elettrodeposizione di $RuO_2$ su substrato poroso

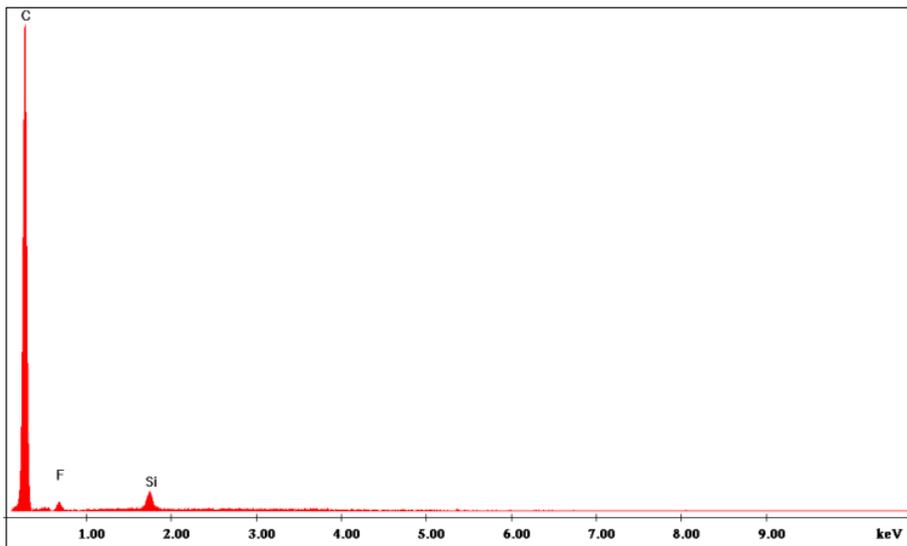
Grazie alla sua struttura e alle sue proprietà, il carbon paper è un materiale caratterizzato da un'elevata stabilità chimica, elevata area superficiale e buona conducibilità elettrica. Prima di effettuare la deposizione di  $RuO_2$ , il carbon paper impiegato è stato caratterizzato morfologicamente, chimicamente, strutturalmente ed elettrochimicamente. Come mostrato nelle immagini SEM di figura 4.15, il carbon paper è un materiale costituito da fibre di carbonio interconnesse l'una con l'altra che danno luogo ad una struttura tridimensionale porosa su scala micrometrica.





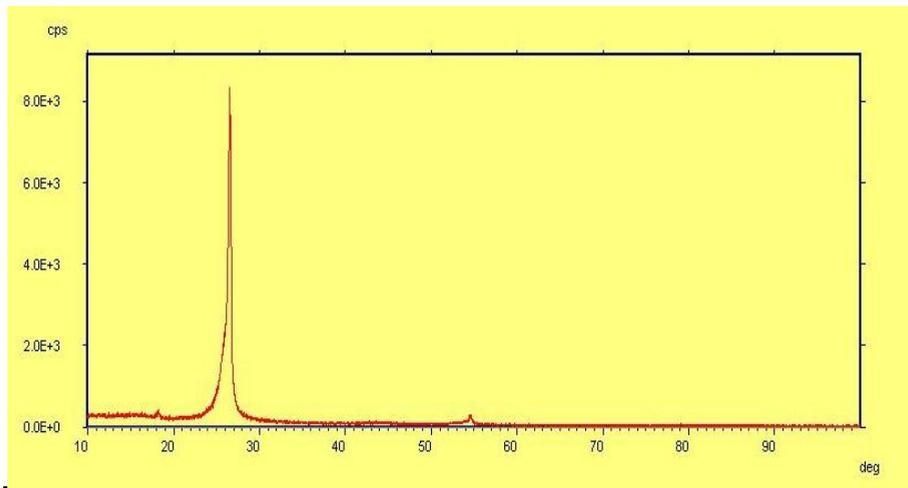
**Figura 4.47** Immagini SEM di un campione di carbon paper impiegato come supporto di  $\text{RuO}_2$  (ingrandimenti 1000x, 2500x, 200x).

Lo spettro EDS di figura 4.16, mostra invece un picco di C molto intenso e due picchi più deboli di Si e F, quest'ultimi dovuti al trattamento con teflon del carbon paper per renderlo idrofobo.



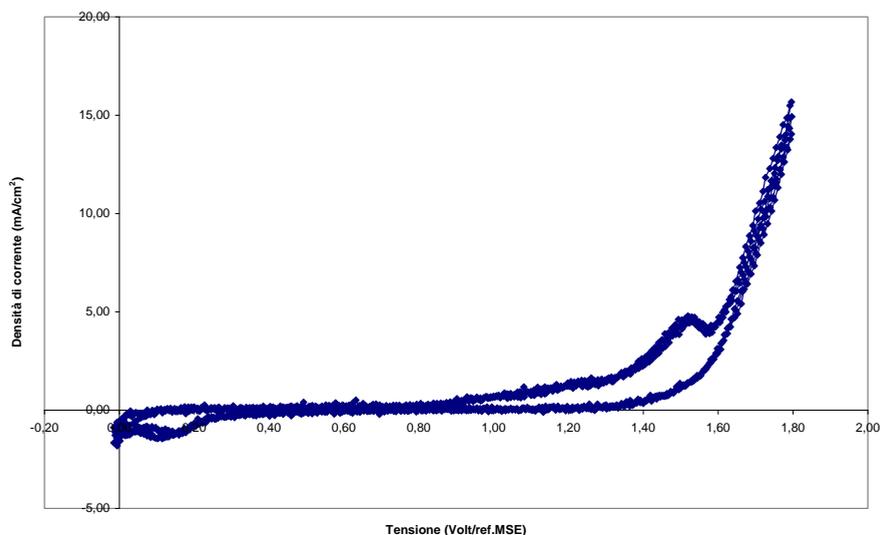
**Figura 4.16.** Spettro EDS di un campione di carbon paper

La figura 4.17 mostra un tipico diffrattogramma di un campione di carbon paper dove sono evidenti i picchi di grafite.



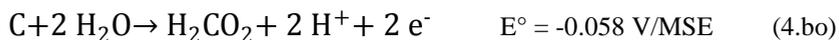
**Figura 4.17.** Diffrattogramma di un campione di carbon paper

La caratterizzazione elettrochimica del carbon paper, effettuata al fine di verificarne la stabilità in ambiente acido sotto sviluppo di ossigeno, è stata realizzata mediante misure voltammetriche a  $5 \text{ mV sec}^{-1}$  dal valore di potenziale di circuito aperto fino ad un valore di  $1.8\text{V/MSE}$  seguite da misure potenziostatiche a  $1.5 \text{ V/MSE}$ . Tutte le misure sono state condotte in  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 2M}$  seguendo le procedure già descritte in 4.3.



**Figura 4.48** Curve voltammetriche di un campione di carbon paper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M: Velocità di scansione 5mV sec<sup>-1</sup>.

Dall'esame delle curve riportate in Figura 4.48, si nota che ad un valore di potenziale pari a 1.5 V/MSE è presente un picco di corrente anodica, mentre ad un valore di potenziale pari a circa 0.2 V/MSE si osserva la presenza di un picco catodico. È stata tentata l'identificazione di questi picchi perché si è ipotizzato che potessero essere indicativi di possibili processi di degradazione del carbon paper dovuta alle reazioni



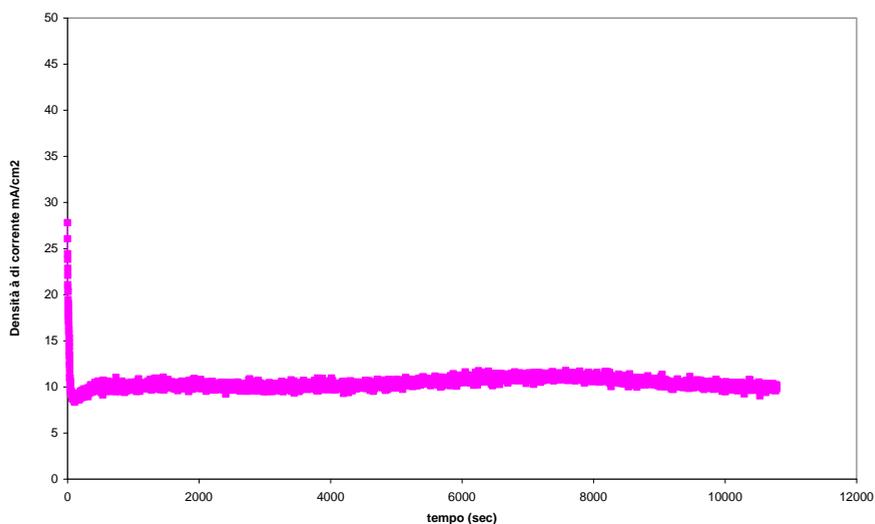
determinati a pH 0.6 [6].

Il verificarsi di queste reazioni è al momento piuttosto dubbia perché:

- il potenziale di picco è molto anodico rispetto al valore termodinamico  $\eta = 1.55 \text{ V}$ , (nel caso più favorevole) quindi sovratensioni estremamente elevate;

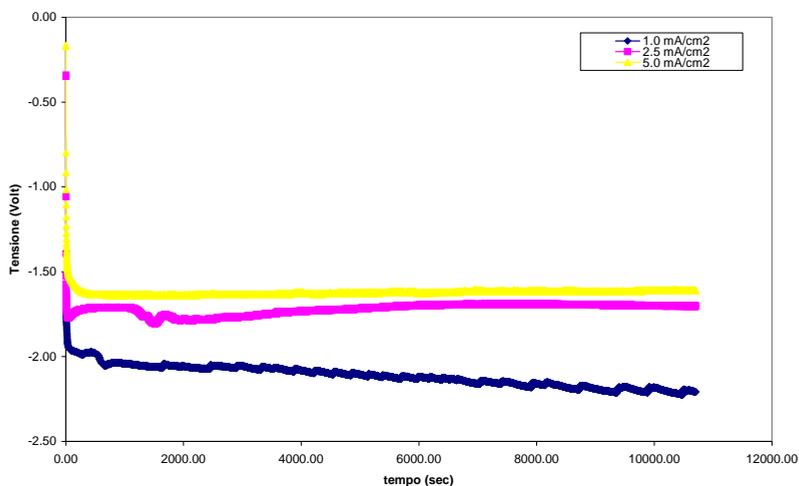
- il picco catodico a +0.2 V (MSE) non può essere attribuito alla riduzione delle specie ossidate secondo le reazioni precedenti perché il potenziale è anodico, quindi potrebbe essere eventualmente attribuito alla riduzione di O<sub>2</sub> prodotto nel ciclo anodico;
- dopo 50 cicli non si sono osservati visivamente i fenomeni di degradazione simili a quelli sulla grafite compatta ed inoltre le curve voltammetriche sono rimaste immutate.

La possibilità che a 1.5 V/MSE il carbon paper degradi in maniera significativa è stata esclusa anche perché le micrografie SEM non presentavano alcuna modificazione morfologica dopo 50 cicli e dopo polarizzazione costante a questo potenziale per 3 h in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M come mostrato dalla curva cronoamperometrica di figura 4.19, a differenza di quanto osservato sulla grafite compatta dove la degradazione era immediatamente evidente. Pertanto, il carbon paper è stato impiegato come supporto per la deposizione di RuO<sub>2</sub>, e seppur nella difficoltà di caratterizzarle in maniera completa, le curve voltammetriche sono state prese come riferimento del carbon paper.



**Figura 4.49** Curva densità di corrente-tempo per polarizzazione anodica di un campione di carbon paper a 1.5 V/MSE in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M.

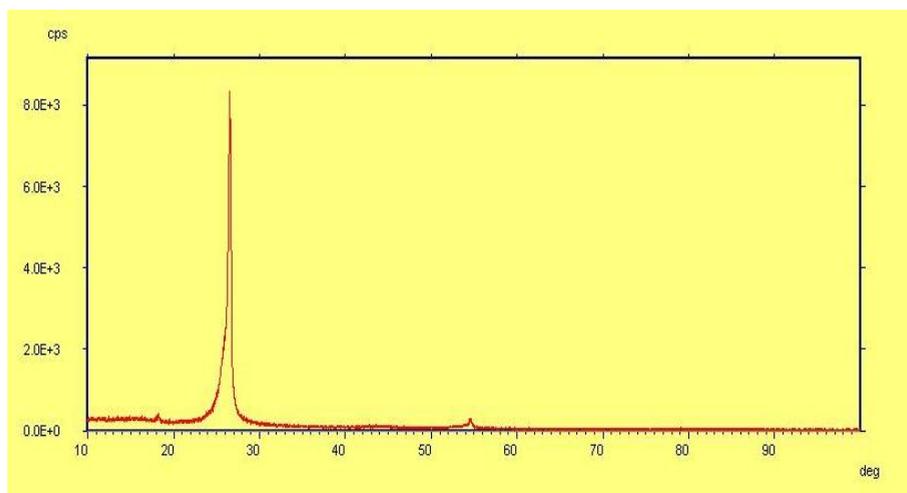
Le curve tensione di cella-tempo relative al processo di elettrodeposizione a differenti d.d.c. dell’ossido di rutenio su carbon paper sono mostrate in figura 4.20.



**Figura 4.50** Tensione di cella in funzione del tempo per il processo di elettrodeposizione a differenti d.d.c. di RuO<sub>2</sub> su carbon paper.

In maniera del tutto simile a quanto visto per il supporto di grafite, anche in questo caso durante il processo di elettrodeposizione è possibile osservare che all'aumentare della d.d.c. applicata aumenta la tensione di cella. Anche in questo caso qualsiasi considerazione di ordine cinetico risulterebbe improprio perché queste curve sono relative alla tensione di cella e non di elettrodo.

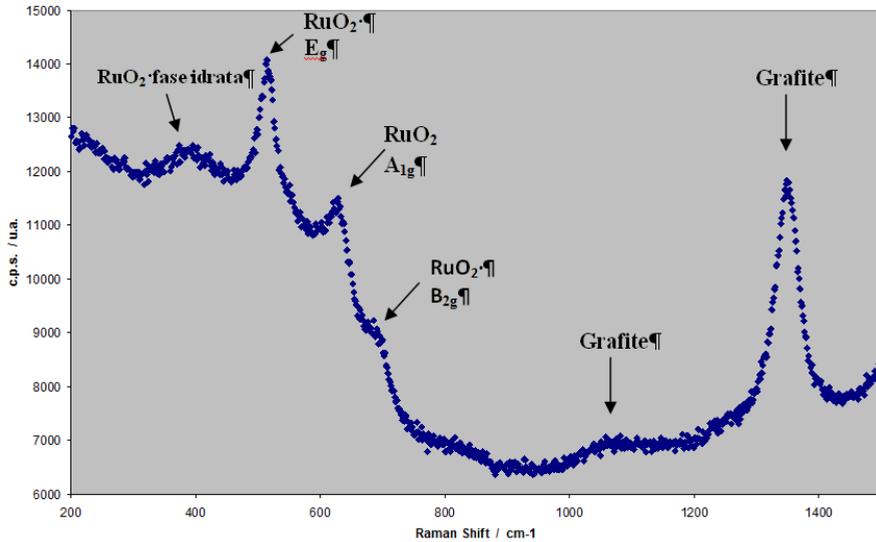
Da un punto di vista strutturale, è stato possibile verificare che il deposito ottenuto in seguito al processo di elettrodeposizione è amorfo. Infatti, i diffrattogrammi rivelano la presenza della sola grafite per come riportato in figura 4.21.



**Figura 4.51** Diffrattogramma di un campione di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper.

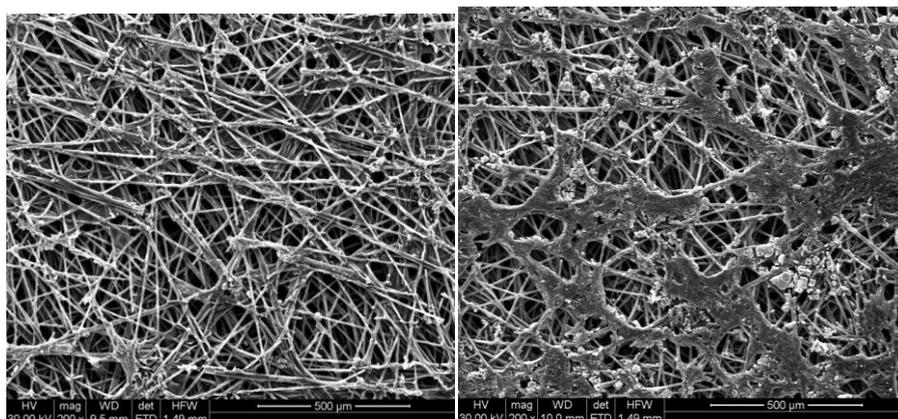
In figura 4.22 viene riportato un tipico spettro Raman del deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper. È possibile osservare la presenza di tre principali picchi Raman, che sono stati identificati con i modi vibrazionali  $E_g$  ( $515 \text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  ( $624 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $B_{2g}$  ( $695 \text{ cm}^{-1}$ ) corrispondenti all'unità strutturale  $\text{RuO}_6$  della fase tetragonale del  $\text{RuO}_2$ . Inoltre, è presente un picco debole ma molto ampio a circa  $390 \text{ cm}^{-1}$ , che non è stato ancora identificato, ma che probabilmente, può essere assegnato alla fase idrata dell'ossido di rutenio. È importante sottolineare che per il  $\text{RuO}_2$  monocristallino, i tre principali picchi Raman sono localizzati a circa 528, 646 e  $716 \text{ cm}^{-1}$  [9-11]. Nel nostro caso, i tre picchi mostrano un "red-shift" di circa  $14 \text{ cm}^{-1}$  che può essere attribuito alla natura nanostrutturata del deposito di  $\text{RuO}_2$ . I picchi presenti a 1055

$\text{cm}^{-1}$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$  sono caratteristici della grafite e, quindi, dovuti al supporto di carbon paper.

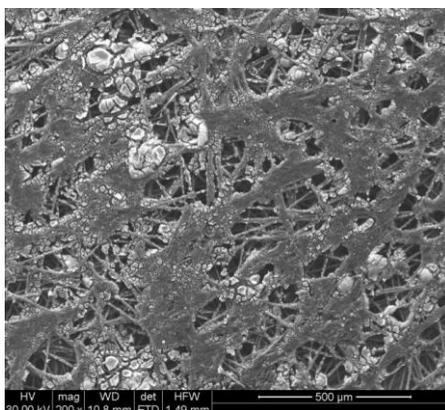


**Figura 4.52** Spettro Raman del deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper.

Dallo studio della morfologia dei campioni mediante analisi al SEM, si è riscontrato, innanzitutto, che per le elettrodeposizioni condotte per tempi pari a 1h, la quantità di deposito presente sul supporto risulta molto bassa. Ciò viene evidenziato nelle immagini riportate in figura 4.23 e 4.24, dove è possibile osservare la presenza un numero elevato di fibre di carbon paper scoperte soprattutto per le prove condotte a  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

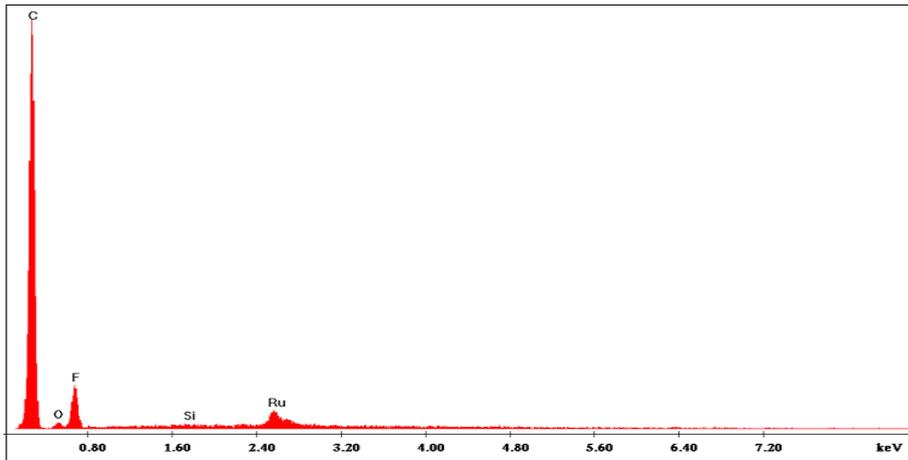


**Figura 4.53** Micrografia SEM di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper ottenuto dopo 1 h a  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  (a sx. ingrandimento 200x) e a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (a dx. ingrandimento 200x).

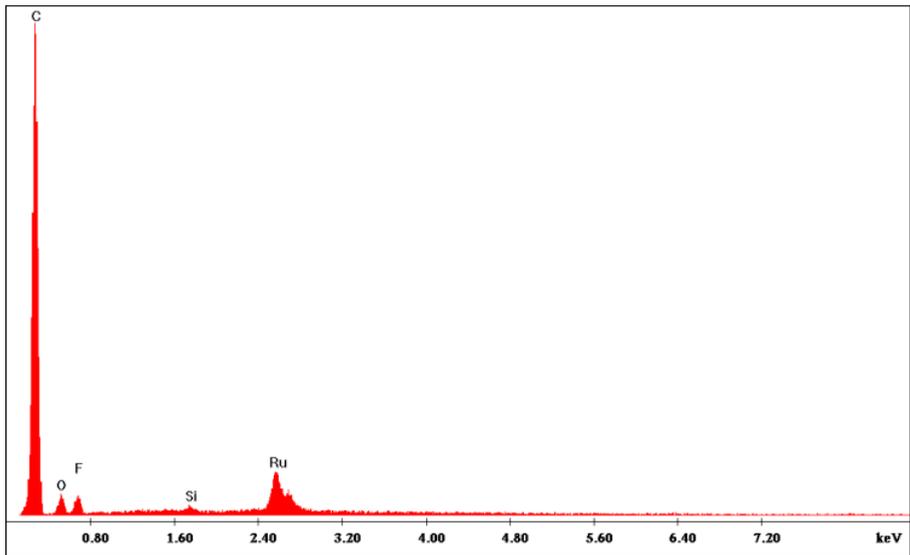


**Figura 4.54** Micrografia SEM di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper ottenuto dopo 1h a  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ . (ingrandimento 200x)

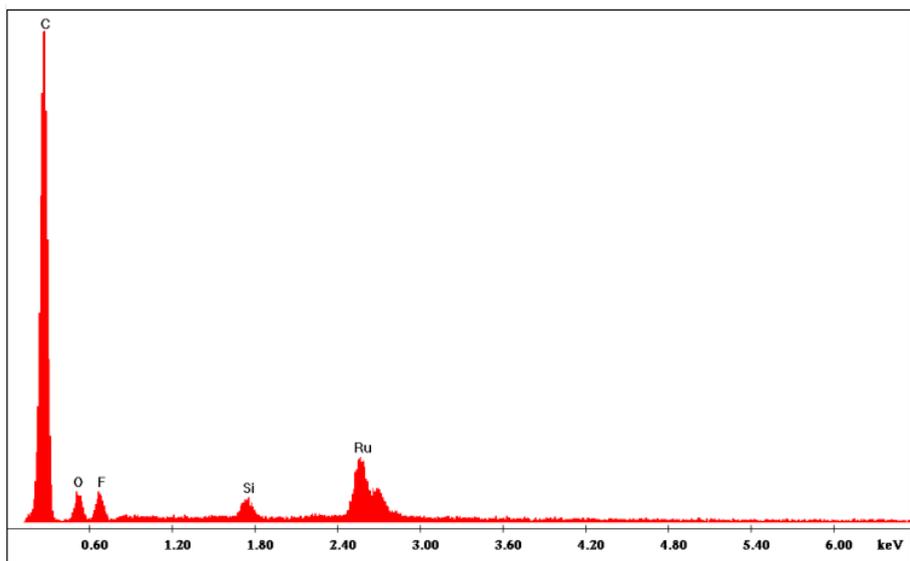
Questo risultato è confermato anche dall'analisi EDS riportata in figura 4.25, 4.26 e 4.27.



**Figura 4.55** Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 1h a 1.0 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 4.56** Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 1h a 2.5 mA cm<sup>-2</sup>.



**Figura 4.57** Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 1h a 5.0 mA cm<sup>-2</sup>.

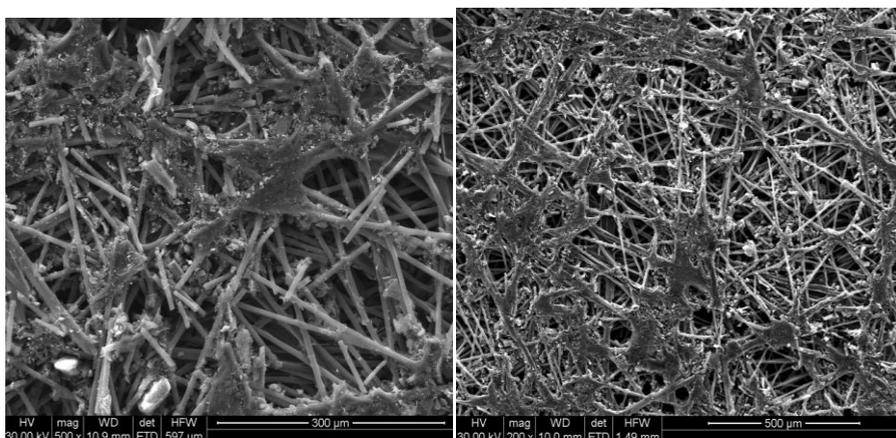
In particolare, al fine di confrontare la massa di RuO<sub>2</sub> depositata alle diverse d.d.c., è stato calcolato, dagli spettri EDS, il rapporto molare Ru/F, essendo il fluoro (F) un elemento del carbon paper. Ovviamente, la confrontabilità dei risultati si basa sul fatto che gli spettri EDS sono stati ottenuti in condizioni identiche ed in particolare allo stesso ingrandimento.

**Tabella 4.4** Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a diverse d.d.c.

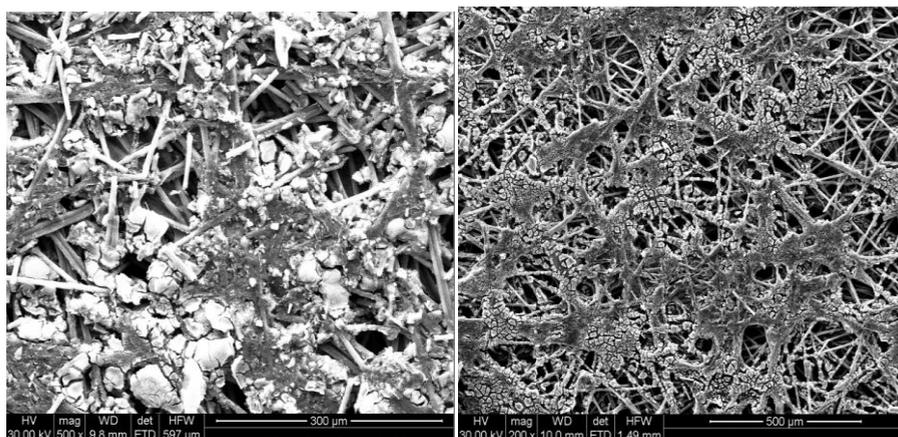
<b>d.d.c.</b> <b>[mA cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>Tempo di</b> <b>deposizione</b> <b>[h]</b>	<b>Carica</b> <b>Circolata</b> <b>[C cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>Rapporto</b> <b>molare</b> <b>Ru/F</b>
1.0	1	3.6	0.031
2.5	1	9	0.092
5.0	1	18	0.302

I dati riportati in Tabella 4.4 evidenziano che all'aumentare della d.d.c. la massa di RuO<sub>2</sub> aumenta perché il rapporto Ru/F passa da 0.031 lavorando a 1 mA cm<sup>-2</sup> a 0.302 lavorando a 5 mA cm<sup>-2</sup>.

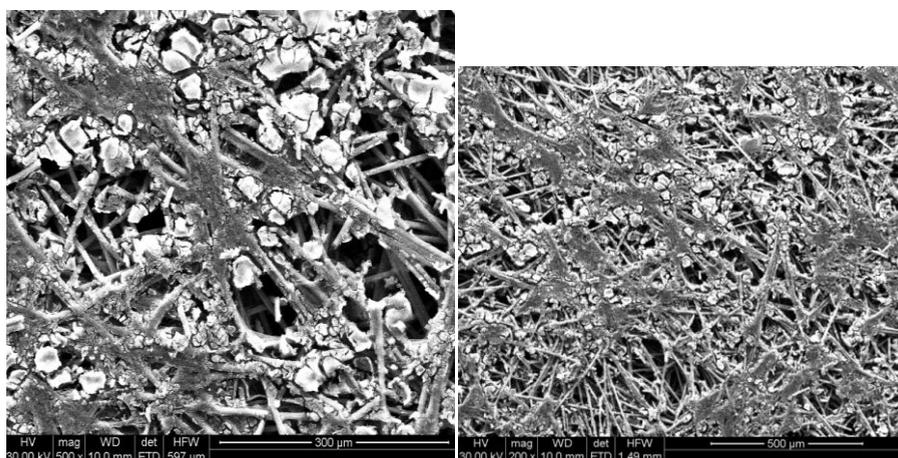
In figura 4.29, 4.30 e 4.31 vengono riportate le immagini che mostrano la morfologia dei depositi ottenuti nelle prove condotte rispettivamente a 1.0, 2.5 e 5.0 mA cm<sup>-2</sup> considerando per tutte e tre le prove una durata del processo di elettrodeposizione pari a 3 h.



**Figura 4.58** Micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> (ingrandimenti 500x sinistra e 200x destra).



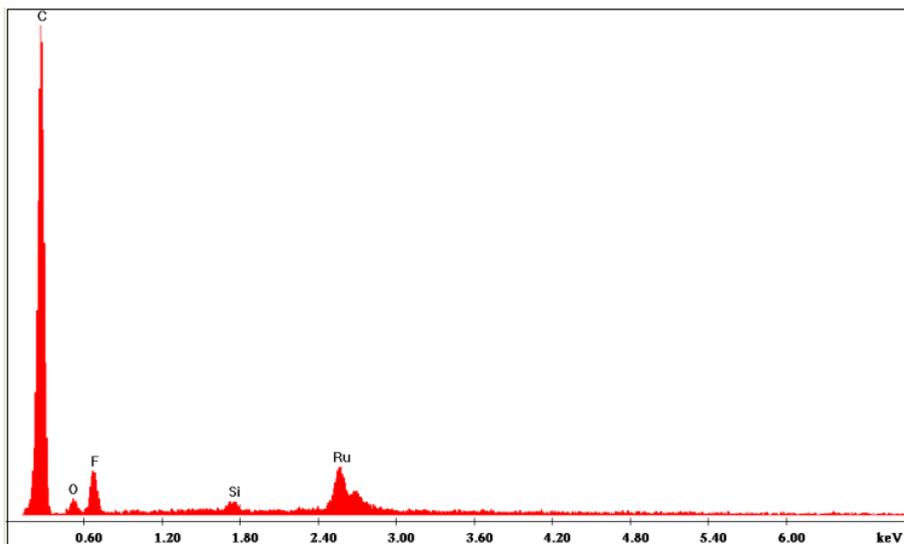
**Figura 4.59** Micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 2.5 mA/cm<sup>2</sup> (ingrandimenti 500x immagine superiore e 200x immagine inferiore).



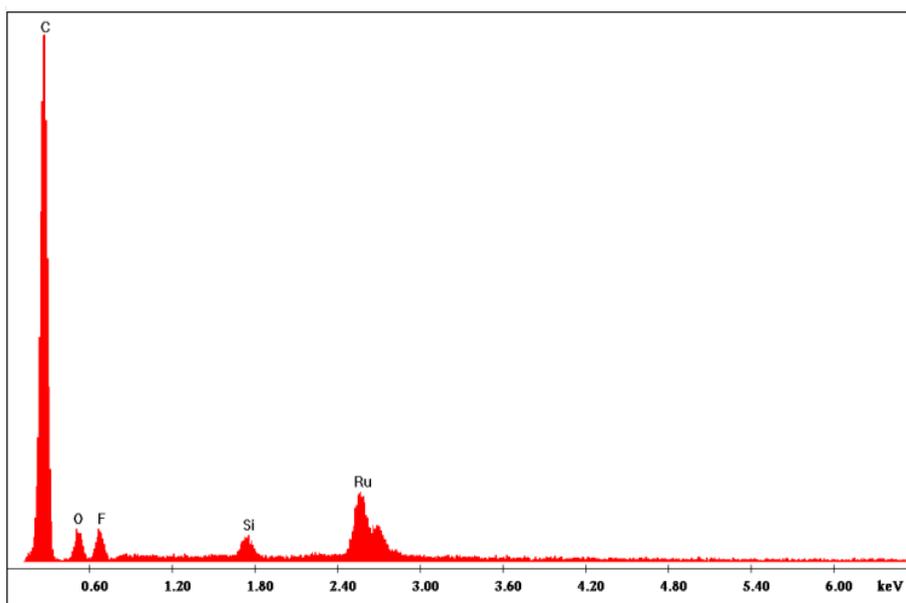
**Figura 4.60** Micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 5 mA cm<sup>-2</sup> (ingrandimenti 500x immagine superiore e 200x immagine inferiore).

Le micrografie mostrano che la copertura del substrato con RuO<sub>2</sub> aumenta all'aumentare della d.d.c. di deposizione e risulta più elevata di quella relativa ad 1 h di deposizione.

Anche in questo caso, la massa di RuO<sub>2</sub> depositata è stata valutata partendo dall'analisi EDS, i cui spettri sono riportati nelle figure 4.32, 4.33, 4.34 e calcolando il rapporto Ru/F riportato nella tabella 4.35.



**Figura 4.61** Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 1.0 mA cm<sup>-2</sup>



**Figura 4.62** Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 2.5 mA cm<sup>-2</sup>

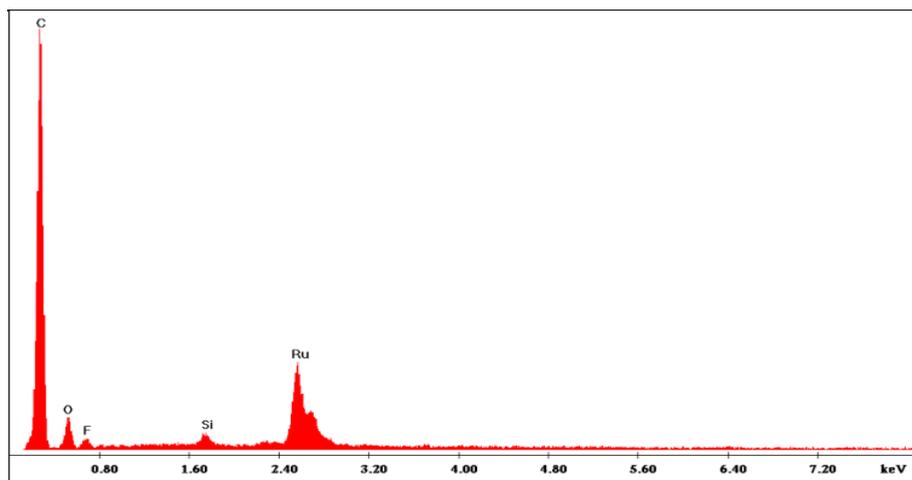


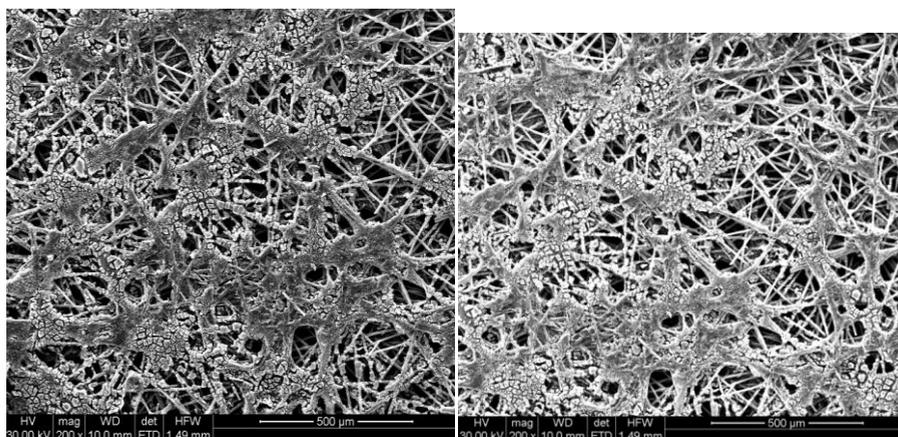
Figura 4.63 Analisi EDS di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 5.0 mA cm<sup>-2</sup>.

Tabella 4.5 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a diverse d.d.c.

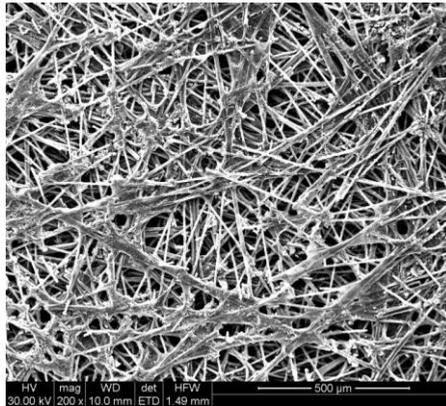
<b>d.d.c.</b> <b>[mA/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Tempo di</b> <b>deposizione</b> <b>[h]</b>	<b>Carica</b> <b>Circolata</b> <b>[C cm<sup>-2</sup>]</b>	<b>Rapporto</b> <b>molare</b> <b>Ru/F</b>
1.0	3	10.8	0.159
2.5	3	27	0.324
5.0	3	54	0.490

Inoltre, da uno studio approfondito della morfologia dei campioni è stato possibile evidenziare che, in taluni casi, il deposito non risulta uniforme, indipendentemente dalla durata dell'elettrodeposizione. L'esistenza di tali disuniformità è stata verificata mediante analisi morfologica e chimica delle superfici. Le immagini SEM riportate nelle figure 4.36 e 4.37, relative a un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a 2.5 mA cm<sup>-2</sup>, infatti, mostrano la

presenza di aree contenenti il deposito di  $\text{RuO}_2$  alternate a zone caratterizzate dalla presenza di fibre del supporto di carbon paper scoperte. Tale disuniformità, è stata confermata anche dalle analisi EDS, mediante le quali è stato osservato che spostandosi da una zona ad un'altra immediatamente adiacente, la quantità di  $\text{RuO}_2$  deposto è diversa. Anche in questo caso, come indice della massa di ossido elettrodeposto è stato preso il rapporto Ru/F calcolato sulla base dell'analisi quantitativa della composizione chimica del campione. I risultati sono mostrati nella tabella 4.40 dove sono riportati i valori del rapporto molare Ru/F ricavato dall'analisi EDS sulle superfici delle figure 4.38 e 4.39.



**Figura 4.64** Micrografie SEM di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper ottenuto dopo 3h a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Zona A (immagine superiore-ingrandimento 200x), zona B (immagine inferiore-ingrandimento 200x)



**Figura 4.65** Micrografia SEM di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper ottenuto dopo 3h a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Zona C (ingrandimento 200x).

La tabella 4.38, conferma quantitativamente che la zona A (Figura 4.36 immagine superiore) è più ricca in  $\text{RuO}_2$ , con un rapporto Ru/F pari a 0.279, mentre la zona C (Figura 4.37) è più povera con un rapporto Ru/F pari a 0.064.

**Tabella 4.6** Rapporto molare Ru/F di un deposito di  $\text{RuO}_2$  elettrodeposto su carbon paper a  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  per 3h.

<b>Zona</b>	<b>Area inquadrata</b>	<b>Tempo di deposizione (h)</b>	<b>Rapporto molare, Ru/F</b>
A (Figura 4.64)	$1.90 \text{ mm}^2$	3	0.279
B (Figura 4.64)	$1.90 \text{ mm}^2$	3	0.235
C (Figura 4.65)	$1.90 \text{ mm}^2$	3	0.064

La causa di tali disuniformità è probabilmente da attribuire al fatto che il supporto, a causa della sua struttura porosa non è elettrochimicamente uniforme, nel senso che la maggiore o minore penetrazione dell'elettrolita nella struttura porosa ma soprattutto il maggiore o minore addensamento delle fibre in alcuni punti (vedi

fig. 4.15) possono determinare aree a più o meno elevata densità di corrente locale con conseguente addensarsi, in quelle aree, della deposizione.

L'esistenza di tali disuniformità si è ripercossa sulla riproducibilità delle misure di caratterizzazione elettrochimica. Infatti, per limitare la corrente circolante, e quindi avere una migliore risoluzione della grandezza elettrica sotto misura (a seconda dei casi, tensione o corrente) la superficie del deposito è stata delimitata in modo da esporre alla soluzione un'area di circa 4 mm<sup>2</sup>, che è dello stesso ordine dell'area inquadrata in alcune delle micrografie SEM presenti in questo lavoro.

La caratterizzazione elettrochimica è stata effettuata mediante misure di voltammetria a 5mV sec<sup>-1</sup> e di d.d.c. sotto polarizzazione potenziostatica a 1.5 V(MSE) per 3h. Tutte le misure sono state condotte in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. In primo luogo sono stati caratterizzati i campioni ottenuti per tempi di elettrodeposizione pari a 1h e per i valori della d.d.c di 1.0, 2.5 e 5.0 mA cm<sup>-2</sup>. I risultati del rapporto molare Ru/F e della I<sub>peak</sub> per le tre prove sono riportati in tabella 4.39, 4.40 e 4.41.

Tabella 4.7 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 1.0 mA/cm<sup>2</sup>

<b>1.0mA/cm<sup>2</sup> 1h Carica Circolata 3.6 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>I<sub>peak</sub></b>
0,0287	16,304
0,0292	16,478
0,0298	16,695
0,0305	17,460
<b>0,0310</b>	<b>17,740</b>
0,0320	18,096
0,0328	18,235
0,0333	18,583

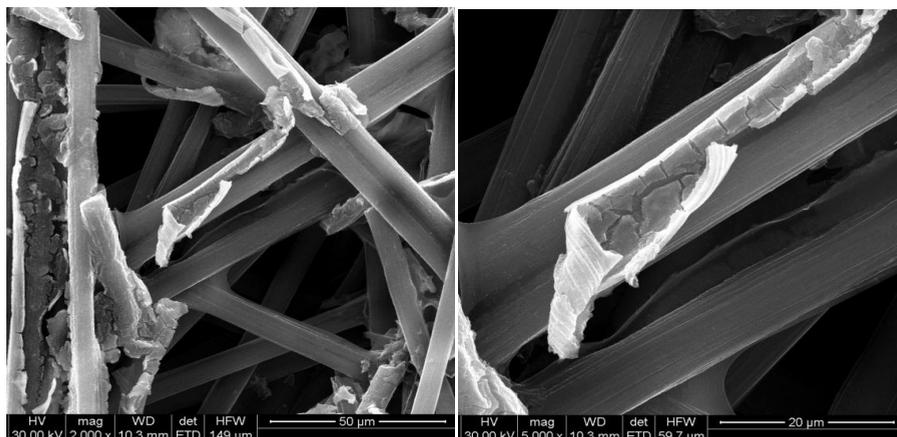
Tabella 4.8 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 2.5 mA/cm<sup>2</sup>

<b>2.5 mA/cm<sup>2</sup> 1h Carica Circolata 9 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>I peak</b>
0,0851	49,660
0,0862	50,284
0,0870	50,860
0,0892	51,320
<b>0,0920</b>	<b>52,000</b>
0,0934	53,290
0,0950	54,496
0,0970	55,540

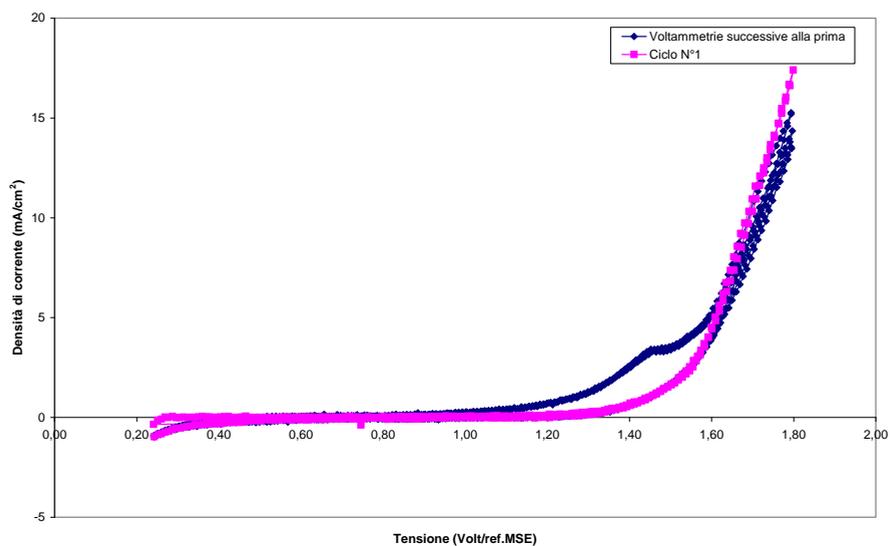
Tabella 4.9 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 5.0 mA/cm<sup>2</sup>

<b>5.0 mA/cm<sup>2</sup> 1h Carica Circolata 18 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>Ipeak</b>
0,2790	163,420
0,2820	165,113
0,2890	167,650
0,2920	168,660
<b>0,3020</b>	<b>169,000</b>
0,3090	170,352
0,3120	171,535
0,3180	172,820

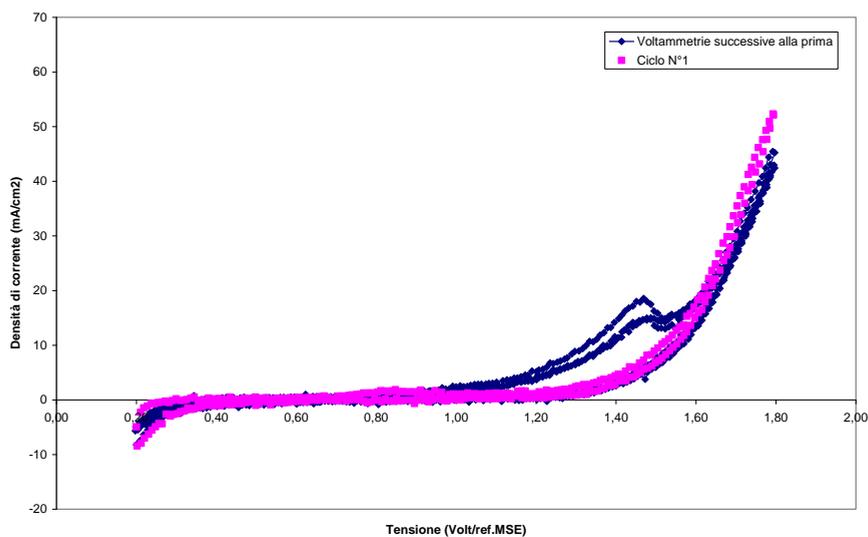
In particolare, nelle tabelle, le prove di cui si è scelto di riportare le curve di voltammetria, riportate in figura 4.43, 4.44 e 4.45, vengono evidenziati in grassetto. Le curve mostrano che dal secondo ciclo in poi, è presente, ad un potenziale pari a 1.5V/MSE, un picco di corrente anodica. Questa onda di corrente anodica a 1.5V/MSE è tipica del carbon paper in assenza di deposito, quindi si può assumere che durante il primo ciclo l'ossido depositato, si distacca parzialmente dal supporto scoprendo le fibre sottostanti. Ovviamente questo è anche indicativo della poca quantità di ossido depositato in queste condizioni. In figura 4.42 vengono riportate due micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> ottenuto lavorando a 5.0 mA/cm<sup>2</sup> per un tempo di deposizione di 1h. In questo caso, è possibile osservare la presenza di un deposito esfoliato che, in parte, risulta sollevato rispetto al supporto di carbon paper sottostante. Questo permette di confermare la scarsa aderenza del deposito ed il suo possibile distacco durante le prove di caratterizzazione elettrochimica.



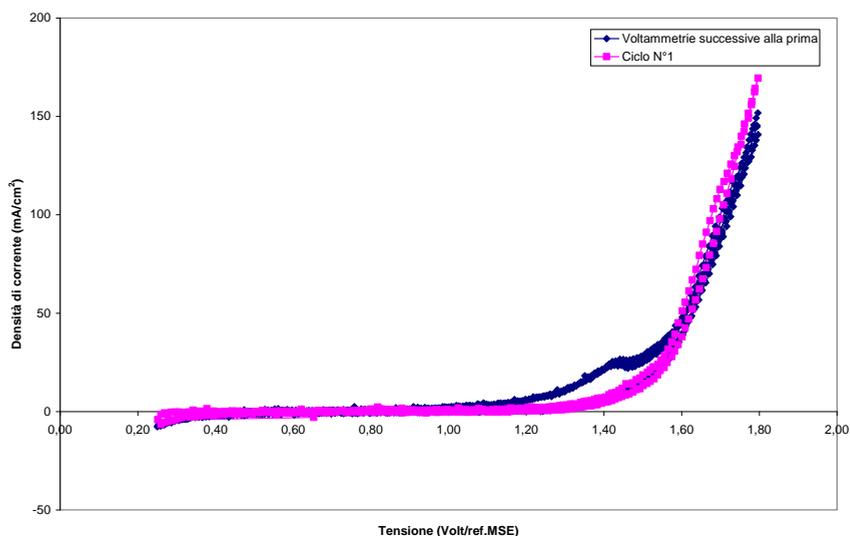
**Figura 4.66** Micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 1h a 5.0 mA cm<sup>-2</sup> (immagine sx. ingrandimenti 2000x, immagine dx. ingrandimento 5000x).



**Figura 4. 67** Curve voltammetriche di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M ottenuto a  $1.0 \text{ mA cm}^{-2}$  per una durata di 1 h. Velocità di scansione  $5 \text{ mA s}^{-1}$ .

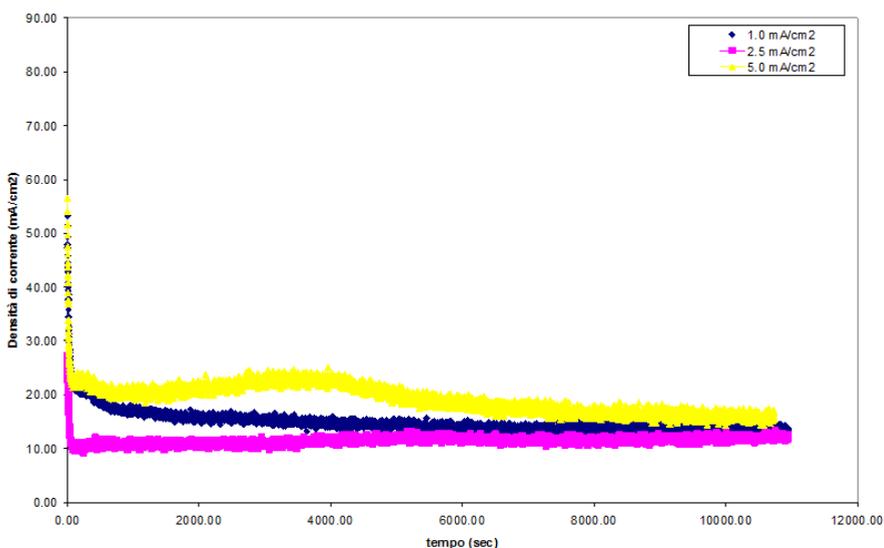


**Figura 4.68** Curve voltammetriche di un deposito di  $\text{RuO}_2$  su carbon paper in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M ottenuto a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  per una durata di 1 h. Velocità di scansione  $5 \text{ mA s}^{-1}$ .



**Figura 4.69** Curve voltammetriche di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M ottenuto a 5.0 mA cm<sup>-2</sup> per una durata di 1 h. Velocità di scansione 5 mA s<sup>-1</sup>.

Nonostante ciò, anche per questi depositi è stato studiato il comportamento del deposito in presenza di polarizzazione costante ad un potenziale di 1.5 V(MSE) per 3h in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. Dalle curve cronoamperometriche riportate in figura 4.46, infatti, per il fatto che i tre andamenti tendono a portarsi ad un valore di d.d.c. simile, pari a circa 15 mA/cm<sup>2</sup>, e poichè un valore simile è stato riscontrato nella curva cronoamperometrica del carbon paper in assenza di deposito, viene confermato il fatto che il deposito di RuO<sub>2</sub> risulta poco aderente e che, pertanto, il materiale che risulta esposto alla soluzione durante lo sviluppo di ossigeno è principalmente il supporto.



**Figura 4.70** Curva densità di corrente-tempo per polarizzazione anodica dei depositi di RuO<sub>2</sub> su carbon paper a 1.5 V/MSE in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrochimica dei depositi di RuO<sub>2</sub> ottenuti per una durata di elettrodeposizione pari a 3h, anche in questo caso quest'ultima è stata effettuata mediante misure di voltammetria a  $5\text{mV sec}^{-1}$  e di d.d.c. sotto polarizzazione potenziostatica a 1.5 V(MSE) per 3h. Tutte le misure sono state condotte in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. I risultati del rapporto molare Ru/F e della  $I_{\text{peak}}$  per le prove condotte 1.0 , 2.5 e 5.0 mA cm<sup>-2</sup> sono riportati in tabella 4.47, 4.48 e 4.49. Da un confronto dei risultati ottenuti si evince che all'aumentare della densità di corrente il rapporto Ru/F e il valore della  $I_{\text{peak}}$  crescono. In particolare, la corrente di picco ha un valore compreso tra 85.618-92.382 mA cm<sup>-2</sup> per la prova condotta a 1.0 mA cm<sup>-2</sup>, tra 171.230-188.060 mA cm<sup>-2</sup> per la prova condotta a 2.5 mA cm<sup>-2</sup> e tra 179.920-197.110 ma cm<sup>-2</sup> per la prova condotta a 5.0 mA cm<sup>-2</sup>. Analogamente, si osserva un aumento crescente del rapporto molare Ru/F passando dalla prova effettuata a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> fino a 5.0 mA cm<sup>-2</sup>. Inoltre, anche in questo caso viene riportato in grassetto la prova di cui si è scelto di riportare, di seguito, il comportamento elettrochimico.

**Tabella 4.10 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 1.0 mA cm<sup>-2</sup>.**

<b>1.0 mA/cm<sup>2</sup> 3h Carica Circolata 10.8 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>I peak</b>
0,1470	85,618
0,1490	86,780
0,1530	87,660
0,1550	88,560
<b>0,1590</b>	<b>89,000</b>
0,1610	90,958
0,1630	91,690
0,1652	92,382

**Tabella 4.11 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 2.5 mA/cm<sup>2</sup>**

<b>2.5 mA/cm<sup>2</sup> 3h Carica Circolata 27 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>Ipeak</b>
0,3020	171,230
0,3060	173,400
0,3130	175,030
0,3190	178,290
<b>0,3240</b>	<b>181,000</b>
0,3320	183,720
0,3430	185,890
0,3470	188,060

**Tabella 4.12 Rapporto molare Ru/F per campioni di RuO<sub>2</sub> elettrodeposti su carbon paper a 5.0 mA/cm<sup>2</sup>**

<b>5.0 mA/cm<sup>2</sup> 3h Carica Circolata 54 Coulomb/cm<sup>2</sup></b>	
<b>Ru/F</b>	<b>I<sub>peak</sub></b>
0,4530	179,920
0,4610	182,790
0,4740	185,650
0,4810	187,560
<b>0,4900</b>	<b>191,000</b>
0,5010	193,870
0,5070	195,390
0,5130	197,110

Sulla base dei risultati ottenuti, viene nuovamente confermata la correlazione tra il rapporto molare Ru/F e la I<sub>peak</sub> misurata durante le prove di voltammetria. In **figura 4.50 e 4.51** vengono, infatti, riportati rispettivamente gli andamenti del rapporto molare Ru/F in funzione della densità di carica elettrica circolata e l'andamento della I<sub>peak</sub> in funzione del rapporto molare Ru/F per le diverse condizioni di deposizione.

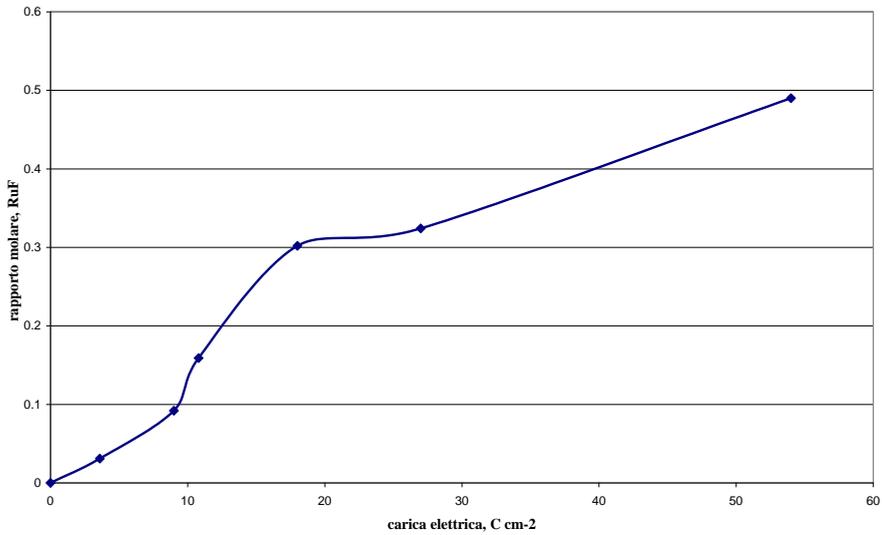


Figura 4.71 Andamento del rapporto molare Ru/F in funzione della densità di carica elettrica per le prove condotte a diverse d.d.c. e per tempi pari a 1h e 3h.

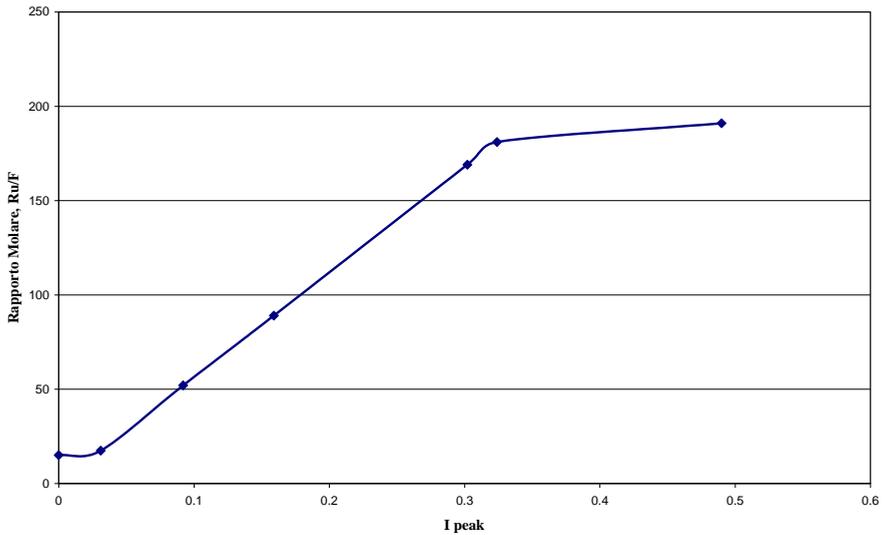


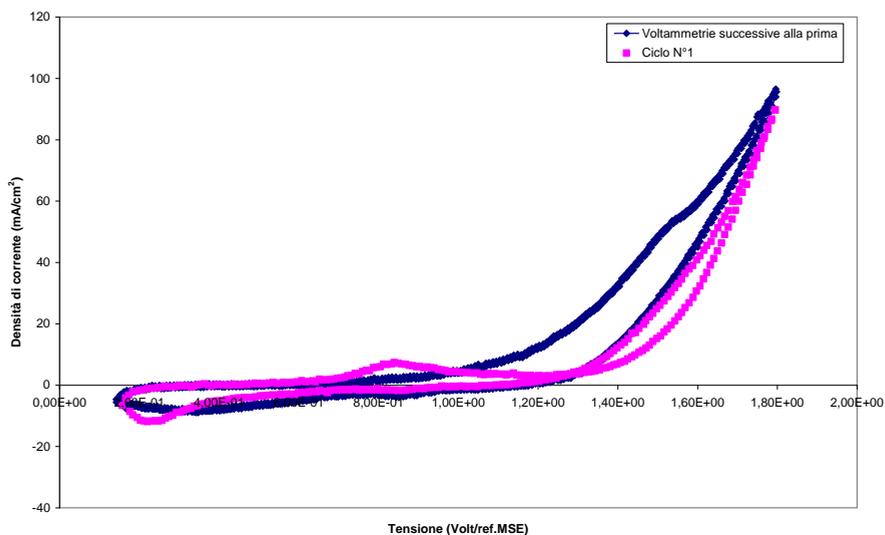
Figura 4.72 Andamento della  $I_{peak}$  in funzione del rapporto molare Ru/F per le prove condotte a diversa d.d.c. e per tempi pari a 1h e 3h.

Gli andamenti delle grandezze in questione mostrano che, come ci si aspetta, all'aumentare della carica circolata sia il rapporto molare Ru/F sia la  $I_{peak}$

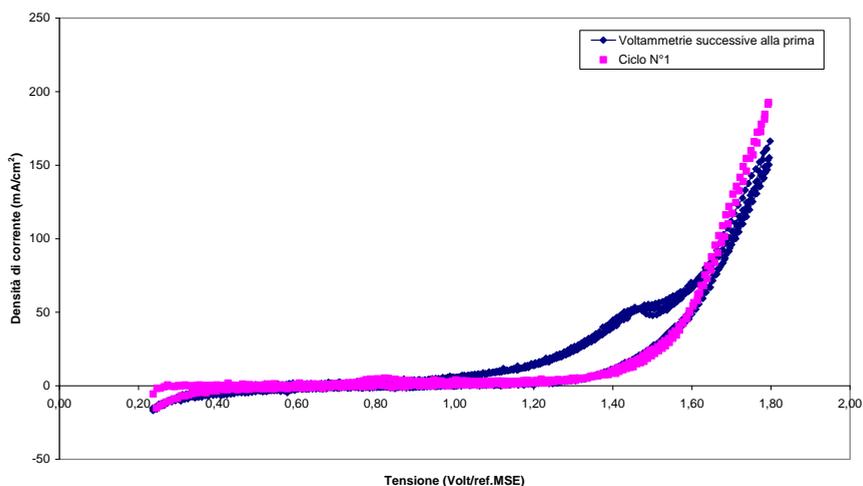
aumentano. Inoltre, in figura 4.51 si nota come l'attività catalitica risulta, inizialmente, linearmente proporzionale alla massa di specie attiva presente nel deposito. Tuttavia, quando viene raggiunto un valore del rapporto molare  $Ru/F$  pari a circa 0.3 (densità di carica circolata di circa 27 Coulomb/cm<sup>2</sup>) la pendenza della retta cambia portandosi ad un valore pressoché costante. Tale effetto può essere attribuito al fatto che, sebbene ad elevate valori della carica circolata la quantità di materiale che si deposita è elevata, tuttavia, a causa della scarsa aderenza, la massa che si distacca già durante la deposizione è piuttosto significativa. Di conseguenza l'incremento di materiale attivo è piuttosto contenuto. In altri termini, possiamo assumere che, a causa della scarsa aderenza al supporto, l'efficienza di deposizione diminuisce all'aumentare della carica circolata.

La scarsa aderenza del deposito, in questo contesto, può apparire fortemente limitativa in vista di possibili applicazioni. Tuttavia va considerato che questi elettrodi compositi sono destinati ad assemblaggi tipo MEA (Membrane Electrode Assembly), tali cioè da limitare notevolmente il distacco di materiale. Il fatto che la figura 4.51 mostri che tale distacco è operante già durante la deposizione, indica la densità di carica elettrica che non conviene superare durante la deposizione perché i vantaggi che se ne ottengono sono limitati.

Dallo studio del comportamento elettrochimico dei depositi ottenuti nelle prove di elettrodeposizione condotte ad un valore della densità di corrente pari a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> e 5.0 mA cm<sup>-2</sup> si è osservato un comportamento analogo a quello descritto per i depositi ottenuti a 1h. In particolare, considerando gli andamenti riportati in figura 4.52 e 4.53, è nuovamente presente l'onda di corrente anodica a 1.5 V/MSE. Ciò è dovuto al fatto che per la prova condotta a 1.0 mA cm<sup>-2</sup> con una durata pari a 3 h la quantità di materiale elettrocatalitico non è sufficiente a garantire un'adeguata copertura del substrato. Invece, per la prova condotta per lo stesso tempo a 5.0 mA cm<sup>-2</sup>, nonostante vi sia una maggiore quantità di materiale elettrocatalitico, riscontrabile con un significativo valore del rapporto molare  $Ru/F$ , la sua aderenza al supporto risulta molto limitata.



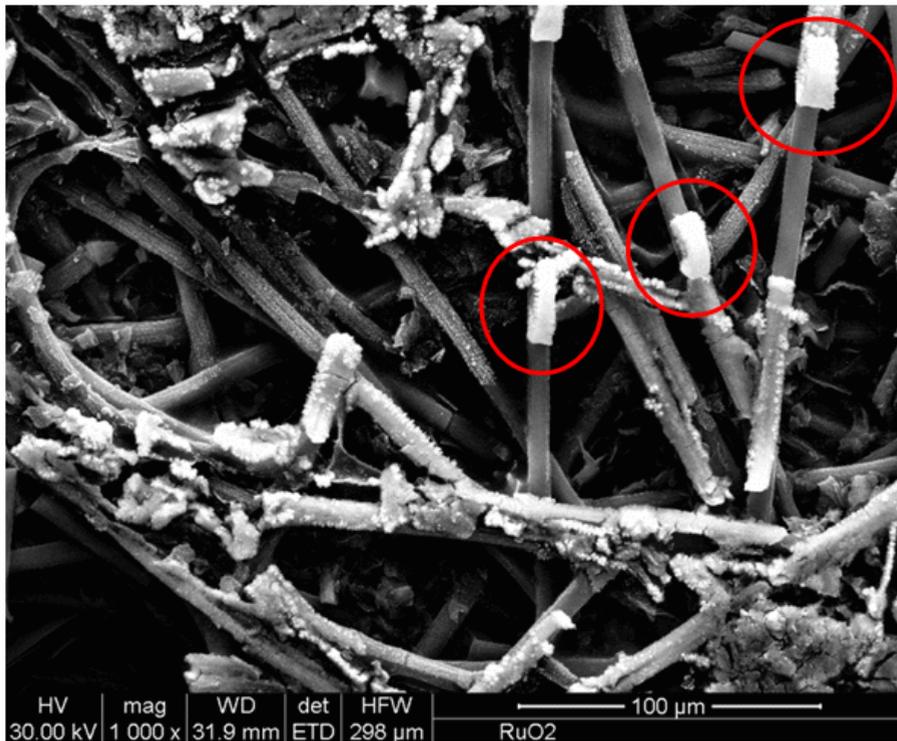
**Figura 4.73** Voltammetriche di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M ottenuto a 1.0 mA/cm<sup>2</sup> per una durata di 3h. Velocità di scansione 5 mV sec<sup>-1</sup>.



**Figura 4.74** Curva voltammetrica di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M ottenuto a 5.0 mA/cm<sup>2</sup> per una durata di 3h. Velocità di scansione 5mV sec<sup>-1</sup>.

Infatti, l'immagine SEM di figura 4.54, relativa ad un deposito ottenuto dopo 3h a 5.0 mA/cm<sup>2</sup>, mostra un deposito sulle fibre di carbon paper parzialmente esfoliato.

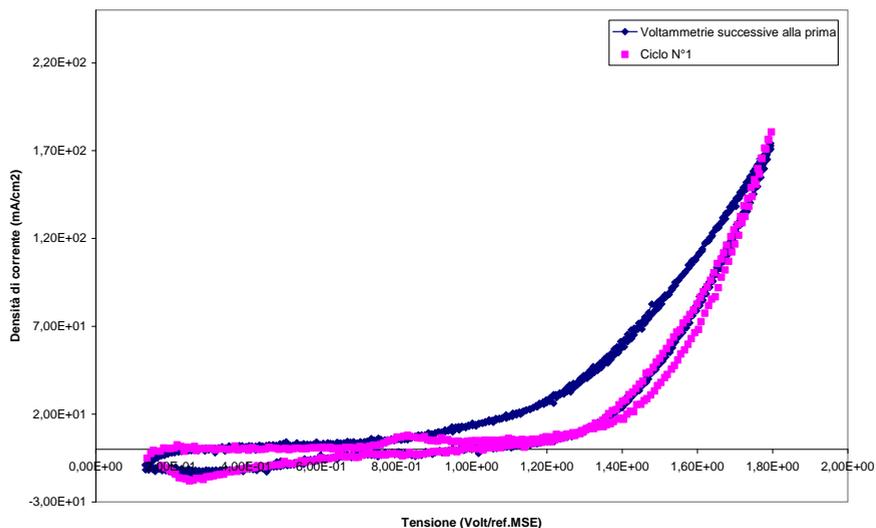
Questo risultato conferma, anche in questo caso, la scarsa aderenza del deposito al supporto, che può accentuarsi, sotto sviluppo di  $O_2$ , fino al distacco completo. Quindi si può assumere che, anche per la prova condotta a  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$  per la durata di 3 h, analogamente a quanto osservato per quella condotta alla stessa d.d.c. ma per 1 h, durante il primo ciclo l'ossido depositato si distacca parzialmente dal supporto scoprendo le fibre di carbon paper.



**Figura 4.75** Micrografie SEM di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper ottenuto dopo 3h a  $5.0 \text{ mA cm}^{-2}$ .

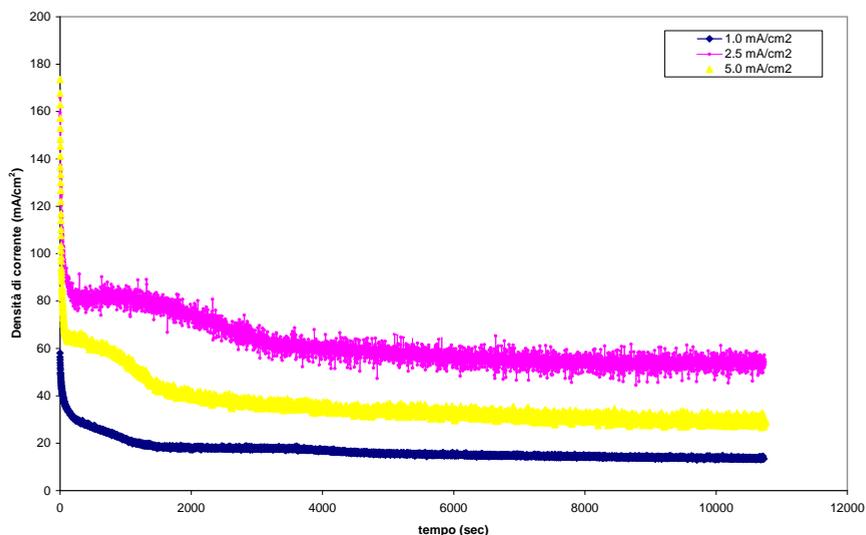
Invece, nelle prove di voltammetria condotte sul deposito ottenuto lavorando a d.d.c. pari a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  e con una durata di deposizione pari a 3 h si è visto che, a differenza delle prove precedentemente discusse, è totalmente assente l'onda di corrente anodica a 1.5V(MSE), anche ad elevato numero di cicli (50 cicli). Questo comportamento è riportato in figura 4.55.

Inoltre, si osserva anche che la Ipeak si mantiene, nelle ciclo successive alla prima, ad un valore costante pari a circa  $181 \text{ mA/cm}^2$ . Questo risultato è molto importante poiché evidenzia che il deposito ottenuto lavorando a d.d.c. pari a  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  e con una durata di deposizione pari a 3h è quello che garantisce il giusto rapporto tra quantità di materiale elettrodeposto e sufficiente aderenza al supporto.



**Figura 4.76** Curva voltammetrica di un deposito di RuO<sub>2</sub> su carbon paper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M ottenuto a  $2.5 \text{ mA/cm}^2$  per una durata di 3h. Velocità di scansione  $5 \text{ mV sec}^{-1}$ .

Questa caratteristica emerge anche dalle misure effettuate, dopo le voltammetrie, con una polarizzazione costante a  $1.5 \text{ V(MSE)}$  per 3h in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M. I risultati di queste prove vengono riportate in figura 4.56 nelle quali è interessante osservare che a parità di sovratensione la densità di corrente è maggiore per il deposito ottenuto a  $2.5 \text{ mA/cm}^2$ , rispetto a quella dei depositi ottenuti a  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  e  $5.0 \text{ mA/cm}^2$ , permettendo di confermare il fatto che il deposito non solo presenta una buona attività elettrocatalitica ma anche il fatto che quest'ultimo non si degrada nel tempo.



**Figura 4.77** Curva densità di corrente-tempo per polarizzazione anodica dei campioni di  $RuO_2$  su carbon paper a 1.5 V(MSE) in  $H_2SO_4$  2M

#### 4.6 Nanotubi di $RuO_2$ in membrana anodica di allumina

Il processo di elettrodeposizione è stato condotto a d.d.c. costante e pari a 5 mA  $cm^{-2}$ , a temperatura ambiente e per un tempo di tre ore. La soluzione di partenza ha pH 1.7. Secondo alcuni autori [7] l'invecchiamento della soluzione ha un suo specifico effetto sul deposito, per la formazione di una specie idrossiclorurata di rutenio che agevola la velocità di deposizione di  $RuO_2$ . Per questo motivo, le soluzioni sono state conservate prima del loro impiego.

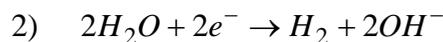
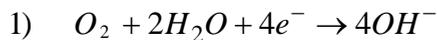
### Results and Discussion

Different parameters (bath temperature, nature of support, metal ion concentration, complexing agent) influence  $RuO_2$  deposition. In particular, it was found that solution pH affects strongly the rate of  $RuO_2$  deposition; consequently, it

is necessary to stabilize this parameter. Hu et al. [42] found that addition of the ruthenium chloride precursor into water causes a pH decrease with storage time, which is initially fast and then it becomes linear. This effect is due to chemical interactions of water molecules with  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , leading to the formation of chloro-oxy-hydroxyl-ruthenium species ( $\text{Ru}(\text{OH})_6\text{Cl}_{3.8} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). These authors also found that the rate of  $\text{RuO}_2$  deposition is faster when conversion of ruthenium chloride is complete. Taking into account this phenomenon, solution was stored during four days prior to its use because we found that this time interval was sufficient to stabilize pH at a value of 1.7.

$\text{RuO}_2$  NTs were fabricated by cathodic deposition at  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ : soon after starting deposition, cell voltage attained a very negative value, continuously decreasing with time. In experiments performed with a three-electrode cell, electrode potential initially decreased abruptly from the open circuit potential (-1.43 V vs. Ag/AgCl) to about -3.48 V, then it shifted slowly toward more negative values, reaching  $\sim -4.5$  V after 3 h of deposition.

Although investigated from many years, mechanism leading to the cathodic deposition of ruthenium oxide is not yet clear. The most commonly accepted hypothesis is a base generation at the cathode surface, following the reactions [32, 43]:



Production of  $\text{OH}^-$  ions generates a local pH increase at the electrode/solution interface, with consequent hydrolysis of metal ions to form oxide, hydroxide or peroxide. Accumulation of colloidal particles of these compounds leads to the formation of a cathodic deposit by flocculation. This mechanism does not explain how it is possible to obtain ruthenium oxide (containing ruthenium in the oxidation state IV) at cathode surface from a solution containing ruthenium chloride (oxidation state III). Some authors [32, 43] explained this fact on the basis of the chemical structure of ruthenium chloride, which was extensively described by Rard in its valuable review [44]. He claims that  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  is a heterogeneous ionic material, with an average oxidation state closer to Ru(IV) than to Ru(III). Consequently, it is likely that ruthenium species precipitate as hydrated ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) or ruthenium hydroxide or both.

In order to identify the deposit obtained by electrodeposition in AAM, XRD, EDS and Raman analyses were performed on as-prepared samples. By comparison of the XRD analysis carried out on the alumina template before and after electrodeposition, we can conclude that deposit consisted of an amorphous phase, in agreement with Fang et al [45]. In fact, XRD patterns of the Au-coated template (Figure 2a) shows only peaks relative to the gold layer (ICDD card 4-784), while the broad band at around  $30^\circ$  is characteristic of amorphous alumina. After  $\text{RuO}_2$  electrodeposition, only gold peaks, with weakened intensity, were again revealed, as shown in Figure 2b. Lowering of Au peaks is likely due to screening of the underlying gold layer by the amorphous deposit grown inside the AAM channels. This deposit is clearly visible in the inset of Figure 3, where a micrograph of

template cross-section after electrodeposition is reported. Presence of some broken nanostructures is probably due to sample preparation prior to SEM analysis. Figure 3 also shows a typical EDS spectrum of this cross-section, revealing that deposit inside template pores is a ruthenium compound. This element was detected together with Al and Au, arising respectively from the alumina template and from the gold sputtered layer. Oxygen peak can be due to both alumina and ruthenium compound. To identify ruthenium compound, Raman analysis was performed as reported in Figure 4: three main Raman peaks can be observed, that were assigned to  $E_g$  ( $508.4\text{ cm}^{-1}$ ),  $A_{1g}$  ( $625.7\text{ cm}^{-1}$ ) and  $B_{2g}$  ( $692.7\text{ cm}^{-1}$ ) vibration modes of the  $\text{RuO}_6$  structural units of tetragonal form of  $\text{RuO}_2$ . Identical results were obtained by Chang et al. [46] in the case of hydrothermal synthesis of  $\text{RuO}_2$  nanoparticles. The weak and broad peak at  $390\text{ cm}^{-1}$  has not been identified yet: probably it may be assigned to some hydrated form of ruthenium oxide, according to the spectra reported by Lee et al. [47]. It is worth noting that for  $\text{RuO}_2$  single crystal the three Raman modes are located at about  $528$ ,  $646$ , and  $716\text{ cm}^{-1}$  [48]. In the present case, all peaks show a red-shift of about  $20\text{ cm}^{-1}$ , attributable to the nanostructure of the as-deposited  $\text{RuO}_2$  [28, 35, 40, 45-46, 48]. On the basis of these results, we can conclude that deposit inside the alumina channels is amorphous  $\text{RuO}_2$ , likely partially hydrated.

To fully characterize the deposit, we performed also XRD and Raman spectroscopy after TT in nitrogen atmosphere at  $600$ ,  $900$  and  $1000^\circ\text{C}$ . These values were selected because different temperatures (ranging in a very large interval, from  $200$  to  $1000^\circ\text{C}$ ) are reported in the literature for the complete transition from amorphous to crystalline  $\text{RuO}_2$  [9, 24-25, 36, 38, 43, 46-49]. Temperatures below

600°C were discarded on the basis of the thermogravimetric analysis. In particular, the TGA curve of the deposit powdered together with alumina template (curve c of Figure 5) shows three different regions: in region I, from 30 up to about 550°C, a continuous weight loss can be observed, mainly due to de-hydration of ruthenium oxide, while in region II an almost constant value of the sample weight was recorded, up to about 670°C. Consequently, TT was carried out at 600°C because the constant weight in this temperature interval suggests the presence of a stable phase [9, 36, 49]. Region III of curve 5c (from 670 to 1000°C) shows a further slight mass loss, by comparison with curves a and b of the same figure, this can be ascribed to the alumina template. Since crystallization of amorphous alumina to  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> occurs at about 850°C [50], TT in region II was carried out at 900°C, in order to eliminate from the XRD patterns the broad band at around 30°, characteristic of amorphous alumina (Figure 2a). The disappearance of this band is useful, because two main peaks of ruthenium oxide are present in this 2 $\theta$  interval.

XRD analysis, performed after TT at 600°C (Figure 6a), confirms the formation of crystalline ruthenium oxide, as reported in [49]. According to card 40-1290 of the ICDD database [41], the crystalline phase belongs the tetragonal form of the oxide: three peaks are present at 2 $\theta$  angles of 28.01°, 35.05° and 54.25°, corresponding respectively to RuO<sub>2</sub>(110), RuO<sub>2</sub>(101) and RuO<sub>2</sub>(211); their relative intensities are in good agreement with the ICDD card. RuO<sub>2</sub> peaks are weak and broad, suggesting nano-crystallinity of the deposit; the broad band of amorphous alumina is still present. The increase of TT temperature to 1000°C led to more defined oxide peaks, as shown in Figure 6b; here peaks of crystalline alumina ( $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ICDD card 4-

877) are also present. Using the Scherrer's equation [51], we calculated the crystalline grain size of RuO<sub>2</sub> NTs: values are reported in table I for the three main peaks appeared after TTs at 600, 900 and 1000°C. With increasing TT temperature, the size of crystalline grain increases, and values are in good agreement with ref. 49. It must be pointed out that after TT at 600°C grain size calculated at 28.01°, and 35.05° is remarkably different from that calculated at 54.25°, at variance with the case of TT at higher temperatures, where estimations nearly coincide for all peaks. This difference is probably due to the interference of the broad band of amorphous alumina still present in the patterns after TT at 600°C, the value obtained at 54.25° is far the most reliable. These findings suggest that, although amorphous ruthenia begins to crystallize at temperatures lower than 600°C, the increase of temperature led to a more defined crystalline structure.

A similar conclusion can be drawn by analysing results of Raman spectroscopy performed on annealed samples; these are summarized in table II, where the position of Raman peaks and the full-width at half-maximum (FWHM) of the E<sub>g</sub> mode are listed. For comparison, we also report the Raman mode position of RuO<sub>2</sub> single crystal [46]. The red-shift of about 20 cm<sup>-1</sup> with respect to single crystal, discussed above for as-prepared samples, decreases to about 14 cm<sup>-1</sup> after annealing at 600°C, and it remains constant when TT temperature increases. According to XRD analysis, this shift confirms the nanostructured nature of the RuO<sub>2</sub> deposit even after crystallization at 1000°C, where a grain size of about 9 nm was estimated (table I). It is important to highlight that TT modified the shape of the Raman spectra in comparison with that of amorphous RuO<sub>2</sub> reported in Figure 4. In particular, the

decrease of FWHM of the  $E_g$  mode with increasing TT temperature, confirms the formation of a more ordered crystalline  $\text{RuO}_2$ . In addition, in the Raman spectra of annealed samples, like that reported in Figure 7 for a TT at  $1000^\circ\text{C}$ , the weak and broad peak at  $390\text{ cm}^{-1}$  is absent. This finding confirms the hypothesis that this band in Raman spectrum of as-prepared sample originates from some hydrated form of ruthenium oxide. Moreover, the fluorescence emission visible in the spectrum after TT at  $1000^\circ\text{C}$  is probably due to crystalline alumina, whose Raman spectrum is reported in the inset of Figure 7 for comparison.

Morphological characterization was carried out before and after dissolution of the alumina template in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aqueous solution, where  $\text{RuO}_2$  is chemically stable at variance of alkaline solutions. A typical cross-sectional view before alumina dissolution is shown in the inset of Figure 3, while Figure 8 reports some FEG-SEM pictures of  $\text{RuO}_2$  NTs after total template dissolution. These last images show clearly the formation of  $\text{RuO}_2$  NTs. Figure 8a, taken at lower magnification, evidences the presence of bundles of nanostructures with NTs tips entangled. Probably, morphology of Figure 8 is due to the fact that long NTs collapsed during etching [52]. This effect is enhanced by a mechanical breakdown at the bottom of some NTs, as shown in Figure 8c, where the residual part of NTs still attached to the gold substrate is evidenced. Length of these bundles ranged between 30 and 40  $\mu\text{m}$ , although in the peripheral region of the electrode area a length of about 60  $\mu\text{m}$ , equal to the original thickness of AAM, was measured. In this region, FEG-SEM pictures of the surface top view prior to dissolving AAM showed the formation of a surface  $\text{RuO}_2$  deposit, suggesting that some NTs reached the external surface of template in

contact with electrolytic solution. The formation of this deposit was also confirmed by the presence of a black ring, visible by naked eyes on the peripheral region of the sample surface after the electrodeposition process. Figures 8b-d report the enlarged views of the areas marked with the same letters in Figure 8a. Figure 8b and 8c show respectively top and bottom of NTs, while Figure 8d shows the central part. These images confirm that tubular structure extends throughout the length of NTs, although mean wall thickness changes from 65 nm at the bottom to 40 nm at the top. Higher magnification images (pictures 8e and 8f) better evidence morphology of these NTs that appear dense with very smooth wall, similar to that obtained after anodic template deposition of RuO<sub>2</sub> by Hu et al. [9].

#### **4 Conclusions**

Using a specifically designed electrochemical cell, we have fabricated ruthenium oxide NTs in a single-step by galvanostatic deposition inside porous AAM templates. This cell allows reduce consumption of Ru, whose commercial use is hindered by its shortage and consequent high cost.

XRD, EDS and Raman analyses were performed on the samples, before and after annealing at different temperature, in order to identify the deposit inside channels of the alumina template. According to XRD analysis, the as-deposited NTs were amorphous, but after annealing they crystallized in the tetragonal form of RuO<sub>2</sub>; increase of the annealing temperature led to a more ordered crystalline structure. These conclusions were drawn also on the basis of Raman spectroscopy, showing a red-shift in comparison with RuO<sub>2</sub> single-crystal of 20 and 14 cm<sup>-1</sup>, before and after TT respectively, attributable to a nano-crystalline structure of

electrodeposited RuO<sub>2</sub> NTs. Similar result was found by using the Scherrer's equation for calculating grain size of RuO<sub>2</sub> from XRD patterns; in particular, after annealing at 1000°C (the highest temperature investigated), a grain size of about 9 nm was determined. SEM investigations showed the formation of nanotubes with mean external diameter of 210 nm uniform throughout length, while different wall thicknesses (from 65 to 40 nm) were measured at top and bottom ends of NTs. A typical bundling morphology was obtained after the total dissolution of alumina template in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aqueous solution, because of the mechanical collapse of NTs.

Taking into account the potential applications of RuO<sub>2</sub> nanostructures, these findings appear very interesting because amorphous RuO<sub>2</sub> NTs were obtained by a simple, easily scalable and low cost procedure.

### Riferimenti bibliografici

---

- [1] L. González-Rovira, J. M. Sánchez-Amaya, M. López-Haro, A. B. Hungria, Z. Boukha, S. Bernaland, F. J. Botana "Formation and characterization of nanotubes of La(OH)<sub>3</sub> obtained using porous alumina membranes", *Nanotechnol.*, 19, 2008, 495305
- [2] S. K. Mondal, N. Munichandraiah "Anodic deposition of porous RuO<sub>2</sub> on stainless steel for supercapacitor studies at high current densities", *Journal of Power Sources*, 175, 2008, 657-663
- [3] B-O. Park, C. D. Lokhande, H-S. Park, K-D. Jung, O-S. Joo "Cathodic electrodeposition of RuO<sub>2</sub> thin films from Ru(III)Cl<sub>3</sub> solution", *Materials Chemistry and Physics*, 87, 2004, 59-66
- [4] T. P. Gujar, W-Y. Kim, I. Puspitasari, K-D. Jung, O-S. Joo "Electrochemically deposited nanograin ruthenium oxide as a pseudocapacitive electrode", *International Journal of Electrochemical Science*, 2, 2007, 666-673
- [5] N. B. Dahotre, T. S. Sudarshan "Intermetallic and ceramic coatings", Marcel Dekker, New York, 1999, 113-117
- [6] M. Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", National Association of Corrosion Engineer, USA, **17.5**, 488 (1977)

- [7] C-C. Hu, K-H. Chag “Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical supercapacitors: effects of the chloride precursors transformation”, J. of Power Sources, 112, 2002, 401-409





## **CAPITOLO 5 – MATERIALI NANOSTRUTTURATI PER ACCUMULATORI AL PIOMBO-ACIDO**

### **5.1 Cenni sugli accumulatori al piombo-acido**

Dopo avere visto nel capitolo 4 come sono fatti gli elettrolizzatori e quali sono i materiali proposti per una produzione economica di idrogeno, come vettore di energia proveniente da fonti rinnovabili, viene qui proposto un metodo di fabbricazione di materiali nanostrutturati, per realizzare un altro tipo di dispositivo elettrochimico utile per la conversione e l'accumulo dell'energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, ma anche per altri impieghi. Gli accumulatori al piombo-acido, infatti sono generatori secondari, in grado cioè di essere ricaricati mediante il passaggio di energia elettrica. Questi dispositivi sono ben noti e tutti ne conoscono le proprietà: sono presenti sulle autovetture e ne permettono l'alimentazione, soddisfacendo le necessità energetiche in fasi critiche quali l'avvio del motore a freddo. Infatti queste batterie vengono impiegate per le fasi di SLI, che è l'acronimo di Start Light and Ignition. Il loro impiego prevalente è, quindi, il risultato di un'elevata affidabilità (in termini chimici, vuol dire di un'elevata stabilità e velocità di risposta) in situazioni in cui altri sistemi di conversione dell'energia presentano problemi difficilmente risolvibili. Queste batterie, comunque, possono essere adoperate per altri impieghi come l'alimentazione di vetture a trazione elettrica (si pensi ai kart impiegati sui campi da golf, oppure in alcuni centri storici), ma anche agli impieghi di questi accumulatori per il livellamento di correnti di picco prodotte da fonti alternative.

Con il termine accumulatore si intende il dispositivo elettrochimico costituito da una singola cella elettrochimica che ha al suo interno un anodo e un catodo con i loro collettori di corrente. Il circuito elettrico viene chiuso da conduttori di seconda

specie (elettroliti). Gli accumulatori sono in grado di fornire energia elettrica all'esterno, per conversione dell'energia chimica accumulata. L'energia chimica per tali dispositivi può essere ripristinata con l'apporto di energia dall'esterno, durante il processo di ricarica, diversamente da quanto avviene con altri dispositivi chiamati primari. L'impiego di più accumulatori costituisce una batteria e, ciò si realizza con lo scopo di ottenere le caratteristiche elettriche in uscita più idonee al soddisfacimento delle necessità energetiche del carico esterno. Nell'uso comune si usa la parola batteria anche come sinonimo della singola cella, sia essa primaria (in cui è difficile convertire reversibilmente l'energia chimica in elettrica) o secondaria, e così potrà essere fatto anche nel seguito di questo e del capitolo seguente.

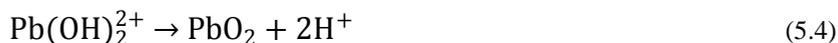
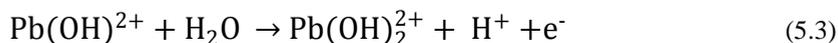
## 5.2 Elettrodeposizione di $\beta$ -PbO<sub>2</sub> nanostrutturato

Il PbO<sub>2</sub> è il materiale attivo della piastra positiva degli accumulatori piombo-acido, cioè di quell'elettrodo in cui, in fase di scarica, si realizza il processo di riduzione. È estremamente importante riuscire a produrre un materiale attivo dalle caratteristiche note e, in particolare, il materiale che conferisce le migliori prestazioni è il  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [1]. A questo scopo è stato effettuato un lavoro sistematico per stabilire quali sono le condizioni migliori per una produzione di  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> puro, all'interno dei pori cilindrici di una AAM.

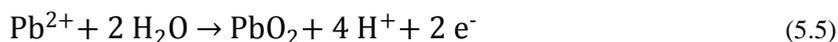
La deposizione è stata condotta potenziostaticamente alla tensione di +1.50 V/SCE, in una cella a tre elettrodi con un contro elettrodo di grafite. Il bagno elettrolitico è composto da una soluzione 1 M di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e 0.3 M in HNO<sub>3</sub>. La soluzione ha un pH pari a 0.6 ed è stata mantenuta ad una temperatura di 60 °C grazie all'impiego di un bagno termostato. Diverse deposizioni sono state effettuate al variare del tempo di deposizione per stabilire le velocità di crescita dei depositi e ottenere le condizioni ottimali per la realizzazione di un riempimento completo della membrana: i tempi sono stati di 15, 30 e 60 minuti. Dopo 60 minuti si produce un deposito superficiale di spessore di circa 65  $\mu$ m, si ricorda brevemente che le membrane Anopore™ hanno un'altezza media di 55  $\mu$ m  $\pm$  5  $\mu$ m.

Il meccanismo di deposizione elettrochimica di PbO<sub>2</sub> è riportato di seguito [2]:

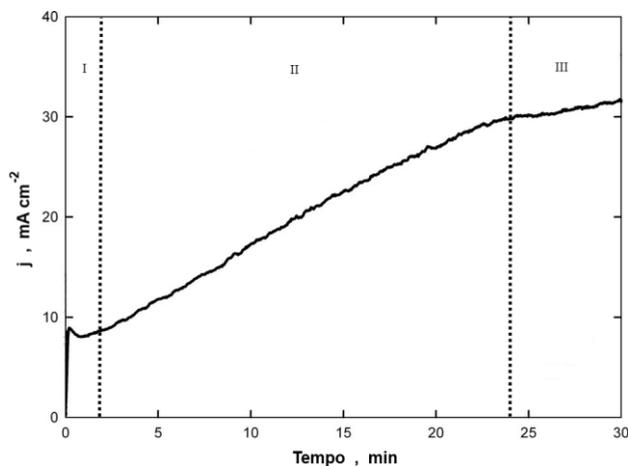




Mentre il processo globale di formazione elettrochimica di  $\text{PbO}_2$  è descritto da:



Come si può vedere, quindi, la formazione di  $\text{PbO}_2$  avviene per reazioni successive, in cui lo stadio (5.2) è un processo chimico e non elettrochimico e, in generale, l'intero processo di deposizione elettrochimica di  $\text{PbO}_2$  (5.5) è influenzato fortemente dal pH della soluzione: in ambiente acido i processi risultano meno favoriti.



**Figura 5.1** Curva crono-amperometrica per il processo di deposizione di  $\beta\text{-PbO}_2$  alla tensione di +1.50 V/SCE.

In Figura 5.1 è riportata la curva crono-amperometrica che descrive il processo di accrescimento di  $\beta\text{-PbO}_2$  per un tempo di 30 minuti. Come si vede dalla figura, l'andamento della corrente può essere idealmente diviso in tre sezioni che corrispondono, rispettivamente a:

- I. Densità di corrente piuttosto bassa (valore di circa  $8\div 9 \text{ mA cm}^{-2}$ ) che tende a diminuire ulteriormente. Il processo elettrochimico che avviene corrisponde al processo di nucleazione del materiale nella zona interfacciale tra il film di oro e la soluzione acquosa;

- II. Incremento del valore di densità di corrente, dovuta alla diminuzione della resistenza ohmica per la sostituzione della soluzione presente dentro i pori della membrana con un conduttore di prima specie quale il  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> in accrescimento, fino al completo riempimento dei pori della membrana;
- III. Variazione delle pendenza della d.d.c. che tende a stabilizzarsi ad un valore stazionario prossimo a 30 mA cm<sup>-2</sup>. Questa fase è attribuibile alla fuoriuscita del deposito all'esterno della membrana e al suo accrescimento all'esterno della stessa.

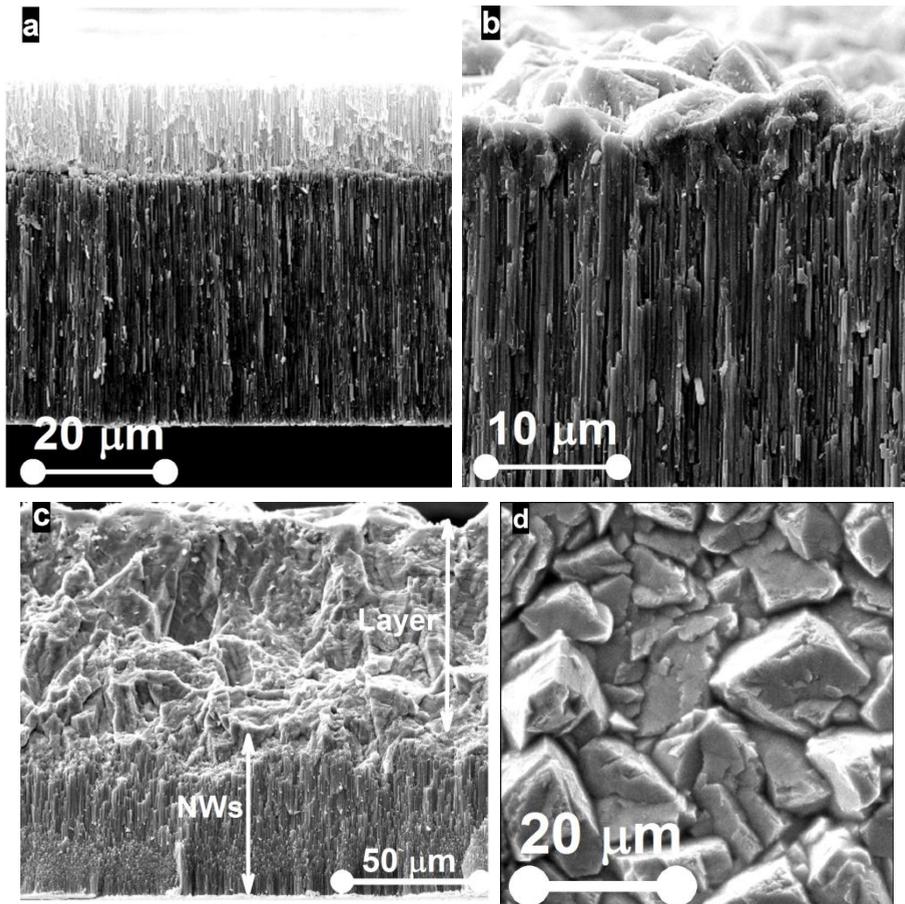
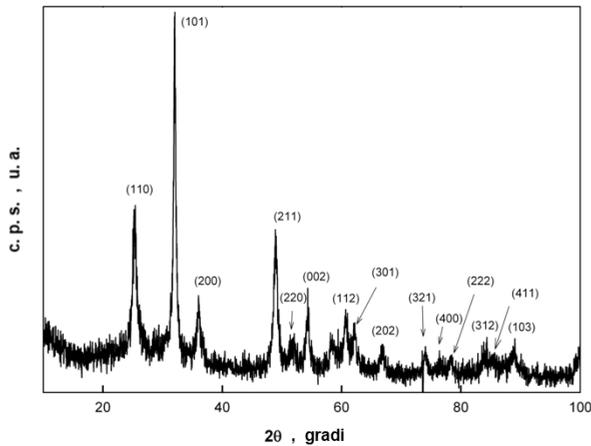


Figura 5.2 Sezione del deposito di  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ottenuto dopo 15 (a), 30 (b) e 60 (c) minuti. In (d) è visibile la vista superiore del deposito superficiale.

Per tempi maggiori di deposizione, la curva continua a crescere con la stessa pendenza a riprova del fatto che si produce l'accrescimento di  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  all'esterno della membrana. Anche l'analisi delle immagini SEM acquisite al variare del tempo di deposizione, dimostra che il materiale va accrescendosi dentro i canali della membrana con il procedere del tempo di deposizione, fino al completo riempimento che avviene appunto poco prima del trentesimo minuto di deposizione (Figura 5.2).

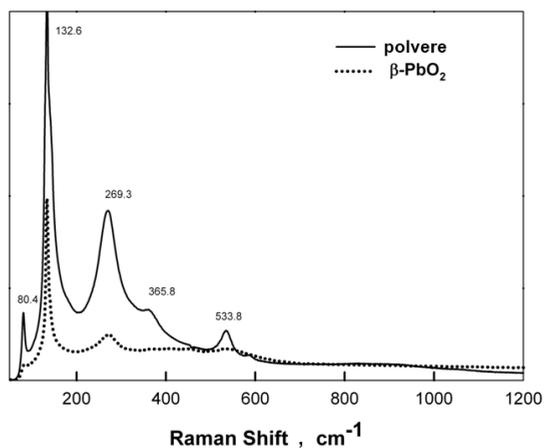
In Figura 5.2d è possibile vedere la morfologia del deposito superficiale, che ha l'aspetto tipico di una fase  $\beta$ , con strutture a cuspidate. L'analisi del deposito è stata condotta mediante diffrazione ai raggi X. In Figura 5.3 è mostrato un tipico diffrattogramma di tale deposito.



**Figura 5.3 XRD dei nanowires di  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  dopo dissoluzione della membrana.**

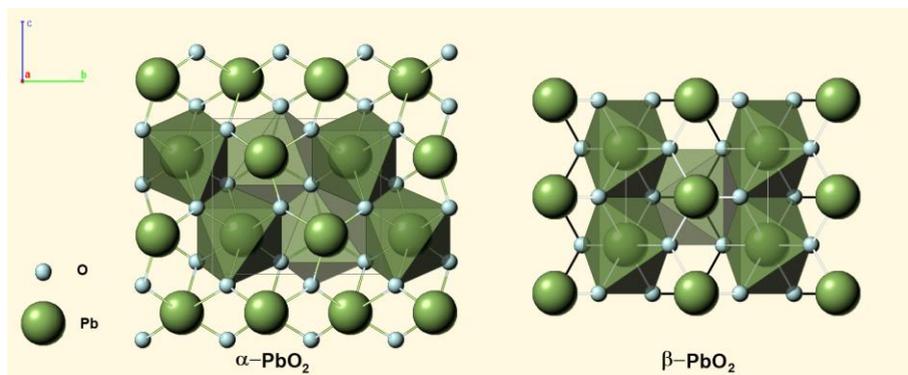
Come mostrato, la fase cristallina è stata identificata come plattnerite (ICDD-card #41-1492), che si presenta come materiale policristallino, accresciuto preferenzialmente lungo il piano cristallografico (101). La dimensione dei grani cristallini, determinata tramite l'equazione di Scherrer [3], è circa 23 nm.

L'analisi XRD è stata validata, poi, con una l'analisi Raman (Figura 5.4). La caratterizzazione mediante spettroscopia Raman dei materiali nanostrutturati è stata confrontata con la curva acquisita su  $\text{PbO}_2$ , polvere commerciale della Merck, in cui si individua la presenza di una fase  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , grazie ai picchi a  $365.8$  e a  $533.8 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 5.4 Spettro Raman eseguito sui nanowires di  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Per confronto si riporta lo spettro di una polvere commerciale.**

Gli altri picchi sono caratteristici dei modi vibrazionali del gruppo  $\text{PbO}_6$  (unità strutturale elementare presente sia nella fase ortorombica  $\alpha$ -, sia nella fase tetragonale  $\beta$ -) come visibile negli schemi rappresentativi delle strutture cristallografiche riportate in Figura 5.5. Si può, quindi, affermare che i NWs ottenuti sono costituiti da plattnerite perché manifestano la presenza dei picchi individuati a  $80.4$ ;  $132.6$  e  $269.3 \text{ cm}^{-1}$ , ma non quelli specifici della fase scrutinite ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ ), che, quindi, risulta non rilevata nel deposito accresciuto.



**Figura 5.5 Struttura cristallografica delle fasi scrutinite ( $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ ) e plattnerite ( $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ).**

In conclusione, quindi, con il metodo qui descritto, in un tempo piuttosto limitato è stato possibile costruire una schiera di NWs di plattnerite pura, caratterizzata da un'altezza di circa 60  $\mu\text{m}$ .

### **5.3 Elettrodeposizione di $\alpha\text{-PbO}_2$ nanostrutturato**

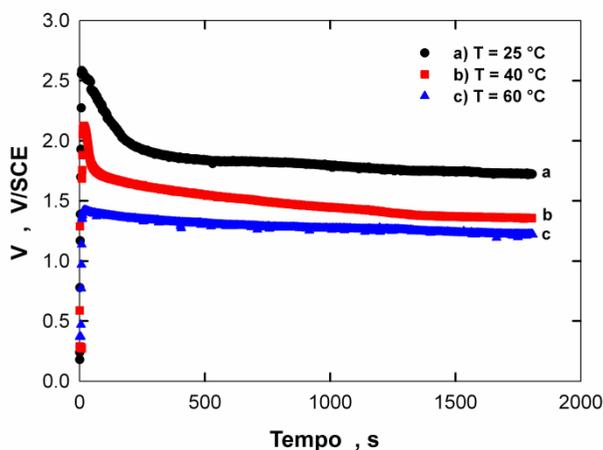
Fabbricato il deposito che meglio si presta alla realizzazione di una piastra positiva per accumulatori al piombo-acido, come visto nel paragrafo 5.2, si è avviata la ricerca per determinare le condizioni ottimali per la deposizione di scrutinite, ovvero  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Lo scarso interesse verso la realizzazione di questo ossido ne ha fatto il materiale meno studiato nell'ambito delle batterie secondarie al piombo-acido, anche in considerazione del fatto che è meno conduttivo del  $\beta\text{-PbO}_2$ . Lo studio del meccanismo di fabbricazione della scrutinite, è stato interessante soprattutto, per l'impiego che si può fare di questo materiale, come verrà dettagliato nel paragrafo 5.4.

Sono stati eseguiti, quindi, degli studi sistematici sulla fabbricazione di nanostrutture di scrutinite pura per verificare quali fossero le condizioni ottimali per la deposizione di questo materiale, al variare della temperatura. Per fare ciò si sono adoperate soluzioni a pH 5.4 contenenti 0.2 M  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  e 0.2 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  come elettrolita di supporto. Le elettrodeposizioni sono state condotte alla densità di corrente costante di 20 mA  $\text{cm}^{-2}$  a tre diverse temperature (25; 40 e 60  $^\circ\text{C}$ ), per un tempo di 15 e 30 minuti, in sistema agitato a 400rpm. Dopo un tempo di 30 minuti si ha il completo riempimento della membrana con i NWs di  $\alpha\text{-PbO}_2$ .

Come visto nelle reazioni (5.1-5), il meccanismo di reazione che conduce alla formazione di  $\text{PbO}_2$  è fortemente influenzato dal pH della soluzione, inoltre, il processo di formazione dell'ossido produce un aumento dell'acidità dell'elettrolita e ciò può essere controproducente in un ambiente confinato quale quello presente all'interno dei pori della AAM. L'idea di partenza era quella di verificare quale fosse la natura del deposito fabbricato ad un pH prossimo alla neutralità. Il pH estremamente acido adoperato, come visto nel paragrafo 5.2, aveva permesso di ottenere la fase  $\beta$  pura, lavorando ad una temperatura di 60  $^\circ\text{C}$ . Si voleva vedere cosa sarebbe successo, in ambiente confinato, se la soluzione fosse stata mantenuta

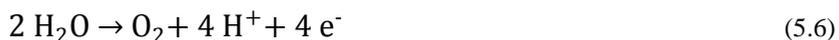
ad un pH maggiore, come già verificato da Devilliers [4] per la fabbricazione di film. Per realizzare ciò si è scelto di adoperare una soluzione a base di acetati, confidando sull'effetto tampone prodotto dall'anione in ambiente debolmente acido.

In Figura 5.6 è mostrato l'andamento della curva tensione-tempo registrata durante il processo di deposizione in cui è possibile vedere un incremento rapido di tensione nei primi istanti della deposizione a cui segue il raggiungimento di un valore stazionario. Al crescere della temperatura si vede anche che la tensione di massimo e il valore stazionario raggiunto diminuisce con l'aumento della temperatura, quindi l'incremento di temperatura agevola i processi di deposizione riducendo le sovratensioni.

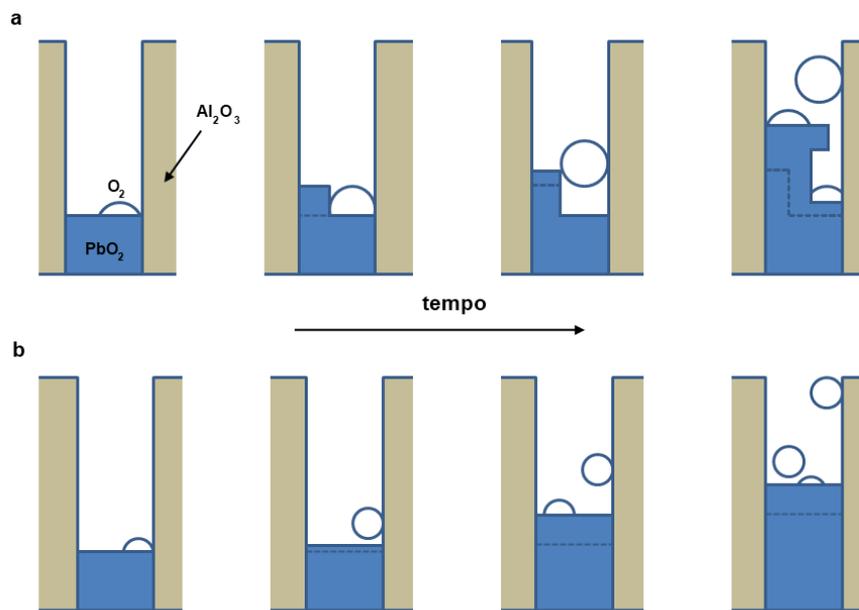


**Figura 5.6** Curva crono-potenzimetrica per il processo di deposizione di  $\alpha\text{-PbO}_2$  alla tensione di  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Questo non è l'unico effetto visibile dell'aumento di temperatura. Passando da 25 a 60 °C, infatti, si manifesta anche la vistosa diminuzione del flusso di bolle gassose che si sviluppano dal deposito in accrescimento: a temperatura ambiente il fenomeno è chiaramente visibile, mentre con l'aumentare della temperatura non si ha evidenza della presenza di bolle gassose. Con molta probabilità il processo è legato allo sviluppo di ossigeno (reazione 5.6), quindi, il processo elettrochimico di formazione del gas è concorrente col processo globale descritto dalla (5.5),

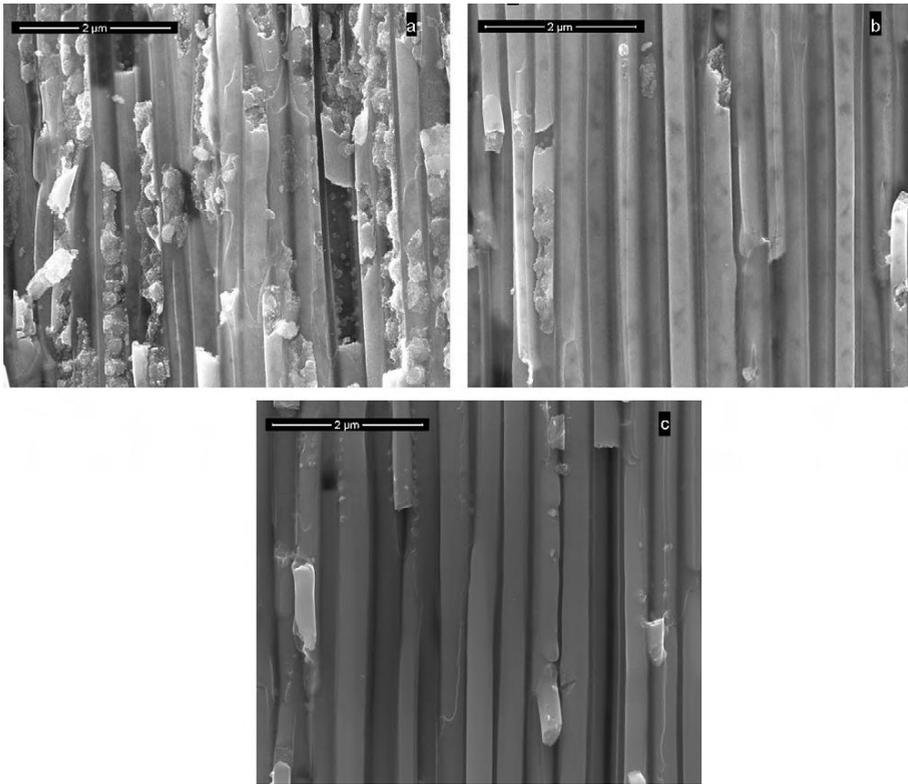


Nelle condizioni operative, lo sviluppo di ossigeno è possibile ancorché poco efficiente essendo il  $\text{PbO}_2$  un materiale ad alta sovratensione per lo sviluppo di tale gas. Al crescere della temperatura, quindi, i processi elettrochimici sono scarsamente influenzati, almeno sul piano termodinamico, mentre notevoli possono essere altri effetti che influenzano il processo di deposizione. Con l'aumentare della temperatura, infatti, si assiste alla diminuzione della solubilità del gas in soluzione, ma anche alla diminuzione della viscosità della soluzione e all'aumento dei moti convettivi che possono agevolare l'allontanamento delle bolle gassose dalla superficie del  $\text{PbO}_2$  in accrescimento. La conseguenza di questi diversi fenomeni può condurre alla formazione di bolle di ossigeno di dimensioni minori e ad una loro minore aderenza sulla superficie del  $\text{PbO}_2$ . Di contro, a temperatura più bassa, è possibile che le bolle risultino più aderenti alla superficie del materiale in accrescimento e ciò comporta il temporaneo isolamento elettrico localizzato e la mancata crescita di materiale in corrispondenza del sito di nucleazione della bolla (Figura 5.7a). L'effetto più vistoso è la formazione di un deposito meno compatto a 25 °C, dovuto alla presenza di una sorta di soft template generato dalle bolle stesse. Con l'aumento della temperatura, invece, le nanostrutture vanno assumendo un aspetto sempre più compatto e anche la distribuzione delle altezze dei diversi nanowires diventa più omogenea e ciò secondo il meccanismo riportato in Figura 5.7b. Il meccanismo adesso descritto è il processo più plausibile per spiegare la morfologia dei depositi ottenuti.



**Figura 5.7** Meccanismo di formazione di nanostrutture di  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  all'interno dei canali della AAM a temperatura ambiente (a) e a 60 °C (b).

In Figura 5.8 sono riportate le immagini SEM acquisite sui materiali depositati al crescere della temperatura.



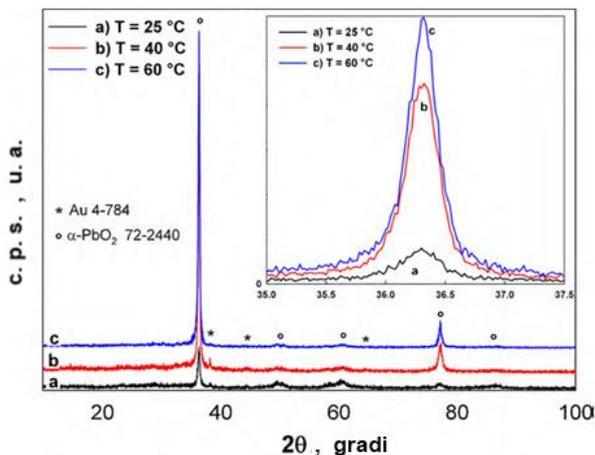
**Figura 5.8** Vista laterale delle nanostrutture accresciute in AAM alle temperature di 25 (a), 40 (b) e 60 °C (c).

Il materiale fabbricato, indipendentemente dalla temperatura a cui è avvenuta la deposizione è  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  come chiaramente mostrato nella Figura 5.9. Nella stessa immagine sono stati riconosciuti anche i picchi di Au deposto per sputtering sulla superficie del template per renderlo conduttivo.

In dettaglio, l'XRD mostra come il materiale abbia struttura policristallina, ma con una tendenza ad accrescersi preferenzialmente lungo il piano cristallografico (200). La dimensione dei cristalliti aumenta concordemente con la temperatura, passando da circa 21 nm a 25 °C, fino a 29 nm a 60 °C, come calcolato mediante la formula di Scherrer [3].

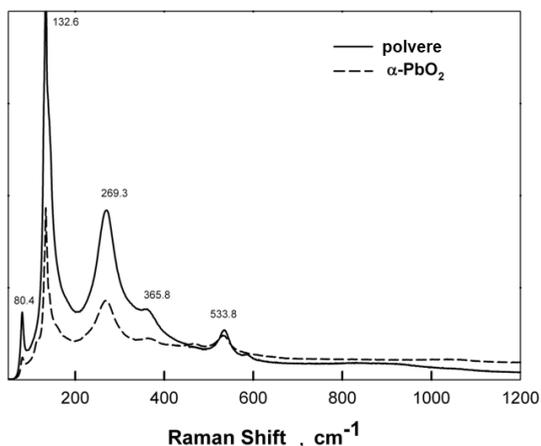
Come fatto per il  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , anche in questo caso si è eseguita un'analisi mediante spettroscopia Raman. Lo spettro è riportato in Figura 5.10 ed è possibile notare la buona corrispondenza con quello determinato per la polvere commerciale. Per i

motivi detti nel paragrafo 5.2, quindi, abbiamo potuto verificare che il materiale in questione è  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> per la presenza dei picchi a 365.8 e 533.8 cm<sup>-1</sup>, caratteristici della scrutinite.



**Figura 5.9** XRD dei campioni accresciuti in AAM alle diverse temperature. Nel dettaglio è mostrato il particolare del picco (200) di  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> per i diversi campioni.

La fabbricazione di nanostrutture di scrutinite è stata condotta anche mediante processi potenziostatici, sempre da soluzione di acetato e a temperatura di 60 °C. Anche in questo caso si ha il completo riempimento della membrana con  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.



**Figura 5.10** Spettro Raman eseguito sui nanowires di  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Per confronto si riporta lo spettro di una polvere commerciale.

### 5.4 Fabbricazione di nanostrutture di Pb metallico

Ci si è, quindi, concentrati sulla fabbricazione del materiale per la piastra negativa di un accumulatore Pb-acido. È importante sottolineare che la elettrodeposizione diretta del Pb metallico all'interno dei pori della membrana è possibile, e per questo, i primi tentativi sono stati condotti in questa direzione. Il piombo manifesta una tendenza ad accrescersi in modo dendritico e non compatto e ciò causa il rapido accrescimento di poche nanostrutture all'interno dei pori della membrana. Queste nanostrutture, raggiungendo la superficie della membrana, costituiscono siti di accrescimento preferenziale, trovandosi in un ambiente non confinato e da questi siti si sviluppa un film superficiale che limita il regolare accrescimento di nanostrutture. Per cercare di mitigare questo effetto si ricorre all'impiego di additivi con azione livellante. Il più utilizzato per l'accrescimento di piombo è l'acido tetra fluoborico ( $\text{HBF}_4$ ). Questo acido è incompatibile con la AAM perché in ambiente acquoso reagisce liberando HF, che attacca chimicamente l'allumina, sciogliendola. In alternativa all' $\text{HBF}_4$  si è cercato di impiegare l' $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ma non si è dimostrato sufficiente a limitare la crescita non controllata delle nanostrutture. Le condizioni operative adoperate sono riportate in Tabella 5.1:

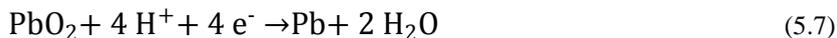
**Tabella 5.1 Condizioni sperimentali per la deposizione diretta di Pb in AAM.**

Campione	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [M]	$\text{H}_3\text{BO}_3$ [M]	Condizioni di deposizione	Tempo [h]
a	0.1	0.2	-0.5 V/SCE	0.5
b	0.1	Saturazione	-5 mA cm <sup>-2</sup>	1

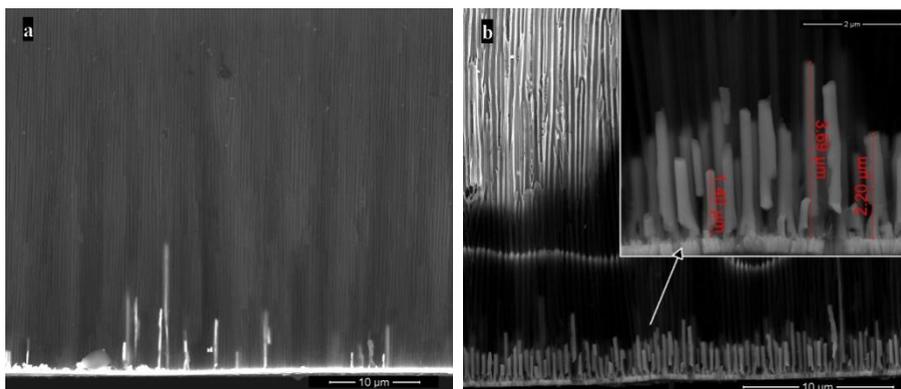
Si è operato sia a tensione costante (Figura 5.11a), sia a densità di corrente costante (Figura 5.11b) ma i risultati non sono stati soddisfacenti. Come si vede dalle immagini SEM, infatti, la distribuzione delle altezze è poco uniforme e le altezze medie raggiunte sono piuttosto limitate anche dopo un'ora di deposizione. Nel caso della deposizione potenziostatica, inoltre, si ha anche un grado di riempimento dei pori della membrana limitato. Probabilmente ciò è da attribuire ad una maggiore tendenza alla formazione di dendriti.

### 5.4.1 Formazione nanostrutture di Pb con un metodo indiretto

Per i motivi adesso illustrati, la conversione elettrochimica del  $\text{PbO}_2$  ha rappresentato una comoda via per ottenere la fabbricazione di nanostrutture di Pb, secondo la reazione



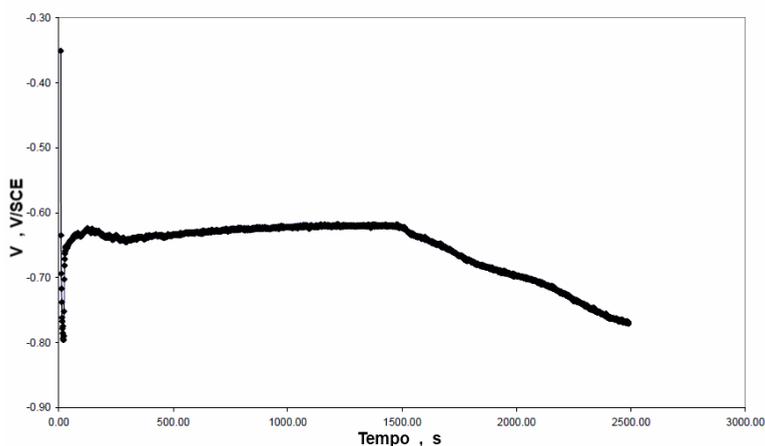
Come anticipato nel paragrafo 5.3, infatti, è risultato interessante affrontare lo studio della deposizione di  $\alpha\text{-PbO}_2$  perché questo ossido possiede un volume molare di  $24.24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , minore dei  $26.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  della plattnerite, e, quindi, più prossimo a quello del piombo ottenuto per riduzione elettrochimica. Il piombo metallico, infatti ha un volume molare pari a  $18.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e nel processo di conversione si verifica una contrazione del materiale: per limitare possibili danni strutturali ai NWs può essere utile ridurre la variazione di volume che deriva dal processo di conversione.



**Figura 5.11** Vista laterale dei depositi accresciuti in AAM in accordo con le condizioni riportate in Tabella 5.1. Nel dettaglio un ingrandimento maggiore dei NWs di piombo.

Il processo di conversione è stato condotto a temperatura ambiente in una soluzione 5 M di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sia a tensione costante di  $-1.0 \text{ V/SCE}$  o a d.d.c. costante e pari a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . È interessante notare che il processo di conversione avviene con un'efficienza faradica pari a quella del processo di deposizione di  $\alpha\text{-PbO}_2$ . Nel processo di conversione da  $\text{Pb(IV)}$  a  $\text{Pb}$  si registra una carica che è esattamente pari al doppio di quella necessaria per fabbricare  $\alpha\text{-PbO}_2$  dai sali di  $\text{Pb(II)}$ .

In Figura 5.12 è riportato l'andamento della tensione durante il processo di riduzione della scrutinite ad una d.d.c. di  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Allo stesso modo, la curva ottenuta durante il processo di riduzione potenziostatica (a  $-1 \text{ V/SCE}$ ) è riportata in Figura 5.13. In entrambi i casi si vede che le curve registrate raggiungono un valore stazionario, seguito da una rapida variazione, a cui corrisponde un intenso sviluppo di idrogeno gassoso. In queste condizioni viene interrotta la riduzione. In ogni caso, in un tempo piuttosto limitato e sicuramente inferiore ad un'ora, è possibile convertire tutti i NWs di  $\alpha\text{-PbO}_2$ , che come abbiamo visto sono lunghi  $60 \mu\text{m}$  circa, in nanostrutture di Pb metallico. Dall'analisi XRD (Figura 5.14) effettuata sul materiale così trattato, infatti, risulta chiaro che il deposito si è adesso convertito interamente in Pb (ICDD-card #72-2440) e non è rilevabile alcuna traccia di  $\text{PbO}_2$ , né di PbO o del possibile intermedio  $\text{PbSO}_4$ .



**Figura 5.12** Curva crono-potenzioammperometrica acquisita durante la riduzione dei NWs di  $\alpha\text{-PbO}_2$  a  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .

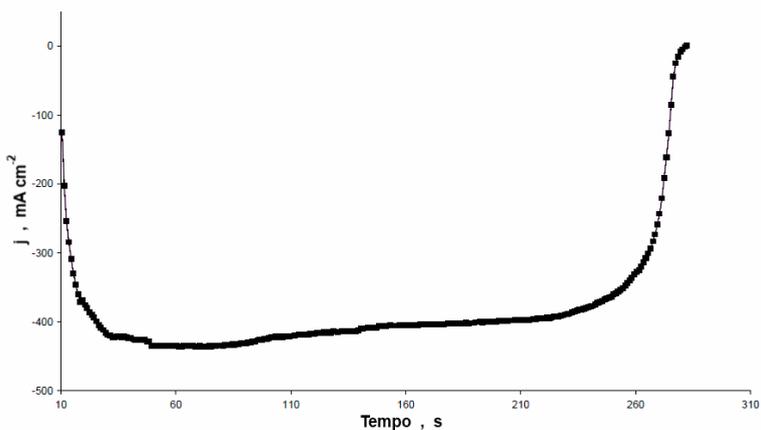


Figura 5.13 Curva crono-ampereometrica acquisita durante la riduzione dei NWs di  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ .

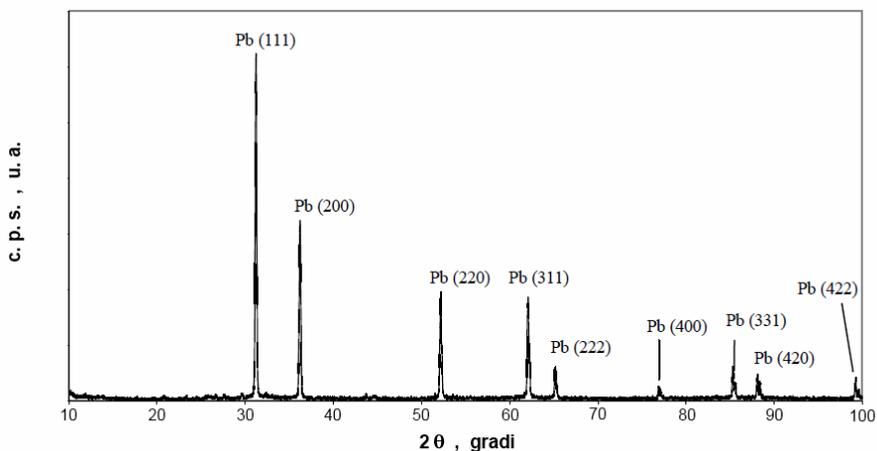
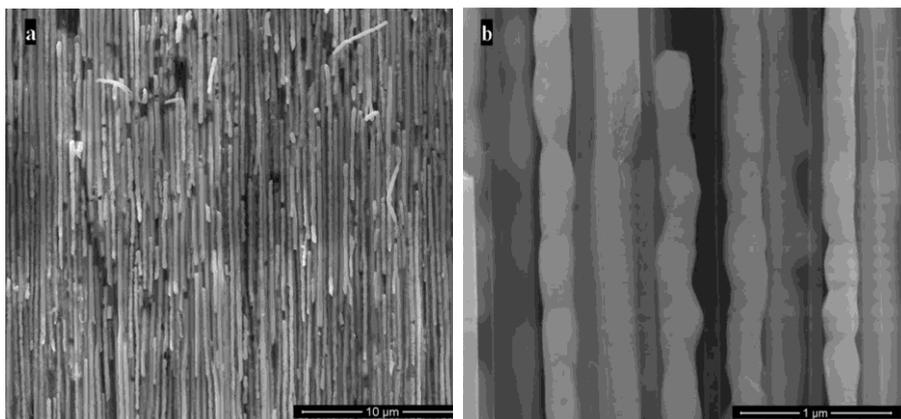


Figura 5.14 XRD di un tipico deposito ottenuto per riduzione elettrochimica di  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ .

L'analisi della morfologia dei depositi (Figura 5.15) mostra chiaramente come il materiale sia stato soggetto ad una contrazione attribuibile alle differenze esistenti tra i volumi molari di  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  e Pb, come già detto in precedenza.



**Figura 5.15** Vista laterale di tipiche nanostrutture di Pb ottenute per riduzione elettrochimica di  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> a bassi (a) ed alti (b) ingrandimenti.

## **5.5 Conclusioni**

Sono stati riportati i metodi che hanno permesso di realizzare schiere di elementi nanostrutturati monodimensionali di PbO<sub>2</sub> e di Pb per la fabbricazione di elettrodi per batterie al piombo-acido.

In particolare sono stati messi a punto metodi elettrochimici particolarmente economici, facilmente perseguibili per ottenere NWs puri di  $\alpha$ - e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> grazie agli studi sistematici condotti al variare di pH, temperatura e composizione dei bagni elettrolitici adoperati, nonché delle variabili più propriamente elettrochimiche come tensione e d.d.c.

È stato presentato anche un metodo elettrochimico per la sintesi di Pb metallico che, senza il ricorso a composti quali i fluoborati, non produce depositi dendritici.

Dall'accoppiamento dei due materiali fabbricati è possibile ottenere un accumulatore nanostrutturato al piombo-acido.

## Riferimenti bibliografici

---

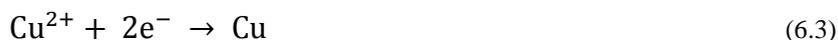
- [1] H. Bode “Lead Acid Battery” John Wiley & Sons, New York, 1977
- [2] A. B. Velichenko, E. A. Baranova, D. V. Girenko, R. Amadelli, F. I. Danilov  
“Mechanism of Electrodeposition of Lead Dioxide from Nitrate Solutions”  
Russian Journal of Electrochemistry, 39, 2003, 615-621
- [3] A. R. West, “Solid State Chemistry and Its Applications”, John Wiley & Sons,  
Chichester, 1985, 173
- [4] D. Devilliers, M. T. Dinh Thi, E. Mahé, V. Dauriac, N. Lequeux  
“Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide”, Journal of  
Electroanalytical Chemistry, 573, 2004, 227–239



## CAPITOLO 6 – LEGHE BINARIE A BASE DI Sn PER APPLICAZIONI IN BATTERIE AGLI IONI LITIO

### 6.1 Elettrodeposizione di leghe nanostrutturate Sn-M

Come già riportato nel capitolo 4, trattando della co-deposizione di Pd e Co, per realizzare un materiale costituito da due metalli caratterizzati da differenti potenziali standard di riduzione, occorre intervenire sul processo elettrodico limitando le differenze tra i potenziali delle coppie elettrochimiche interessate al processo riduttivo. In questo capitolo sono riportati i risultati relativi alle co-deposizioni di stagno per formare due leghe binarie Sn-Co e Sn-Cu. I processi che si vogliono realizzare sono



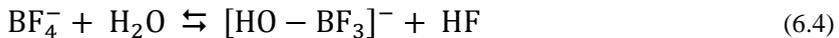
i cui potenziali standard sono rispettivamente -0.136, -0.272 e +0.340 V/NHE. Termodinamicamente, quindi, la formazione di una lega Sn-Co risulta quella più semplice per la prossimità tra le nobiltà delle specie coinvolte. All'atto pratico, invece, la cosa non si è rivelata così immediata. Nel secondo caso, per la formazione della lega Sn-Cu, nonostante la maggiore differenza tra i potenziali standard delle coppie  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  e  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ , si è pervenuti ad un risultato interessante.

Il processo di co-deposizione di Sn e Co richiede il ricorso ad un agente chelante che riduce l'attività dello stagno e, in parte, anche del cobalto. Soprattutto con il fine ultimo di ottenere una lega binaria amorfa, per i motivi espressi nel capitolo 2. Lo scopo, inoltre, è stato quello di accrescere questi materiali all'interno

dei pori del template e ciò produceva ulteriori difficoltà per il trasporto simultaneo dei differenti ioni all'interno dei pori di dimensioni nanometriche.

Il problema della co-deposizione di questi due metalli è stato affrontato preliminarmente analizzando le condizioni di deposizione dei due singoli metalli su supporti piani di grafite. Le prime deposizioni sono state condotte sia in condizioni di corrente costante e di tensione costante, a T ambiente oppure ad una temperatura condizionata a circa 60 °C, ricorrendo a bagni termostatati.

Le maggiori difficoltà incontrate hanno riguardato la corretta composizione della soluzione. Da quanto detto in precedenza, infatti, risulta chiaro che occorre limitare l'azione dell'elemento più nobile, in questo caso lo stagno, per favorire la co-deposizione dei due elementi. Inoltre, lo stagno e le sue leghe hanno una marcata tendenza a formare depositi con irregolarità quali dendriti e whisker e i lavori presenti in letteratura e relativi alla co-deposizione di leghe di stagno prevedono il ricorso ad agenti chelanti specifici quali gli ioni alchil- o aril-sulfonati [1, 2, 3, 4] o il fluoborato [5, 6], ma anche di un numero elevato di additivi organici. L'impiego di queste sostanze comporta problemi, dal punto di vista di un eventuale scale-up, legati alla loro manipolazione, al loro costo e allo smaltimento delle soluzioni e, nel caso dei fluoborati, anche di compatibilità con la membrana di allumina per il prodursi di reazioni di idrolisi, la prima delle quali è

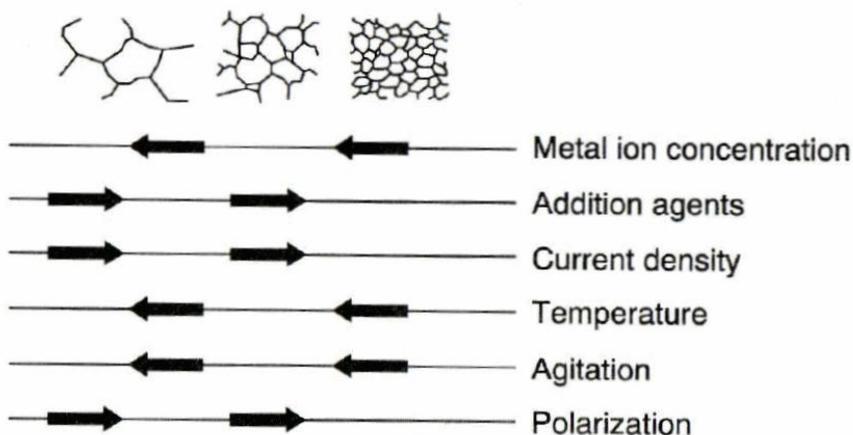


La formazione di HF può produrre il danneggiamento del template di allumina dissolvendolo. Si sottolinea, inoltre, che molto del materiale disponibile in letteratura prevede il ricorso a soluzioni commerciali o additivi organici di cui non è definita la composizione, perché l'elettrodeposizione di Sn e delle sue leghe hanno una notevole rilevanza commerciale, essendo questi materiali adoperati per la protezione dell'acciaio per l'industria alimentare, per esempio, o per la realizzazione di contatti elettrici in elettronica.

### **6.1.1 Selezione del bagno elettrolitico**

Il lavoro di Abd El Rehim [7] ha costituito un interessante punto di avvio per la realizzazione del deposito desiderato: con il ricorso ad un chelante eco-compatibile

ed economico era possibile ottenere la co-deposizione di Sn e Co. Le soluzioni sono state, quindi, adattate alle nostre esigenze per realizzare un deposito amorfo contenente stagno e cobalto. La tecnica da noi seguita, si è verificato essere coincidente con quanto riportato in Paunovic [8] e nel lavoro lì citato. L'autore riporta che in [9] è stato affrontato lo studio dell'elettrodeposizione di leghe binarie di Sn (utili come strato protettivo per l'acciaio o base per successive saldature). Per fornire protezione all'acciaio, questi strati devono essere compatti e non devono dare luogo a formazioni di tipo colonnare. Intervenendo su variabili operative quali composizione del bagno, temperatura e agitazione è possibile realizzare le condizioni migliori per avere un deposito compatto e, quindi, con grani cristallini di dimensioni modeste e ben distribuiti nel deposito.



**Figura 6.1** Influenza di diversi parametri sulla struttura cristallografica di un deposito a base di Sn [8].

Il nostro scopo era quello di produrre un deposito amorfo o nano-cristallino. In concreto, per ottenere un deposito a base di stagno con una granulometria minuta è utile procedere con soluzioni non agitate, ricorrendo ad additivi che riducono l'attività dei cationi e operando a bassa concentrazione dei metalli da depositare. In verità Dini [9] consiglia anche di limitare la temperatura, ma dalle nostre prove, è risultato che il ricorso a deposizioni alla temperatura di 60 °C produce depositi con la struttura desiderata e in tempi minori. Uno schema elementare riportato in

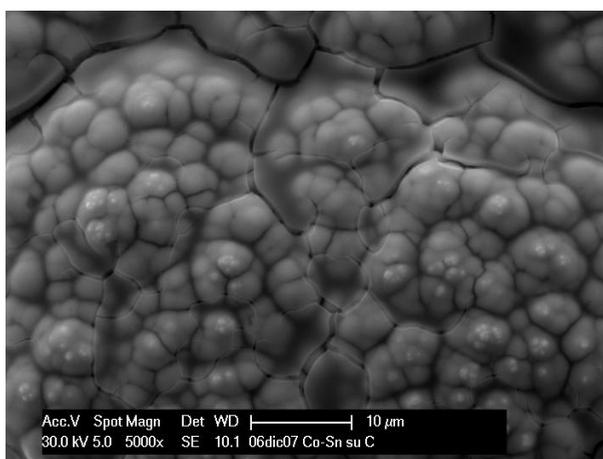
Paunovic [8] rende evidente l'influenza che le diverse variabili hanno sulla natura cristallina del deposito (Figura 6.1).

## 6.2 Film di Sn e Co

Per la deposizione su grafite sono state adoperate, quindi, soluzioni contenenti il gluconato di sodio come agente chelante ( $C_6H_{11}O_7Na$ ) e il solfato di sodio come elettrolita di supporto. La scelta di questo elettrolita ha contribuito ad aumentare la conducibilità della soluzione dovuta alla modesta concentrazione di  $Sn^{2+}$  e  $Co^{2+}$  e del limitato flusso di materia alla superficie dell'elettrodo che ne deriva. Si è operato con bagni elettrolitici aventi le composizioni riportate in Tabella 6.1, per tempi compresi tra i 10 minuti e le tre ore.

**Tabella 6.1** Composizione delle soluzioni elettrolitiche adoperate per la fabbricazione di depositi di lega Sn-Co su grafite.

Sale	SnSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> Na
Concentrazione [M]	0.01	0.01÷0.09	0.2	0.2

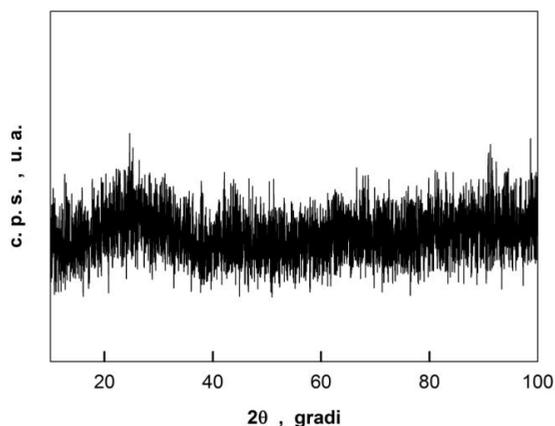


**Figura 6.2** Tipica morfologia di un film compatto di Sn-Co.

Dalla deposizione di questi materiali è stato possibile valutare le variabili che influivano sulla deposizione di composti compatti, amorfi e con un contenuto

elevato di Sn. Lo stato dei depositi è riportato in Figura 6.2 in cui è possibile vedere come i depositi siano compatti e privi dei difetti tipici dello Sn come i whisker.

L'XRD riportato in Figura 6.3 dimostra che il deposito ottenuto è amorfo e, quindi, adatto per produrre gli elementi nanostrutturati a base di Sn e Co desiderati. In figura, infatti, è possibile notare solamente una banda piuttosto ampia tra i 20 e i 30 gradi, tipica di molti materiali amorfi e, inoltre, il picco di diffrazione caratteristico della grafite (posizionato a  $2\theta$  26.60°) risulta schermato dal deposito accresciuto. Quindi, il film di deposito risulta compatto e amorfo.



**Figura 6.3** Tipico XRD di un deposito amorfo su grafite.

### 6.3 Nanowires di Sn-Co in AAM

Una volta stabilite le condizioni ottimali per la fabbricazione dei film di lega Sn-Co si è passati alla realizzazione degli stessi depositi all'interno dei pori di AAM. Le condizioni impiegate sono riportate in Tabella 6.2, in particolare, si vede come si è limitato il campo delle concentrazioni di cobalto e, ciò, ovviamente, è stato realizzato per produrre leghe con un contenuto elevato di Sn, l'elemento attivo nelle LIB.

**Tabella 6.2** Composizione delle soluzioni elettrolitiche adoperate per la fabbricazione di nanowires di lega Sn-Co in AAM.

Sale	SnSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> Na
Concentrazione [M]	0.01	0.005÷0.02	0.2	0.2

È stato, così, approfondito lo studio sull'ottenimento dei depositi variando il rapporto tra le concentrazioni dei cationi dei metalli da depositare e i tempi di deposizione. Ciò ha permesso di realizzare leghe binarie Sn-Co con una concentrazione variabile e controllabile, come vedremo in seguito.

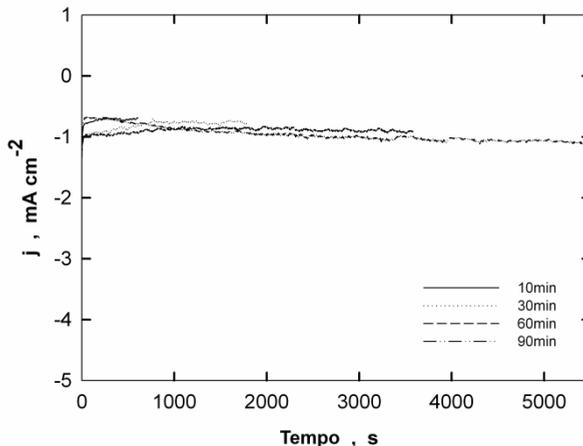
Come si può notare dalla Tabella 6.2, le soluzioni adoperate sono estremamente diluite e ciò garantisce un vantaggio dal punto di vista economico, ma anche ambientale per il modesto impiego di cobalto. Inoltre, questa scelta influenza la natura cristallina del deposito, come già detto. Il pH del bagno elettrolitico è stato regolato a 4.6 mediante l'impiego di NaOH o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a seconda dei casi, mentre la temperatura è stata mantenuta ad un valore di 60 °C. Le elettrodeposizioni sono state condotte alla tensione costante di -1.0 V/SCE, in assenza di agitazione, per tempi variabili tra i 10 e i 90 minuti e registrando le curve crono-amperometriche.

Di seguito, per comodità, i depositi sono stati suddivisi per classi in funzione del contenuto di Co nella soluzione elettrolitica di partenza. La prima di queste soluzioni riportate ha una concentrazione di 0.005 M in CoSO<sub>4</sub>, cui corrisponde una frazione molare di cobalto in soluzione  $x_{Co}$  pari a 0.33, data una concentrazione formale di Sn<sup>2+</sup> 0.01 M che è stata mantenuta costante anche negli altri bagni elettrolitici. Lo studio sistematico è stato condotto per diversi tempi, come già detto e, in particolare, sono state effettuate diverse deposizioni a tempi di 10, 30, 60 e 90 minuti. Ogni singola deposizione è stata ottenuta da bagni elettrolitici freschi, preparati secondo la stessa successione di stadi e cercando di rispettare gli stessi tempi di stoccaggio prima della deposizione. Ogni deposito è stato caratterizzato dal punto di vista morfologico e strutturale.

### **6.3.1 Elettrodeposizione di Sn-Co da soluzioni con $x_{Co}$ 0.33**

Il processo di elettrodeposizione avviene ad una densità di corrente che si mantiene costante ad un valore di circa -1.0 mA cm<sup>-2</sup> per poco più di un'ora, come è possibile vedere in Figura 6.4. Successivamente la curva tende verso valori leggermente superiori, probabilmente per la sostituzione del conduttore di seconda specie con il deposito metallico in accrescimento che offre minore resistenza

ohmica. Il deposito in accrescimento, inoltre, risulta più ricco in cobalto con il procedere del tempo di deposizione (come riportato in Figura 6.9 e Figura 6.19) e il cobalto ha una resistività elettrica minore di quella dello stagno metallico [10].



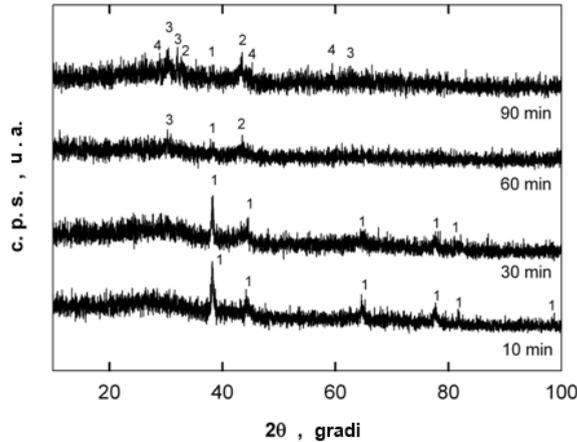
**Figura 6.4** Cinetica di accrescimento di Sn-Co in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33.

Le strutture cristallografiche dei materiali composti così ottenuti sono riportati in Figura 6.5. Procedendo all'osservazione del diagramma dal basso verso l'alto è possibile verificare quale sia l'evoluzione del deposito con il tempo di deposizione.

Per tempi di 10 e 30 minuti, i diffrattogrammi mostrano solamente i picchi dovuti allo strato di oro (indicati con 1 e riconosciuti attraverso la ICDD card # 04-0784) deposto mediante sputtering sulla superficie delle membrane. Confrontando questi due diagrammi, comunque, è possibile notare come le intensità dei picchi si vadano attenuando con il procedere del tempo. Questo è l'effetto dell'accumulo di un deposito in lega amorfa sull'oro e dell'azione di schermo che esso esercita nei confronti del mezzo diagnostico.

Con il procedere del tempo di deposizione i picchi attribuibili all'oro risultano appena accennati per il progressivo accumulo di deposito di Sn-Co, come detto sopra, mentre si incominciano a manifestare altri picchi con intensità appena rilevabili e per i quali si è cercato di individuare delle possibili fasi. Nel deposito fabbricato dopo 60 minuti di deposizione, i due nuovi picchi non sono correlabili ad una singola fase cristallina e per tentare un loro riconoscimento si è cercato di

incrociare le analisi del campione con quelle effettuate sull'altro deposito, quello ottenuto dopo 90 minuti di deposizione.

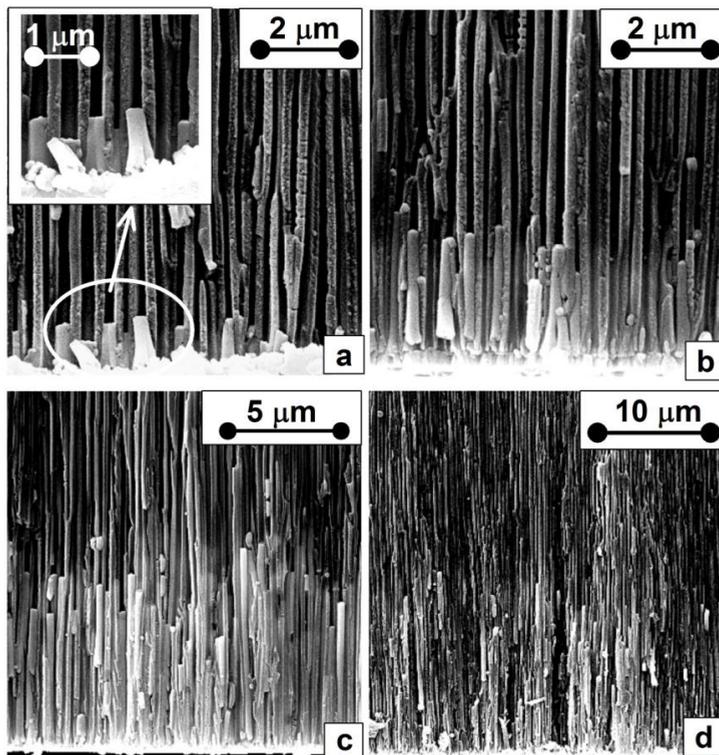


**Figura 6.5** Diffratogrammi acquisiti sui diversi campioni di Sn-Co accresciuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33.

Le conclusioni a cui si è giunti sono:

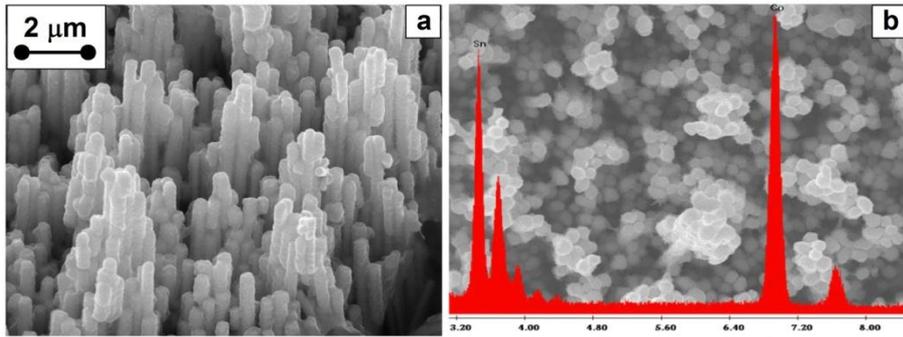
- I picchi attribuibili al deposito in accrescimento hanno intensità modeste e, di contro, risultano piuttosto ampi. Per la loro natura, quindi, non identificano fasi cristalline in senso stretto;
- La determinazione delle fasi cristalline è piuttosto difficoltosa perché nessuna delle fasi possibili si sovrappone ad almeno tre tra i picchi che si sono individuati;
- Le fasi identificate, compatibili con la composizione media delle leghe e con il diagramma di fase per il sistema binario Sn-Co, sono indicate con i numeri 2 ( $CoSn_2$  ICDD-card # 65-2697), 3 (Sn ICDD-card # 04-0673) e 4 ( $CoSn$  ICDD-card # 65-3477);
- Le fasi così individuate sono state utilizzate per determinare la dimensione dei cristalliti, mediante l'equazione di Scherrer. La massima dimensione determinata è pari a 5 nm.
- In definitiva, si può affermare che, nell'intervallo temporale considerato, i depositi si accrescono con una struttura amorfa, in cui è possibile riconoscere i primi grani in accrescimento delle fasi cristalline indicate.

L'analisi morfologica dei campioni (Figura 6.6) dimostra come le leghe si vadano accumulando all'interno dei canali della membrana di allumina, producendo fili nanometrici che riproducono la morfologia dei pori di AAM, aventi altezze crescenti con il tempo di deposizione. Osservando con attenzione il deposito ci si rende conto del fatto che queste altezze risultano non omogeneamente distribuite (vedi Figura 6.8).



**Figura 6.6** Sezione dei NWs di Sn-Co in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33 dopo 10 (a), 30 (b), 60 (c) e 90 (d) minuti di deposizione. In (a) sono riportati in dettaglio i NWs ad un ingrandimento maggiore.

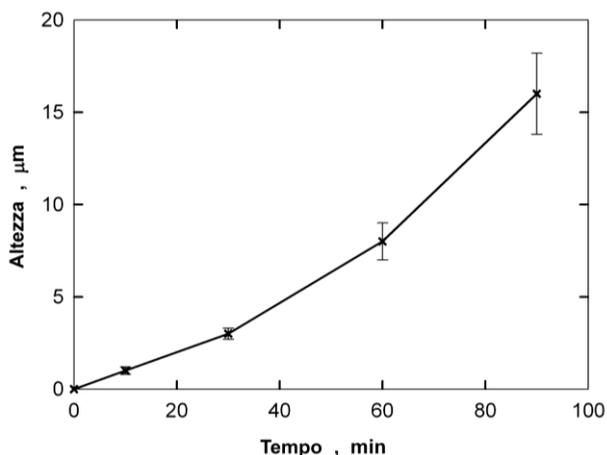
Dopo dissoluzione della membrana di allumina si riesce ad esporre il deposito all'ambiente esterno (Figura 6.7). Le immagini mostrano come il deposito risulti ben distribuito sulla superficie del collettore di corrente in oro sputterato e che i NWs sono pari al numero di pori presenti in AAM, quindi il deposito ha una densità superficiale di circa  $10^{13}$  NW  $m^{-2}$ .



**Figura 6.7** Immagini SEM di NWs di Sn-Co con  $x_{Co}$  0.33, dopo 90 minuti di deposizione e dissoluzione di AAM. Viste laterale (a) e in pianta (b) con lo spettro EDS.

In Figura 6.7b, inoltre, è riportato lo spettro EDS del campione dopo dissoluzione dello stampo di allumina. Si noti che è chiaramente visibile la presenza dei due metalli co-deposti, Sn e Co. In particolare, la composizione media stimata con questo metodo ha dato un contenuto di Sn pari al 56 % in atomi, cioè circa il 72 wt %.

Per quanto riguarda la distribuzione delle altezze dei NWs, invece, come già accennato in precedenza, si sono valutate le distribuzioni delle altezze e il valore medio dei depositi ottenuti con il procedere del tempo di deposizione. Un grafico riassuntivo della situazione registrata è riportata in Figura 6.8 dove è possibile vedere come fino ad un tempo di circa 30 minuti si hanno altezze piuttosto omogenee, mentre a tempi maggiori la distribuzione aumenta. Dal grafico, inoltre, è possibile determinare la velocità media di crescita del deposito che passa da un valore di circa  $0.1 \mu\text{m min}^{-1}$  per i primi 30 minuti, fino a circa  $0.27 \mu\text{m min}^{-1}$  per tempi maggiori. Dopo 90 minuti di deposizione, inoltre, si raggiunge un'altezza media dei NWs pari a  $16 \mu\text{m}$ .

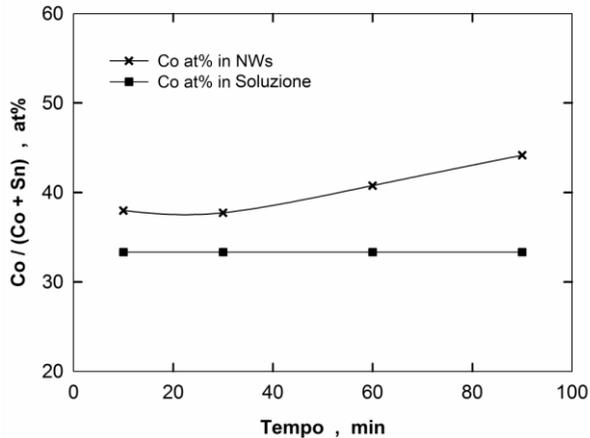


**Figura 6.8 Altezza media dei NWs di Sn-Co da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33 in funzione del tempo di deposizione.**

La non uniforme distribuzione delle altezze dei NWs può essere attribuita allo sviluppo di gas all'interno dei canali, in particolare di  $H_2$ . Si consideri, infatti, che il cobalto è una specie a bassa sovratensione per la riduzione di  $H^+$  ed è immaginabile che le bolle di gas possano rallentare il processo di crescita del deposito in modo più o meno marcato, anche in pori adiacenti, per motivi che possono dipendere dalla morfologia del singolo poro. Il fatto che le altezze siano meno uniformi con il passare del tempo di deposizione, poi, può dipendere dalla variazione della composizione del deposito con il procedere del tempo. In particolare, come già anticipato, il contenuto di cobalto delle leghe tende ad aumentare (Figura 6.9) e ciò rende più probabile lo sviluppo di gas e, conseguentemente, il suo stazionamento in alcuni pori.

L'accumulo di Co nel deposito è un fenomeno inatteso se si fanno delle valutazioni sulle nobiltà relative di Sn e Co: ci si aspetterebbe una maggiore tendenza dello stagno alla deposizione perché è il metallo più nobile tra i due. In realtà occorre considerare l'effetto dell'agente chelante (lo ione gluconato) che deprime l'attività di Sn più di quanto riesca a fare con il cobalto. Inoltre, si consideri che il deposito si accresce su un supporto che è costituito da lega Sn-Co e non su un metallo puro. Questi fatti portano a concludere che la sovratensione di deposizione di Co su lega risulta inferiore rispetto a quella di Sn. Ciò giustifica il fatto che il

deposito, fin dai primi minuti di deposizione, manifesta un contenuto di cobalto superiore a quello presente nella soluzione appena preparata e anche l'accumulo di cobalto nel deposito con il procedere del tempo di deposizione. Conclusioni analoghe sono riportate nel lavoro di Abd El Rehim [7].



**Figura 6.9** Frazione atomica di Co nei NWs di Sn-Co da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33 in funzione del tempo di deposizione.

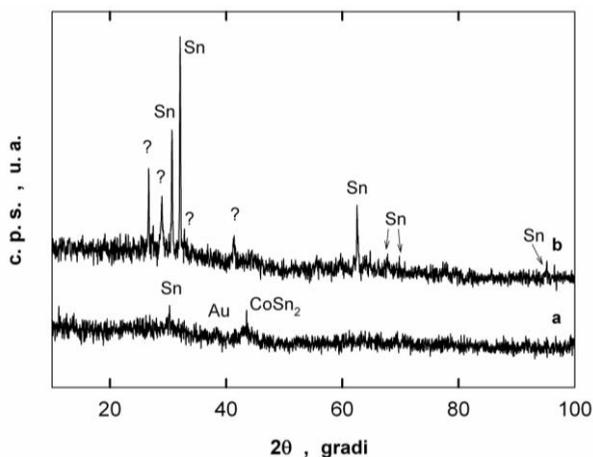
Vale la pena sottolineare che questo deposito ha costituito la base per la realizzazione di un anodo per una batteria Li-ione, perché è amorfo e ha un contenuto di stagno piuttosto elevato. Il deposito, infatti, deriva da soluzioni diluite in cobalto. Come già detto, lo stagno, nelle LIB, è il materiale che reagisce con il litio formando leghe binarie di formula generica  $Li_xSn$  ( $0 < x \leq 4.4$ ) immagazzinando energia disponibile per l'alimentazione di utenze esterne quali i dispositivi elettronici, mentre il cobalto mitiga le deformazioni a cui lo stagno è soggetto quando reagisce con il litio.

Al fine di una migliore gestione del processo di crescita dei NWs può essere interessante tenere sotto controllo la distribuzione delle altezze dei fili nanometrici. Da quanto detto in precedenza è chiaro che una strada potrebbe essere quella di diminuire il contenuto relativo di cobalto in soluzione, limitando lo sviluppo di idrogeno gassoso, che produrrebbe anche un secondo vantaggio: aumentare il tenore di stagno nel deposito. Questa via è stata seguita con successo e i risultati saranno riportati nel paragrafo 6.3.5.

### 6.3.2 Effetto del gluconato sulla struttura cristallina del deposito

Nel corso dello studio sistematico finalizzato all'identificazione di depositi idonei a soddisfare le necessità di un anodo per LIB a base di Sn, si è voluto valutare il reale contributo dato dal gluconato di sodio. Per fare ciò, si sono confrontate le strutture cristalline di due depositi ottenuti in membrana partendo da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33, che differivano per la presenza (Figura 6.10a) o meno (Figura 6.10b) del chelante gluconato.

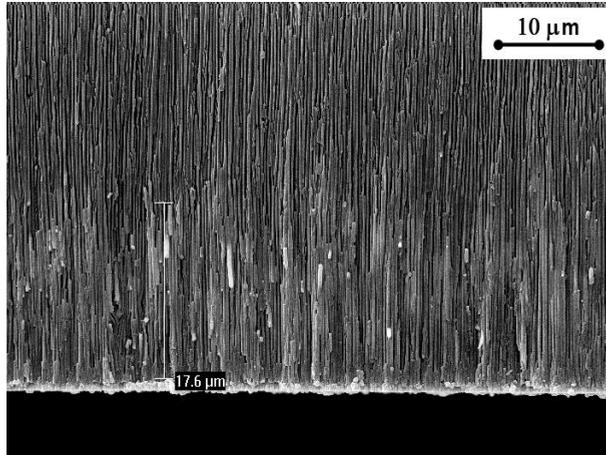
È evidente che le differenze sono notevoli dal punto di vista cristallografico e quello che era un deposito amorfo, diventa adesso un deposito che presenta una fase cristallina attribuibile allo stagno. Nel diffrattogramma sono stati indicati picchi appartenenti ad almeno una fase cristallina non riconoscibile. Anche altri autori hanno evidenziato la presenza di fasi cristalline non riconosciute nel database dell'ICDD e non si esclude la possibilità che le fasi qui presenti possano essere compatibili con quanto indicato in [11].



**Figura 6.10** Confronto tra le strutture cristalline dei NWs da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33 con (a) e senza (b) gluconato di sodio.

Un'ulteriore considerazione riguarda la composizione del deposito. Come visto in Figura 6.9, la frazione atomica di cobalto nel deposito di Figura 6.10a è pari a 40.8 at%, mentre nel deposito più cristallino è 28.9 at%. Cioè, in assenza di gluconato in soluzione, il contenuto di stagno nella lega risulta incrementato. Alla luce di quanto osservato, si ha una riprova del fatto che il gluconato agisce in modo

preferenziale sull'attività dello stagno deprimendola. Al punto che, in assenza dell'agente chelante, si assiste alla formazione di un deposito più ricco in Sn che è pure più cristallino.



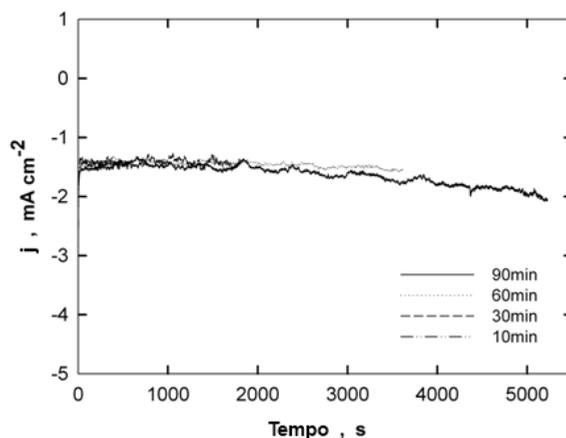
**Figura 6.11** Sezione dei NWs di Sn-Co ottenuti da soluzioni con  $x_{Co}$  0.33 senza gluconato, con indicazione dell'altezza media del deposito.

Anche l'analisi morfologica del deposito ha confermato l'azione deprimente dello ione gluconato sull'attività dello stagno. La Figura 6.11, infatti, dimostra come l'accrescimento dei NWs risulta più veloce, raggiungendo un'altezza media di 17.6 μm in un'ora contro un valore di circa 8 μm ottenuto in presenza di gluconato.

### **6.3.3 Elettrodeposizione di Sn-Co da soluzioni con $x_{Co}$ 0.50**

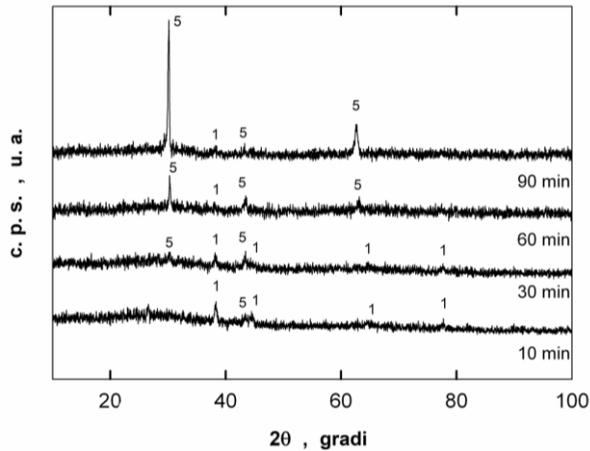
Come già detto, i depositi sono stati ottenuti al variare del contenuto di cobalto in soluzione. In particolare in questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti per  $CoSO_4$  0.01 M, cioè con una frazione molare di cobalto pari a 0.50.

In analogia a quanto fatto nel paragrafo precedente si riportano le curve relative alle cinetiche di accrescimento dei materiali ottenuti al variare del tempo di deposizione (Figura 6.12). Anche in questo caso la d.d.c. si mantiene costante per un tempo di circa 60 minuti, ad un valore di circa  $-1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , per poi, tendere a valori maggiori.

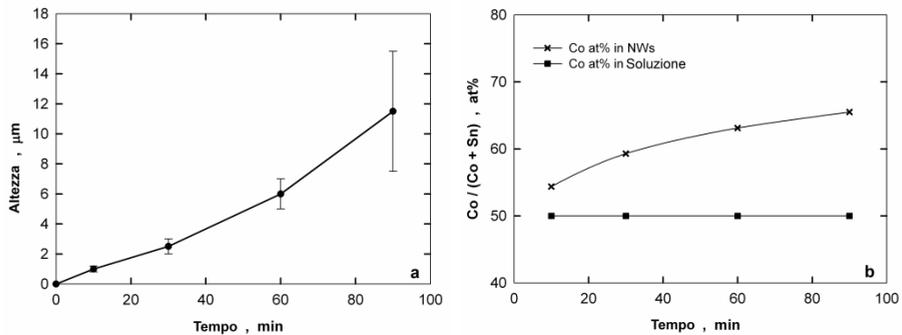


**Figura 6.12** Cinetica di accrescimento di Sn-Co in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.50.

Sono stati acquisiti i diffrattogrammi dei depositi ottenuti al variare del tempo di deposizione e, come in precedenza, sono stati tracciati insieme in Figura 6.13 per valutare la modifica della struttura cristallina con il procedere del tempo di deposizione. Anche in questo caso valgono delle considerazioni già riportate in 6.3.1 per l'attenuarsi dell'intensità dei picchi di diffrazione attribuiti all'oro deposto tramite sputtering in funzione del tempo di elettrodeposizione. Contemporaneamente compaiono pochi picchi probabilmente dovuti a  $Co_3Sn_2$  (ICDD card # 27-1124), indicati con 5 in figura. Anche in questo caso la fase cristallografica possibile è compatibile con il diagramma di fase del sistema Sn-Co e con la composizione determinata. Mediante la formula di Scherrer sono state valutate le dimensioni dei grani cristallini e sono stati trovati valori compresi tra 1 e 8 nm, per deposizioni condotte tra i 10 e i 60 minuti. Le conclusioni effettuate in 6.3.1, quindi, sono valide anche in questo caso e possiamo affermare che il deposito è costituito da una miscela solida di lega amorfa Sn-Co in cui sono dispersi grani nano-cristallini di  $Co_3Sn_2$ .



**Figura 6.13** Diffratogrammi acquisiti sui diversi campioni di Sn-Co accresciuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.50.



**Figura 6.14** Altezza media (a) e frazione atomica di Co (b) dei NWs di Sn-Co da soluzioni con  $x_{Co}$  0.50 in funzione del tempo di deposizione.

Dal punto di vista morfologico, i NWs si presentano identici a quelli riportati in precedenza, perché la loro natura dipende dallo stampo adoperato, di conseguenza non vengono riportate ulteriori immagini delle sezioni dei depositi, mentre riteniamo interessanti i grafici che riportano le altezze dei depositi con il variare del tempo di deposizione (Figura 6.14a) e la situazione relativa alla composizione del deposito ottenuto da una soluzione con  $x_{Co}$  pari a 0.50 (Figura 6.14b). Anche per questo deposito risultano valide le considerazioni fatte in precedenza sulla correlazione tra il tempo di deposizione, il contenuto di cobalto e le differenze tra le altezze dei NWs fabbricati.

### 6.3.4 Elettrodeposizione di Sn-Co da soluzioni con $x_{Co}$ 0.67

Per completare lo studio dei diversi campioni di Sn-Co al variare della composizione della soluzione elettrolitica, si sono studiati i depositi ottenuti da soluzioni con un contenuto di  $CoSO_4$  pari a 0.02 M.

In Figura 6.15 è riportata la curva d.d.c. vs. tempo registrata per i diversi depositi. Diversamente da quanto registrato in precedenza, la curva non risulta costante nella prima ora, ma parte da un valore di circa  $-2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  e tende rapidamente a portarsi verso i  $-4 \text{ mA cm}^{-2}$  in 90 minuti. Ciò è sicuramente connesso con la maggiore conducibilità della soluzione ma anche con quella dei NWs in accrescimento, che sono adesso più ricchi in cobalto e, quindi, come già detto, più conduttivi.

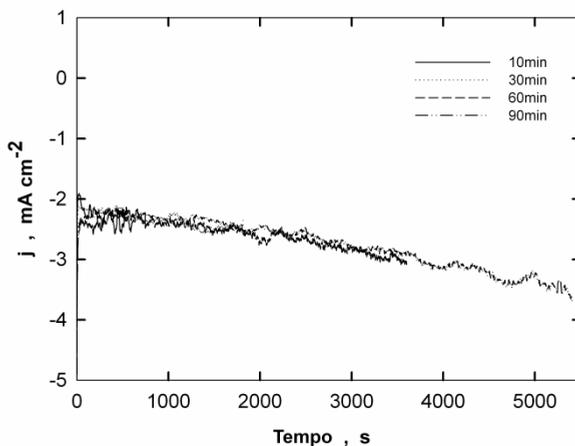


Figura 6.15 Cinetica di accrescimento di Sn-Co in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.67.

Come notazione curiosa si riporta l'osservazione che esiste una dipendenza lineare tra il contenuto di cobalto in soluzione e la densità di corrente che circola nel sistema all'avvio della deposizione ( $j_{t_0}$ ), almeno limitatamente ai campioni in esame. Per rendere più visibile quanto osservato si diagramma in Figura 6.16 la dipendenza di  $j_{t_0}$  dalla concentrazione di  $Co^{2+}$  in soluzione.

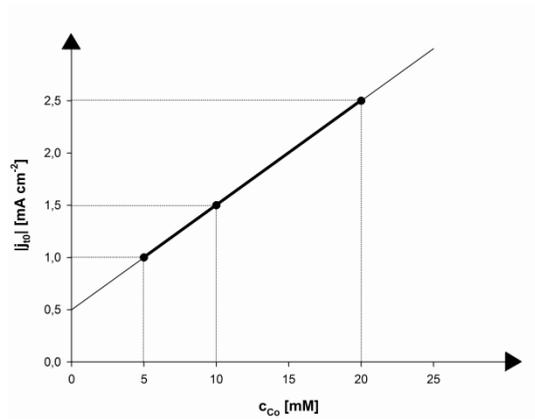


Figura 6.16 Correlazione tra la d.d.c. a  $t_0$  e la concentrazione di  $Co^{2+}$  in soluzione.

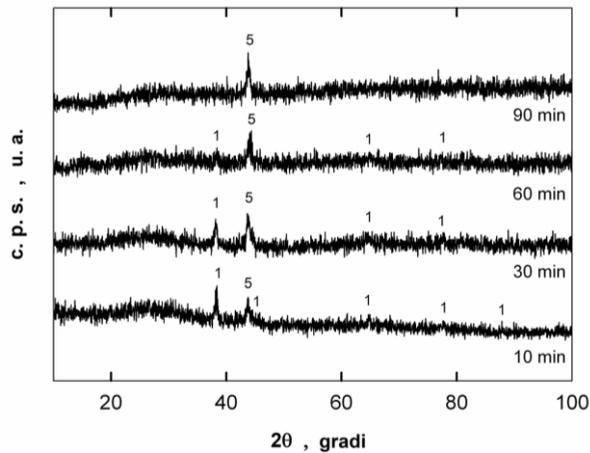


Figura 6.17 Diffratogrammi acquisiti sui diversi campioni di Sn-Co accresciuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.67.

Dopo le deposizioni sono state valutate le strutture dei campioni ottenuti mediante diffrazione ai raggi X. I risultati sono riportati in Figura 6.17, con le consuete considerazioni fatte in precedenza sulla disposizione dei grafici, ma anche sui picchi di diffrazione di oro. Dall'analisi dei risultati risulta chiaro che la lettura della fase cristallina che si manifesta è impossibile per l'assenza di ogni replica, comunque, in analogia a quanto trovato in precedenza diamo come fase più probabile la  $Co_3Sn_2$  già ipotizzata nei campioni fabbricati da soluzioni con  $x_{Co}$  0.50,

anche se, in questo caso si avrebbe un orientamento preferenziale di crescita in corrispondenza a  $2\theta$  44.03°.

Analogamente ai depositi precedentemente descritti sono state determinate le altezze medie dei NWs di Sn-Co e le loro composizioni al variare del tempo di deposizione. I risultati sono riportati in Figura 6.18.

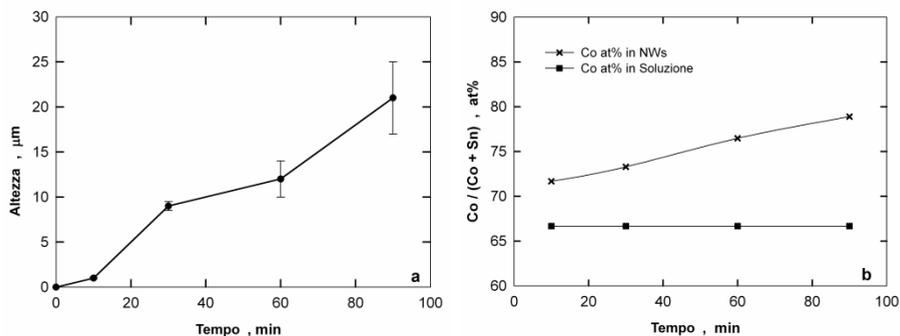


Figura 6.18 Altezza media (a) e frazione atomica di Co (b) dei NWs di Sn-Co da soluzioni con  $x_{\text{Co}}$  0.67 in funzione del tempo di deposizione.

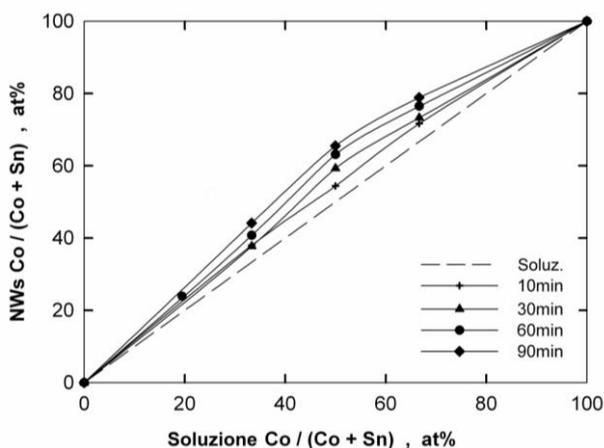


Figura 6.19 Composizione dei NWs di Sn-Co in funzione della composizione delle soluzioni adoperate e del tempo di deposizione.

In tutti i casi in cui si è adoperato il gluconato come ione complessante si è avuto un deposito più ricco in cobalto della soluzione di partenza. La composizione dei depositi ottenuti nel corso di queste prove sono, quindi, funzione della composizione della soluzione elettrolitica impiegata, ma anche del tempo di

deposizione. Esiste una correlazione grafica che individua la composizione del deposito in funzione delle due variabili (Figura 6.19) e, come vedremo nel prossimo paragrafo, è in grado di prevedere con buona approssimazione anche la composizione di un altro deposito ottenuto.

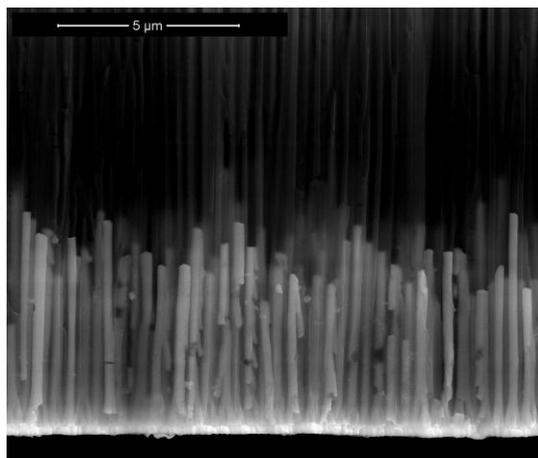
### **6.3.5 Arricchimento del contenuto di stagno nei depositi**

Con l'obiettivo di ottenere un materiale nanostrutturato a base di Sn per un impiego come anodo per LIB, si è cercato di incrementare il contenuto di stagno nella lega mantenendone la struttura amorfa. Con la stessa soluzione, inoltre, si è cercato di limitare la disuniformità delle altezze dei nanowires di lega. Come già accennato in 6.3.1 si è pensato di aumentare il rapporto Sn/Co in soluzione. Si è anche limitato il tempo di deposizione ad un'ora, per ridurre la formazione di possibili fasi cristalline più evidenti, in accordo a quanto riportato finora.

La soluzione adoperata per fabbricare quest'ultimo deposito è composta, quindi, da  $\text{SnSO}_4$  0.02 M,  $\text{CoSO}_4$  0.005 M,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.2 M e  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$  0.2 M. Anche in questo caso il pH della soluzione è stato imposto a 4.6, la temperatura a 60 °C e, in sistema non agitato, si è proceduto con una deposizione potenziostatica a -1.0 V/SCE. In analogia a quanto fatto in precedenza, quindi, la frazione atomica di Co in soluzione è 0.20 e si è ottenuto un deposito con una composizione pari al 27.8 at% di cobalto, valore, ancora una volta, superiore alla composizione di cobalto della soluzione preparata. Il punto rappresentativo della composizione del deposito si posiziona nel grafico di Figura 6.19, come già anticipato.

Dal punto di vista cristallografico i depositi non hanno manifestato grosse variazioni rispetto a quanto riportato in precedenza. Si è prodotto, quindi, un deposito praticamente amorfo, contenente leghe Sn-Co con un contenuto in Sn pari a circa l'84 wt%.

Le altezze dei depositi risultavano modificate: come ci si aspettava sono risultate meglio distribuite, anche se mediamente i NWs sono più corti, con un'altezza massima di quasi 7  $\mu\text{m}$  (Figura 6.20). Nell'immagine si noti che i NWs risultano connessi tra di loro da uno strato di oro deposto per sputtering sulla membrana, avente uno spessore limitato a circa 200 nm.

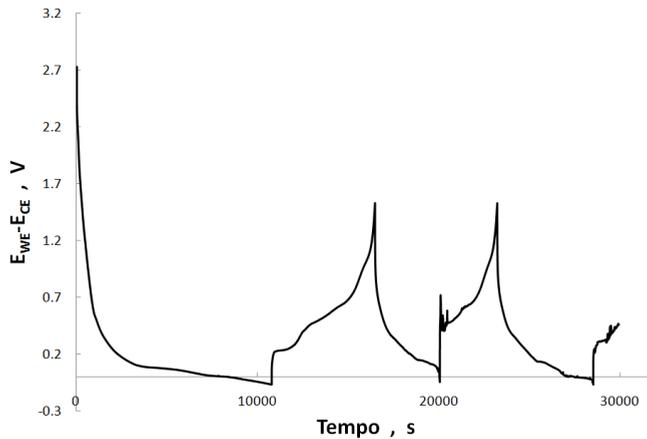


**Figura 6.20** Morfologia del deposito di Sn-Co in AAM da soluzione con  $x_{Co}$  0.20.

A questo punto, previa dissoluzione della membrana di allumina, si è proceduto con il test elettrochimico del deposito per valutarne le proprietà.

Al fine di effettuare la caratterizzazione del deposito si è avviata una collaborazione con il gruppo di lavoro della prof.ssa M. Mastragostino del Laboratorio di Elettrochimica dei Materiali, Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche dell'Università di Bologna che da anni conduce indagini nel settore delle batterie agli ioni litio.

In una cella a tre elettrodi, con un counter e un reference in Li metallico, è stato montato il nostro elettrodo e ne sono state valutate le curve caratteristiche in condizioni amperostatiche, tra le tensioni di cut-off di 1.5 e 0.02 V/Li. Le caratteristiche determinate sono mostrate in Figura 6.21. Innanzitutto il contributo di irreversibile (la corrente spesa durante il processo di carica e non recuperata in scarica) è piuttosto elevata, mentre l'instabilità del segnale registrato e la rapida diminuzione della capacità con i primi cicli di carica-scarica sono i chiari sintomi di sofferenza del materiale durante i cicli.



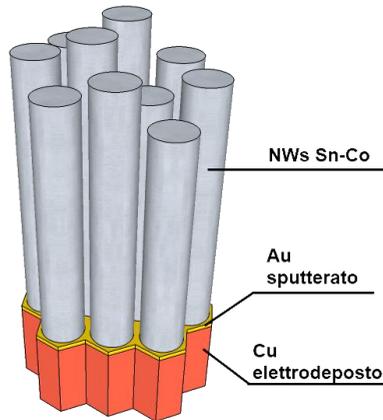
**Figura 6.21** Caratteristiche tensione vs. tempo per i NWs ottenuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20.

### **6.3.6 Ottimizzazione del deposito in AAM per migliorare le prestazioni dell'elettrodo per LIB**

Il materiale ha, quindi, richiesto alcuni affinamenti per migliorarne le prestazioni. Un primo approccio è stato rivolto alla ricerca di una migliore adesione tra i NWs e il collettore di corrente. A tal fine, quindi, si è proceduto con la diminuzione del contenuto di Au depositato per sputtering: si è deposita la quantità minima di oro (fino ad uno spessore di pochi nanometri) sufficiente per garantire la conduzione elettrica sulla faccia della membrana e limitando la copertura dei pori. In questo modo, con un elettrodo appositamente realizzato è stato possibile accrescere un film continuo in rame di circa 15  $\mu\text{m}$  di spessore all'esterno della membrana, sulla faccia conduttiva di questa. La fabbricazione di questo film è stata realizzata mediante elettrodeposizione galvanostatica a 20  $\text{mA cm}^{-2}$  e temperatura ambiente, per un tempo di 1 h. La soluzione adoperata contiene  $\text{CuSO}_4$  0.2 M,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.1 M, il suo pH è stato mantenuto a 3.0.

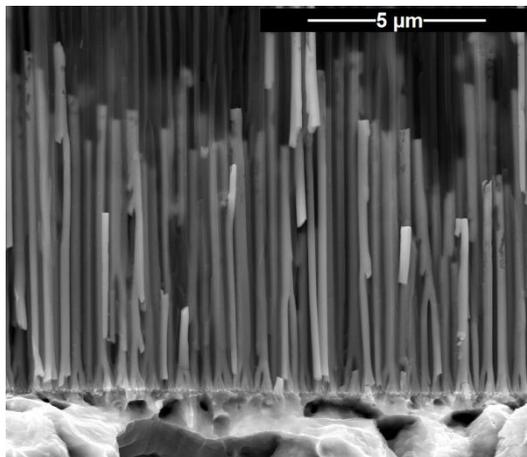
Su questo film, successivamente, si sono accresciuti i NWs di lega Sn-Co all'interno della AAM. La successione di fasi è schematicamente rappresentabile con la stessa immagine già riportata in Figura 3.5, con l'accortezza di considerare l'inserimento di una fase di accrescimento elettrochimico di Cu precedente alla

fabbricazione dei NWs. Viene qui riproposto, uno schema del materiale composto che si realizza dopo dissoluzione dello stampo.



**Figura 6.22** Schema dell'assemblaggio Cu/Au/NWs Co-Sn fabbricato in AAM, dopo dissoluzione dello stampo.

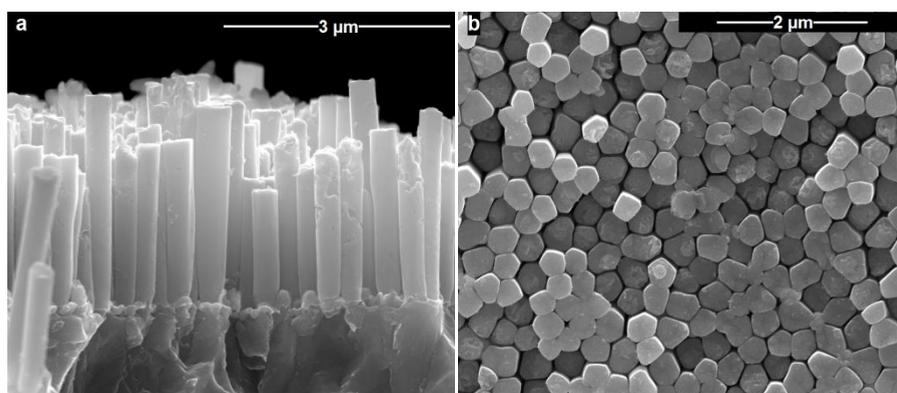
Il materiale composto così realizzato garantisce l'intimo contatto tra il collettore di corrente in Cu e Au e il materiale attivo in Sn-Co, realizzato secondo il metodo descritto in 6.3.5. Quello ottenuto è un elettrodo per LIB con elementi nanostrutturati e collettore di corrente incorporato.



**Figura 6.23** Sezione del materiale composto Cu/Au/NWs Sn-Co in AAM.

Dopo il processo elettrochimico di fabbricazione del collettore di corrente e della lega Sn-Co, il materiale si presenta come in Figura 6.23. Si noti che l'altezza massima dei NWs oscilla tra 8 e 9  $\mu\text{m}$  e un contenuto in Sn prossimo a 88 wt%.

La Figura 6.24 riporta le immagini SEM del campione preparato, dopo dissoluzione dello stampo in allumina con una soluzione 2 M di NaOH. È possibile vedere quale sia lo stato del deposito prima del test elettrochimico. Si noti che l'altezza del deposito si riduce a circa 3  $\mu\text{m}$ . La differenza nelle altezze dei NWs è da attribuire ad un processo di corrosione che si è solitamente prodotto sulla lega durante il processo di dissoluzione della AAM, sia in soluzione di soda sia in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



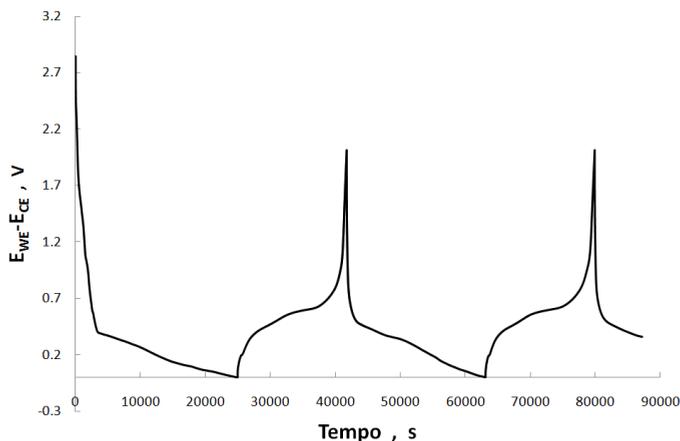
**Figura 6.24** Viste laterale (a) e superiore (b) dei NWs di Sn-Co fabbricati sul collettore di Cu, dopo dissoluzione della AAM.

Come si vede in figura, comunque, il processo corrosivo ha l'effetto di ridurre le altezze dei NWs e ciò produce effetti sulla composizione del deposito, essendo questa variabile con il tempo di deposizione e, quindi, con l'altezza dei NWs. Per questo motivo massa e composizione dei campioni sottoposti a caratterizzazione elettrochimica sono state determinate nuovamente dopo la dissoluzione dello stampo di allumina.

Successivamente sono state prese delle precauzioni per ridurre la perdita di materiale attivo, con l'aggiunta di additivi durante la dissoluzione o con l'impiego di AAM fabbricate in laboratorio. Dalle osservazioni effettuate sulle caratterizzazioni elettrochimiche è derivato il metodo che meglio ha risposto anche all'esigenza di

ridurre la corrosione della lega Sn-Co e ha reso più efficiente il processo di fabbricazione dell'elettrodo.

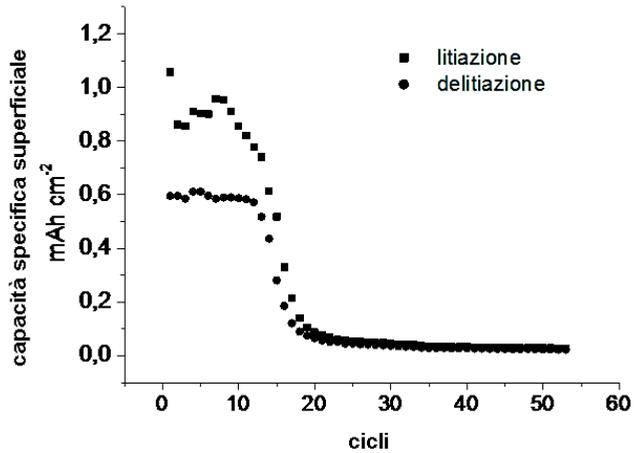
L'elettrodo così preparato è stato caratterizzato elettrochimicamente a corrente costante ad una C-rate di C/10 e l'andamento della tensione in funzione del tempo per i primi cicli è riportato in Figura 6.25.



**Figura 6.25** Caratteristiche tensione vs. tempo per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20.

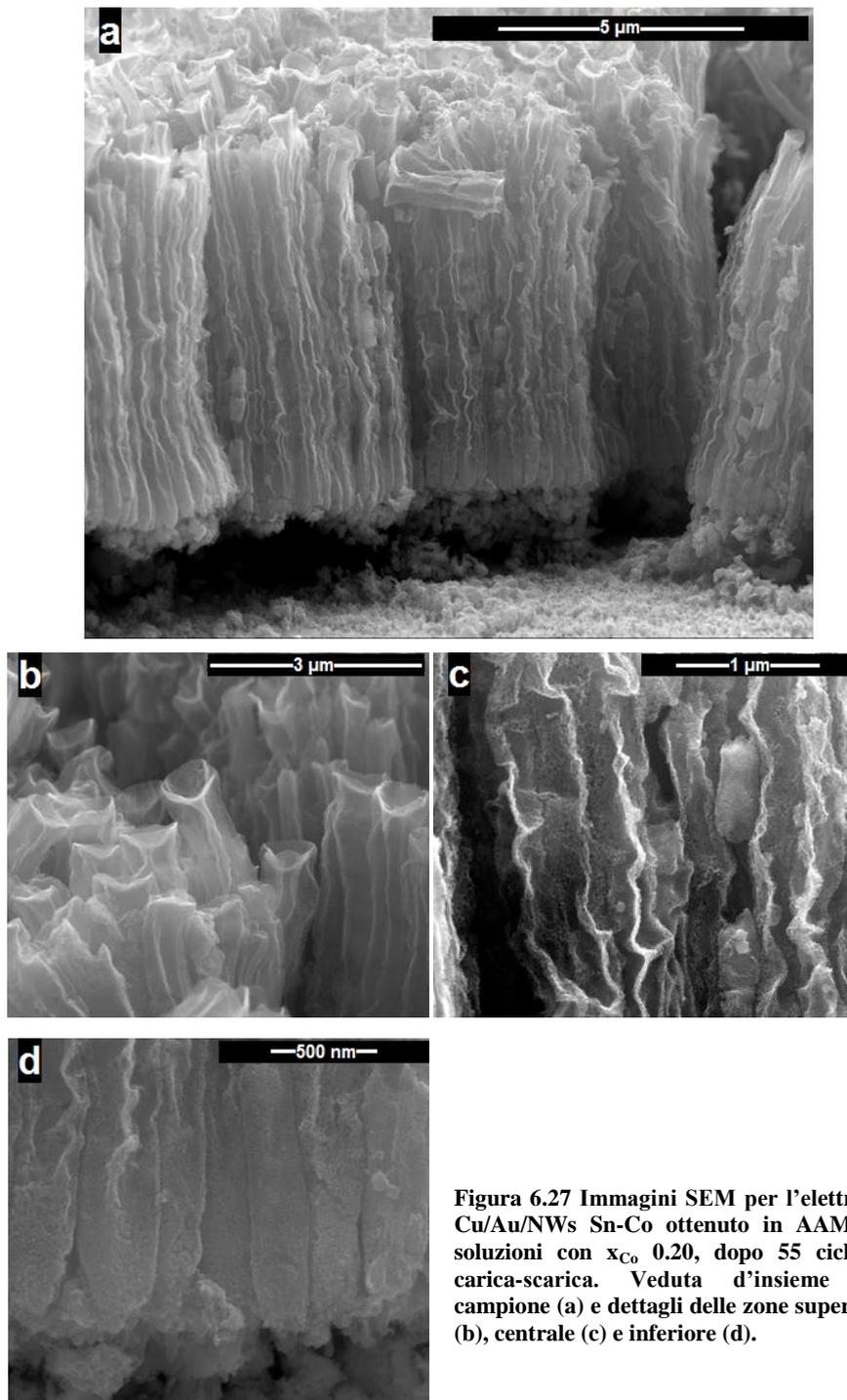
Diversamente da quanto visto in Figura 6.21, il comportamento del materiale è adesso più regolare mentre il contributo di irreversibile risulta piuttosto elevato, ciò è probabilmente legato alle caratteristiche proprie di Sn-Co.

Nei vari campioni testati, intorno al 12° ciclo si è assistito ad una brusca riduzione della capacità del materiale. In Figura 6.26 è riportato un tipico andamento della capacità specifica per unità di superficie in funzione del numero di cicli a cui il materiale è soggetto. Evidentemente il materiale non è riuscito a resistere ai processi di carica ripetuta. L'analisi morfologica dei campioni dopo i cicli di carica-scarica condotti ha permesso di concludere che l'esiguo spazio tra i singoli NWs non è adeguato a resistere agli sforzi meccanici che si generano per le notevoli deformazioni cui lo stagno è soggetto durante il processo di alligazione con il litio, producendo il distacco del materiale attivo dal collettore di corrente in rame/oro.



**Figura 6.26** Capacità vs. cicli per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuti in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20.

La Figura 6.27, infatti, mostra le immagini del campione di Figura 6.24, dopo cicli ripetuti. Nel caso specifico, il campione rappresentato ha subito 55 cicli di carica, anche se già dal 12° ha praticamente smesso di reagire con il litio. L'analisi delle immagini mostra come i NWs hanno subito un allungamento longitudinale e un processo di schiacciamento trasversale: i NWs cilindrici compatti originali sono adesso delle nanostrutture di tipo lamellare, con una consistenza apparente di tipo spugnoso.



**Figura 6.27** Immagini SEM per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuto in AAM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20, dopo 55 cicli di carica-scarica. Veduta d'insieme del campione (a) e dettagli delle zone superiore (b), centrale (c) e inferiore (d).

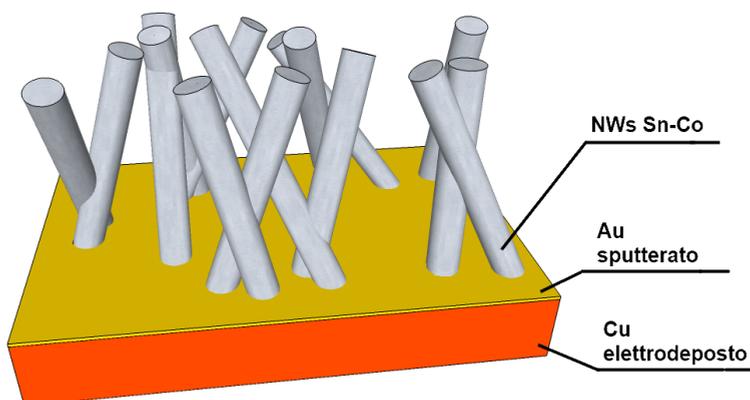
Sono riconoscibili solo porzioni modeste di materiale che ha conservato una morfologia simile a quella primitiva, in corrispondenza a

- porzioni di campione che, verosimilmente, hanno subito un danneggiamento meccanico perdendo il contatto elettrico in qualche fase del processo di alligazione con il litio (si veda il dettaglio di Figura 6.27c);
- zona di contatto NWs-collettore (Figura 6.27d) dove, verosimilmente si è avuta una minore alligazione con il litio a causa di un cattivo bagnamento del deposito con la soluzione elettrolitica. In questa zona, comunque, si procura anche una concentrazione degli sforzi di trazione dovuti alle deformazioni longitudinali e si assiste, quindi, al distacco del materiale attivo dal collettore di corrente (Figura 6.27a,d) a cui il deposito era vincolato in origine.

### **6.3.7 Deposizione in membrane di policarbonato**

I due problemi principali incontrati con la preparazione dell'elettrodo nanostrutturato in Sn-Co per le LIB, sono, come già detto, il danneggiamento del materiale durante le reazioni di litiazione e la corrosione del materiale durante la dissoluzione dello stampo di allumina. Il ricorso ad uno stampo in materiale organico (membrane di policarbonato Cyclopore™, Whatman) con diametro nominale dei pori di 200 nm, ha rappresentato la soluzione ideale per entrambi i problemi. La membrana di policarbonato, descritta al capitolo 3, infatti, ha una porosità inferiore a quella delle AAM e ciò comporta un numero minore di nanostrutture per unità di superficie dell'elettrodo, ovvero un maggiore spazio libero disponibile tra i singoli NWs. Inoltre, si può procedere alla dissoluzione di PCM in  $\text{CHCl}_3$  che è meno aggressivo della soda e dell'acido fosforico, nei confronti di Sn-Co.

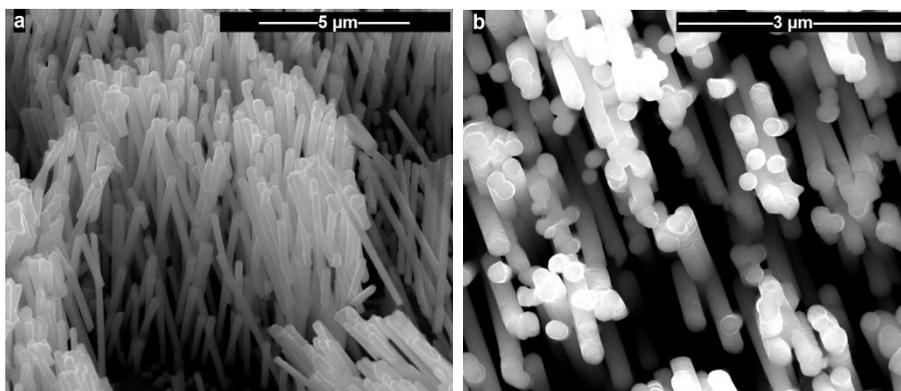
L'esperienza maturata con la fabbricazione dei NWs in AAM è stata applicata nella realizzazione di elettrodi compositi nanostrutturati Cu/Au/NWs Sn-Co, sfruttando membrane con un diametro nominale dei pori di 200 nm. Si è giunti, così, in modo rapido all'ottenimento di un materiale composito di cui si riporta uno schema rappresentativo in Figura 6.28.



**Figura 6.28** Schema del materiale composito Cu/Au/NWs Co-Sn fabbricato in PCM.

Sono state adoperate le stesse condizioni operative già utilizzate per la fabbricazione dell'elettrodo nanostrutturato composito in AAM.

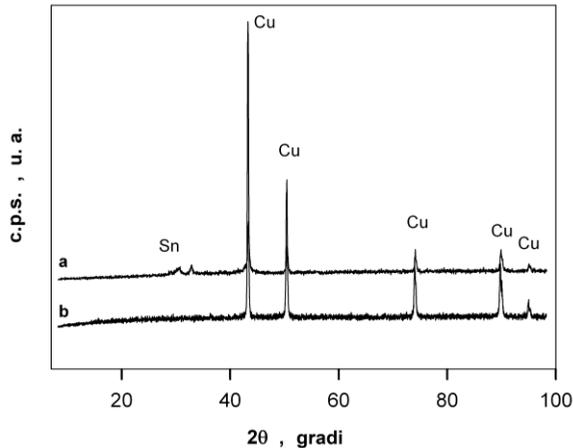
In Figura 6.29 sono riportate le immagini SEM acquisite su un campione di Sn-Co. Il deposito presenta un'altezza stimata intorno ai 15  $\mu\text{m}$ . La minore densità di pori, caratteristica della PCM, agevola un accrescimento longitudinale del deposito. Inoltre, come già anticipato, non si sono verificati fenomeni corrosivi apprezzabili sul materiale, a seguito del processo di dissoluzione dello stampo.



**Figura 6.29** Viste laterale (a) e superiore (b) dei NWs di Sn-Co fabbricati sul collettore di Cu, dopo dissoluzione della PCM.

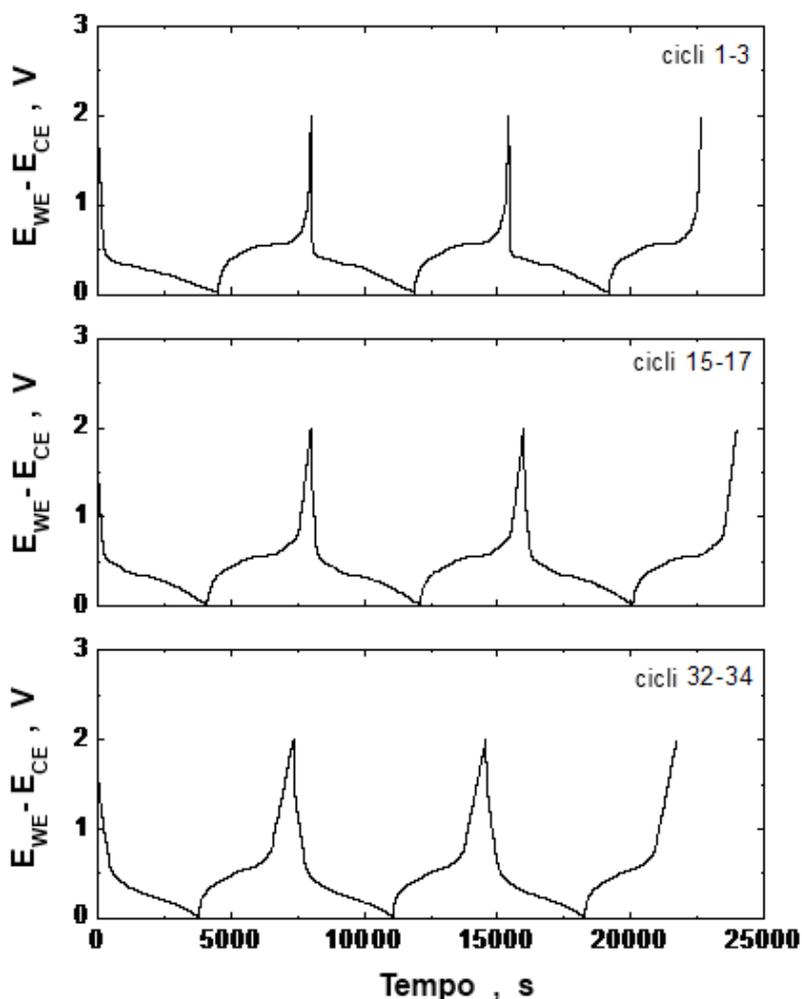
Il materiale composito così realizzato continua ad essere amorfo, come si può vedere dal diffrattogramma di Figura 6.30.

Nell'immagine è stato riportato anche il diffrattogramma acquisito sul solo collettore di corrente in rame/oro fabbricato su una superficie della membrana. Lo spettro del collettore è tipico del rame (ICDD card # 04-0836). Come si vede il pattern è quello caratteristico di un composto cristallino ben formato. Dopo la deposizione della lega compaiono due picchi ampi e di modesta intensità (Figura 6.30a).



**Figura 6.30** Spettro XRD tipico per i NWs di Sn-Co ottenuti sia in AAM sia in PCM, dopo dissoluzione del template (a). Per confronto è riportato lo spettro ottenuto dal solo collettore di corrente in Cu/Au.

Come già in 6.3.1, 6.3.3 e 6.3.4, il riconoscimento delle fasi cristalline formatesi è piuttosto difficoltoso per l'assenza di repliche. In considerazione della posizione dei due picchi ad angoli  $2\theta$   $30.64^\circ$  e  $32.92^\circ$ , è possibile ipotizzare che il primo dei due appartenga allo Sn, mentre il secondo non è compatibile con alcuna fase presente nel database dell'ICDD. Non si esclude che, anche in questo deposito, sia presente una fase del sistema binario Sn-Co non descritta, come riportato da altri autori [11].



**Figura 6.31** Caratteristiche tensione vs. tempo di alcuni cicli caratteristici per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuti in PCM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20.

L'elettrodo ottenuto è stato caratterizzato elettrochimicamente. Le sue prestazioni sono state valutate ad una temperatura di 30 °C e ad una C-rate di 1C, ben superiore a quanto fatto per i campioni descritti in 6.3.6. Le tensioni di cut-off superiore ed inferiore sono state impostate a 2.0 e 0.02 V/Li rispettivamente.

I profili tensione vs. tempo di alcuni cicli rappresentativi sono diagrammati in Figura 6.31. Si noti l'estrema stabilità dei cicli.

In Figura 6.32 è riportato il grafico rappresentativo della capacità specifica riferita alla massa effettiva di Sn (1.1 mg per un elettrodo con una superficie di 0.61 cm<sup>2</sup>). Come si vede in questa figura, lo stagno presente sul campione manifesta una capacità costante e prossima a quella teorica per il materiale e vale la pena ricordare che questa è quasi tripla rispetto a quella determinabile in un anodo realizzato in materiali carboniosi (circa 370 mAh g<sup>-1</sup>). L'elevato valore di capacità specifica conferma che il materiale presente realizza un completo alligaggio, con la formazione di una lega binaria Li<sub>4,4</sub>Sn durante la fase di carica. Nella stessa figura è riportata anche l'efficienza del processo di carica e scarica e si vede come questa sia prossima ad un valore unitario, a meno del primo ciclo.

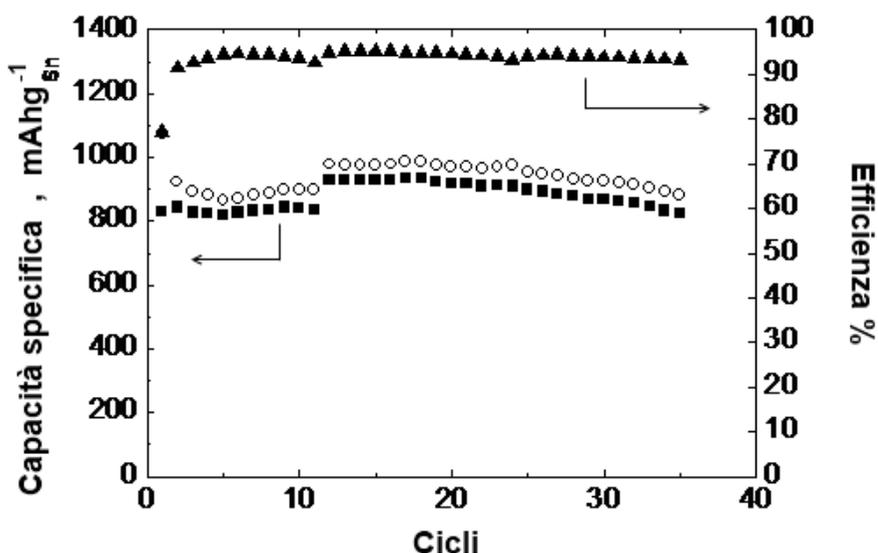
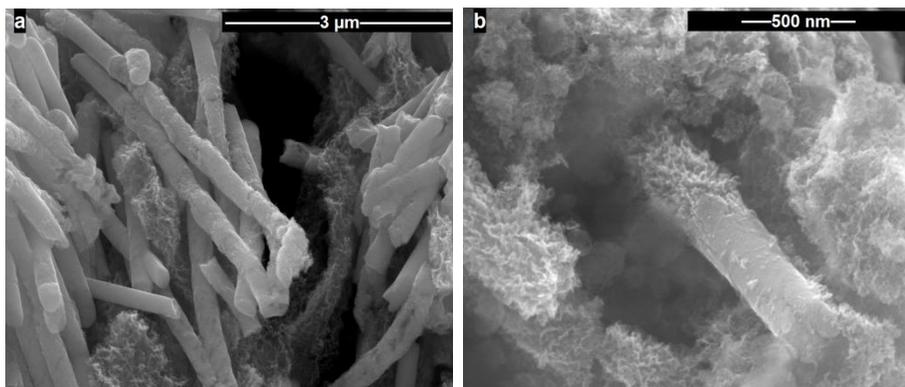


Figura 6.32 Capacità ed efficienza vs. cicli per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuti in PCM da soluzioni con x<sub>Co</sub> 0.20.

Dopo la valutazione delle prestazioni elettrochimiche, il deposito è stato caratterizzato morfologicamente e strutturalmente per verificare quale fosse lo stato del materiale dopo 35 cicli ripetuti e profondi di carica-scarica.



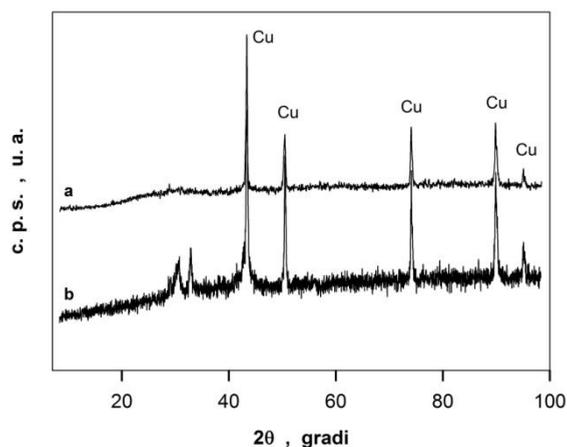
**Figura 6.33** Immagini SEM per l'elettrodo Cu/Au/NWs Sn-Co ottenuto in PCM da soluzioni con  $x_{Co}$  0.20, dopo 35 cicli di carica-scarica. Porzione del campione con NWs riconoscibili (a). Dettaglio di NW in fase di incipiente deformazione (b).

In questo caso il materiale si presenta con NWs ancora riconoscibili (Figura 6.33a), anche se alcune strutture incominciano a manifestare sintomi di danneggiamento, presentando l'aspetto spugnoso già visto in Figura 6.27. Il dettaglio di Figura 6.33b mostra inequivocabilmente quale sia il processo meccanico a cui è soggetto il materiale durante il processo di litiazione. Il meccanismo di alligazione pare partire dalla direzione del collettore di corrente, dove gli elettroni reagiscono con lo ione litio e producono la reazione



considerando una litiazione completa. È immaginabile che la reazione della lega con il litio segua un percorso analogo a quanto osservato in un recente lavoro di Huang [12].

Il diffrattogramma ottenuto dal materiale dopo 35 cicli (Figura 6.34a) dimostra che la struttura cristallografica della lega Sn-Co si modifica e, in particolare, essa tende maggiormente verso l'amorfo. Per meglio evidenziare la variazione della struttura del materiale, è stato riportato anche il grafico relativo al campione prima della caratterizzazione elettrochimica (Figura 6.34b).



**Figura 6.34** Tipico spettro XRD per i NWs di Sn-Co ottenuti in PCM, dopo 35 cicli (a). Per confronto è riportato lo spettro ottenuto per lo stesso campione prima della caratterizzazione elettrochimica (b).

### 6.3.8 NWs di Sn-Co. Conclusioni

Nel corso del presente capitolo sono stati esposti i risultati ottenuti con la lega binaria Sn-Co amorfa e nanostrutturata, fabbricata mediante processi elettrochimici. Contemporaneamente sono state descritte le criticità incontrate e le soluzioni che, di volta in volta, hanno permesso di superarle. I risultati conseguiti sono tra i migliori ottenuti negli ultimi anni nel settore delle batterie al litio aventi anodi a base di stagno.

Questa attività, oltre che imporsi all'attenzione da un punto di vista squisitamente accademico, ha aperto scenari decisamente inediti su cui ci auguriamo sia possibile lavorare produttivamente nei prossimi anni. Si sottolinea, innanzitutto, che sono state messe a punto tecniche di fabbricazione che possono essere adoperate per migliorare le proprietà anche di altri sistemi nanostrutturati con cui si lavora all'interno del Laboratorio di Chimica Fisica Applicata e altrove. Sono stati già descritti, ad esempio, i miglioramenti ottenuti con la semplice applicazione di un collettore di corrente al deposito nanostrutturato.

Molta strada deve, evidentemente, essere percorsa per testare il materiale per un maggior numero di cicli, al fine di verificarne una concreta applicabilità. Si consideri, inoltre, che esistono ancora molte variabili da investigare: una tra tutte la

composizione della lega. Come visto nei paragrafi precedenti, è possibile realizzare il deposito con il contenuto desiderato di Sn e Co. È lecito domandarsi quale sia il miglior compromesso tra capacità (e quindi contenuto di stagno) e resistenza meccanica (tenore di cobalto).

Non si dimentichi, inoltre, che le membrane utilizzabili come stampo in questo lavoro presentavano tutti pori da circa 200 nm di diametro. Potrebbe essere vantaggioso adoperare membrane con pori di dimensioni ridotte oppure membrane che non presentino pori interconnessi, cosicché i NWs abbiano il minor numero possibile di vincoli meccanici. Sempre per limitare il danneggiamento meccanico del materiale può essere utile adoperare un binder (come il PVdF, già adoperato nelle normali LIB), che in un elettrodo come il nostro potrebbe agire da lubrificante allo stato solido e contribuire a salvaguardare l'integrità dei NWs mantenendo la loro reattività.

Da dati di letteratura, i film in lega Sn-Co sono i migliori in termini di resistenza meccanica. Ma cosa potrebbe verificarsi sostituendo il cobalto (costoso e pericoloso) nei NWs con altri metalli? È evidente che, nonostante gli sforzi profusi nell'approfondire le nostre conoscenze sullo Sn-Co nanostrutturato, diversi aspetti attendono ancora una risposta.

Con viva soddisfazione, infine, si sottolinea che l'attività svolta nel corso del triennio 2008-2010 ha prodotto la registrazione di due brevetti a tutela dei metodi descritti nel presente capitolo e che questi hanno suscitato l'interesse di investitori con i quali il gruppo ha tempestivamente avviato rapporti di collaborazione.

Infine, *last but not least*, lo studio di fattibilità per una possibile attività di impresa, basata sui risultati tecnologicamente rilevanti appena descritti, ci ha permesso di concorrere al Premio Nazionale per l'Innovazione 2010, offrendoci la possibilità di esporre i risultati ad una platea tecnicamente assai qualificata e di non trascurabile rilievo sociale ed imprenditoriale.

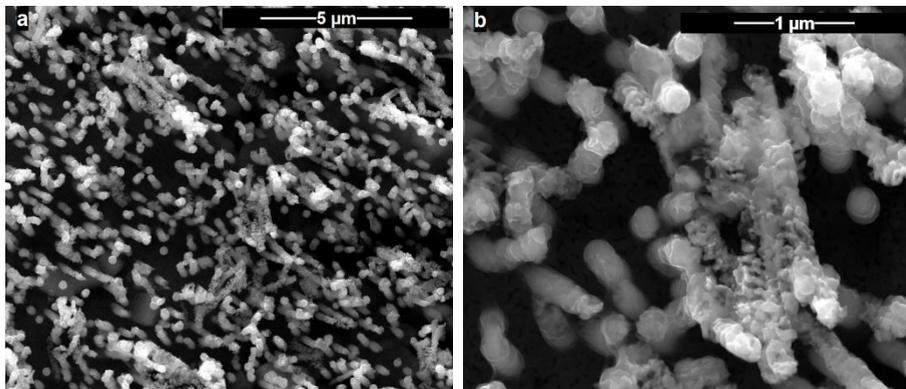
## **6.4 Nanowires di Sn-Cu in PCM**

Nel tentativo di rispondere ad alcune delle domande riportate nel paragrafo precedente, si è cercato di fabbricare dei NWs di lega Sn-Cu. Questo materiale ha

l'innequivocabile vantaggio di essere più economico ed ecosostenibile di Sn-Co. Alla luce dei risultati già conseguiti con la fabbricazione di Sn-Co si è passato direttamente all'impiego di PCM con pori da 200 nm di diametro, previa fabbricazione del collettore di corrente in Cu nelle stesse identiche condizioni già descritte in 6.3.6.

Come detto in 6.1, la maggiore difficoltà connessa con la co-deposizione di Sn e Cu risiede nella notevole differenza tra le nobiltà dei due elementi, con il rame che, tra i due metalli, possiede una maggiore tendenza a depositarsi. Nasce l'esigenza di limitare l'attività del rame. Va da sé, per quanto già affermato più volte, che l'impiego di gluconato potrebbe essere controproducente per ottenere un deposito ricco in stagno, a meno di limitare in modo sostanziale anche la nobiltà dell'altro metallo.

Un primo set di prove è stato effettuato con un bagno elettrolitico impiegato in passato dal gruppo di Bologna [13]. I NWs realizzati hanno presentato una morfologia poco compatta, nonostante siano stati accresciuti in ambiente confinato e ciò ci ha spinto verso una serie di modifiche sulle condizioni operative nel tentativo di realizzare il deposito desiderato. In Figura 6.35 è riportato un tipico deposito da  $\text{SnCl}_2$  0.1 M,  $\text{CuSO}_4$  0.025 M,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.2 M a pH 1 per aggiunta di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ottenuto a d.d.c. costante di  $12 \text{ mA cm}^{-2}$ , per un tempo di 1000 s.



**Figura 6.35** Distribuzione dei nanowires di lega Sn-Cu sul collettore di rame/oro (a). Dettaglio della morfologia delle nanostrutture (b).

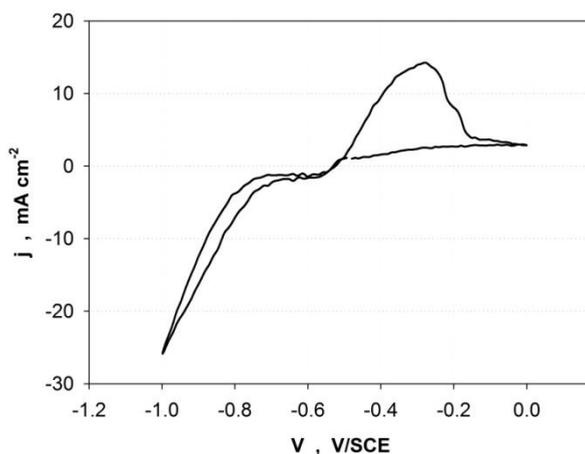
Con il fine di ottenere una morfologia più compatta, si è pensato di modificare radicalmente le condizioni operative e il bagno elettrolitico. Diverse prove sono state

effettuate per raggiungere le condizioni ottimali. Si riportano solamente i dati relativi alla soluzione elettrolitica che ha dato i migliori risultati, allo stato attuale della ricerca. In Tabella 6.3 è riportata la composizione del bagno elettrolitico, il cui pH è stato impostato a 1 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabella 6.3 Composizione delle soluzioni elettrolitiche adoperate per la fabbricazione di depositi di lega Sn-Cu in PCM.**

Sale	SnSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Concentrazione [M]	0.02	0.01	0.2	0.2	0.2

Le migliori condizioni operative per una co-deposizione potenziostatica sono state determinate grazie al ricorso alla voltammetria ciclica riportata in Figura 6.36

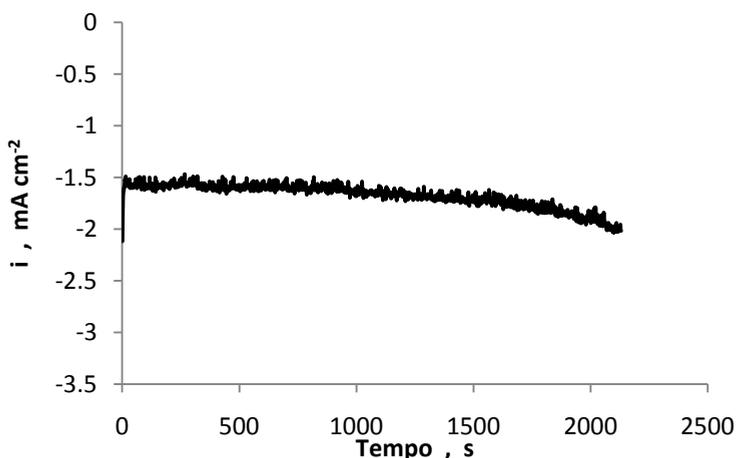


**Figura 6.36 Ciclovoltammetria ottenuta adoperando il bagno elettrolitico di tabella 6.3.**

In particolare, i campioni sono stati sottoposti ad una scansione di potenziale tra i valori di -1 V/SCE e 0 V/SCE, alla velocità di 5 mV sec<sup>-1</sup>. La curva riportata in Figura 6.36 mostra, nel ramo catodico, un iniziale aumento della densità di corrente sino al raggiungimento di un valore di  $j_L$  di circa -1,3 mA cm<sup>-2</sup>. Tale valore limite viene raggiunto ad una tensione di circa -0,56 V/SCE ed è attribuibile alla co-deposizione di Cu e Sn. È opportuno sottolineare che non sono presenti due picchi distinti relativi alla deposizione dei due metalli e ciò testimonia che la tiourea,

l'agente chelante per il rame, ha ridotto la differenza di nobiltà tra i due metalli. Per potenziali al di sotto di  $-0,71$  V/SCE si assiste ad un secondo aumento della densità di corrente che si protrae sino al valore minimo di tensione imposto. Tale aumento è attribuibile al processo di sviluppo di  $H_2$ , che, nel sistema elettrochimico oggetto del nostro studio, avviene a valori di potenziale molto bassi. Ciò è dovuto al fatto che la riduzione degli ioni  $H^+$  avviene su un'interfaccia metallo-soluzione in presenza di Sn, ovvero di un materiale che ha un'alta sovratensione di sviluppo di  $H_2$ .

Sulla base di quanto detto, le prove di deposizione potenziostatiche sono state condotte alla tensione di  $-0,55$  V/SCE, ovvero in condizioni prossime alla corrente limite di deposizione della lega. Si è scelto di operare in un sistema agitato per agevolare il trasporto delle specie reagenti all'elettrodo e a temperatura ambiente per cercare di ottenere un deposito amorfo.

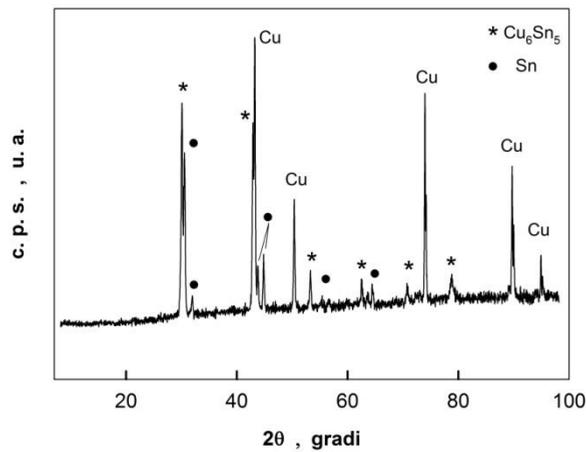


**Figura 6.37** Cinetica di accrescimento di Sn-Cu in PCM a  $-0.55$  V/SCE.

La cinetica di accrescimento dei NWs di Sn-Cu in PCM è riportata in Figura 6.37, in cui è possibile vedere che la d.d.c. tende a crescere con il tempo di deposizione a causa della diminuzione di resistenza ohmica per la sostituzione della soluzione elettrolitica con un conduttore di prima specie.

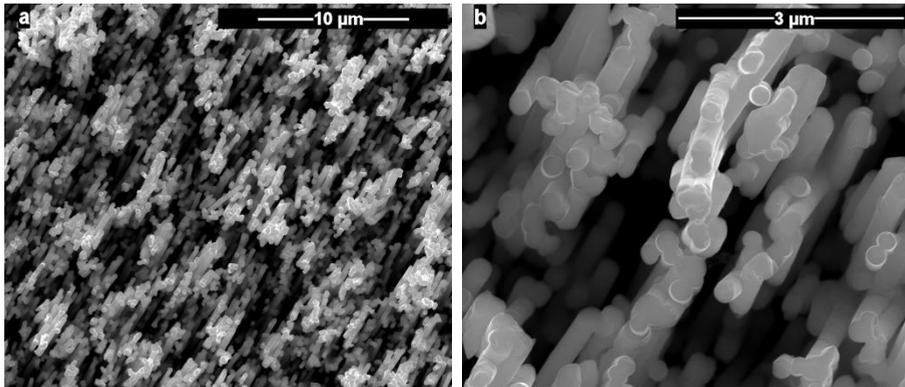
Il deposito ottenuto, è stato caratterizzato dal punto di vista cristallografico, e lo spettro acquisito è riportato in Figura 6.38. Sono riconoscibili sia i picchi della lega  $Cu_6Sn_5$  (ICDD card # 45-1488) sia i picchi dello Sn puro, oltre a quelli relativi al

collettore di rame. Il picco principale della lega è più intenso rispetto al picco principale dello stagno, probabilmente perché i bassi valori della densità di corrente (inferiori ai  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  per quasi tutta la durata del processo) hanno sfavorito la deposizione dello Sn puro. Inoltre, la presenza di picchi abbastanza intensi suggerisce che i depositi analizzati avevano un elevato contenuto di lega. La dimensione media dei grani cristallini calcolata era di circa 24 nm per la fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e circa 22 nm per Sn.



**Figura 6.38** Spettro XRD per i NWs di Sn-Cu accresciuti potenziostaticamente in PCM a  $-0,55 \text{ V/SCE}$ .

L'analisi morfologica (Figura 6.39) mostra che le condizioni operative scelte hanno permesso un ricoprimento regolare del collettore di corrente in Cu/Au e i NWs si presentano compatti e con superfici regolari.



**Figura 6.39** Distribuzione dei nanowires di lega Sn-Cu accresciuti potenziostaticamente a  $-0.55$  V/SCE sul collettore di rame/oro (a). Dettaglio della morfologia delle nanostrutture (b).

Gli elettrodi in Sn-Cu preparati come descritto brevemente in questo paragrafo sono stati testati elettrochimicamente a d.d.c. costante, alle condizioni riportate in Tabella 6.4 per 30 cicli, ad una temperatura controllata di  $30$  °C.

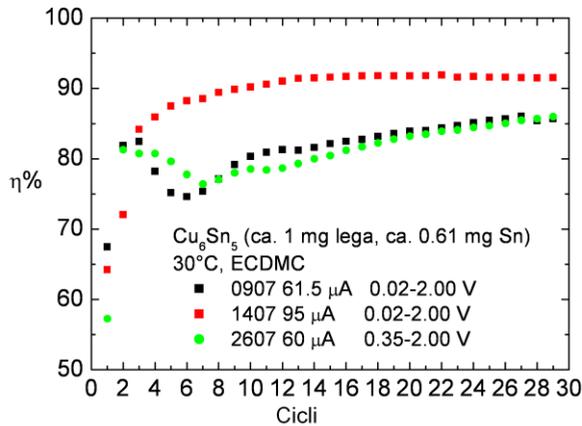
**Tabella 6.4** Condizioni operative dei cicli di carica/scarica galvanostatica a cui sono stati sottoposti i campioni

Elettrodo	Massa elettrodo [mg]	corrente [ $\mu$ A]	C-rate	Cut-off superiore [V]	Cut-off inferiore [V]
0907	12.90	61.5	C/10	2.0	0.02
1407	14.94	95	C/6	2.0	0.02
2607	11.76	60	C/10	2.0	0.35

Per l'imposizione delle C-rate, è stato ipotizzato un carico di lega per elettrodo pari ad 1 mg.

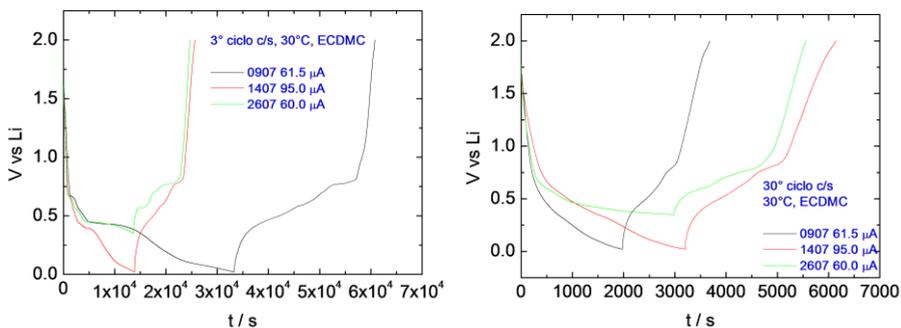
In Figura 6.40 sono mostrati due grafici che riportano sull'asse delle ordinate il valore della capacità specifica di scarica come funzione del numero di cicli. Nel grafico a i valori di capacità sono riferiti ai grammi di Sn presenti nella lega, mentre nel grafico b si fa riferimento ai grammi totali di lega presenti nei campioni.





**Figura 6.41** Andamento dell'efficienza faradica con il numero di cicli.

In Figura 6.42 sono riportati i profili di carica e scarica relativi ai tre casi investigati. In particolare, sono mostrate le curve tensione vs. tempo registrate durante il 3° ed il 30° ciclo. È possibile osservare che il 3° ciclo raggiunge il valore di capacità teorica, indicando che la stima del carico elettrodico è abbastanza buona, ma si osserva un calo della capacità abbastanza significativo soprattutto a basse correnti. Il calo è meno brusco a correnti più elevate oppure quando il cut-off di inserzione è fissato a potenziali maggiori. In quest'ultimo caso però è penalizzata la capacità.



**Figura 6.42** Caratteristiche tensione vs. tempo registrate al terzo ciclo (a) ed al trentesimo ciclo (b).

La diminuzione dei valori di capacità osservati è con molta probabilità da attribuire al distacco delle nanostrutture dal collettore di corrente, derivante dagli

elevati stress meccanici connessi con il processo di intercalazione. I nanowires, infatti, sono soggetti a continui cicli di espansione e compressione quando lo ione litio viene intercalato e deintercalato dal reticolo cristallino della lega. Le strutture sono libere di espandersi alle estremità, ma sono vincolate al collettore di corrente alla base. Questo fa sì che tutti gli sforzi si concentrino proprio all'estremità inferiore dei wires, provocando, dopo una serie di cicli di deformazione, il distacco delle nanostrutture dal loro substrato. I risultati ottenuti erano pronosticabili, se si tiene conto del fatto che i depositi ottenuti avevano un certo grado di cristallinità e che le strutture amorfe riescono meglio a limitare gli stress indotti dall'intercalazione, come si è visto in 6.3.7. È in corso una ricerca per la realizzazione di una lega Sn-Cu amorfa ad alto tenore di Sn.

## **6.5 Conclusioni**

La realizzazione di leghe nanostrutturate a base di Sn rappresentano un materiale interessante per la realizzazione di anodi per LIB ad elevata capacità. I NWs di Sn-Co realizzati in template di allumina hanno mostrato limiti evidenti durante il processo di reazione con il litio. I limiti sembrano attribuibili più alla morfologia del deposito che al materiale in sé, infatti, il ricorso a NWs realizzati in membrane di policarbonato, caratterizzate da una minore densità di pori, hanno mostrato un comportamento più stabile, almeno per i primi 35 cicli di carica-scarica.

Nell'ottica di realizzare un materiale nanostrutturato più economico ed ecosostenibile, si sono sintetizzati NWs di Sn-Cu che hanno presentato una struttura cristallina. Questa condizione è sicuramente tra le responsabili di prestazioni elettrochimiche non esaltanti, con una diminuzione repentina e monotona della capacità specifica.

### Riferimenti bibliografici

- 
- [1] C. T. J. Low, F. C. Walsh “The influence of a perfluorinated cationic surfactant on the electrodeposition of tin from a methanesulfonic acid bath” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 2008, 91-102
  - [2] F. I. Danilov, E. A. Vasil’eva, T. E. Butyrina, V. S. Protsenko “Electrodeposition of lead-tin alloy from methanesulphonate bath containing organic surfactants” *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 46, 2010, 697-703
  - [3] M. Morimitsu, H. Tamura, M. Matsunaga, R. Otagawa “Polarization behaviour and lifetime of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub>/Ti anodes in p-phenolsulfonic acid solutions for tin plating”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30, 2000, 511-514
  - [4] S-K. Kim, H-J. Sohn, T. Kang, T. S. Kim, T. Y. Kim “Leaching behavior of tin with oxygen in recycled phenolsulfonic acid tin plating solutions”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 2002, 1001-1004
  - [5] A. Müller, S. E. C. Dale, M. A. Engbarth, S. J. Bending, L. M. Peter “Shape-controlled electrodeposition of tin crystals from Sn(II)-fluoborate solutions”, *CrystEngComm*, 12, 2010, 2135-2138
  - [6] P. A. Kohl “The high speed electrodeposition of Sn/Pb alloys”, *Journal of the Electrochemical Society*, 129, 1982, 1196-1201
  - [7] S. S. Abd El Rehim, S. A. Rafeay, G. Schwitzgebel, F. Taha, M. B. Saleh “Electrodeposition of Sn-Co alloys from gluconate baths”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26, 1996, 413-418.
  - [8] M. Schlesinger, M. Paunovic “Modern Electroplating” IV Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000, 268-269
  - [9] J. W. Dini “Structure deposition” *Plating & Surface Finishing*, 1988
  - [10] R. C. Weast “Handbook of Chemistry and Physics”, CRC Press, Cleveland, 1975, F-166
  - [11] E. Gómez, E. Guaus, J. Torrent, X. Alcobe, E. Vallés “Tin-cobalt electrodeposition from sulfate-gluconate baths”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001, 349-354
  - [12] J. Y. Huang, L. Zhong, C. M. Wang, J. P. Sullivan, L. Q. Zhang, S. X. Mao, N. S. Hudak, X. H. Liu, A. Subramanian, H. Fan, L. Qi, A. Kushima, J. Li “In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO<sub>2</sub> nanowire electrode”, *Science*, 330, 2010, 1515-1520
  - [13] C. Arbizzani, M. Lazzari, M. Mastragostino “Lithiation/delithiation performance of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> with carbon paper as current collector”, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 2005, A289-A294





## **CAPITOLO 7 – Dal laboratorio ad un’idea imprenditoriale**

### **7.1 Oltre il laboratorio**

Una buona porzione del lavoro svolto nel triennio 2008-2010 è stata orientata alla stesura di un business plan (BP) in ordine alla valutazione della possibilità di realizzare una Società di Engineering. Essa dovrebbe potersi sostenere con la vendita di brevetti e di consulenze derivati dallo studio dei materiali nanostrutturati prodotti in questi anni presso il Laboratorio di Chimica Fisica Applicata e già pubblicati in diversi lavori scientifici e, in parte, illustrati nel presente lavoro. Tra gli obiettivi da perseguire si è privilegiato quello di evidenziare l’interesse che i materiali ottenuti sembrano rivestire dal punto di vista tecnologico, in particolare – ma non solamente – in un settore strategico quale è quello dell’energia cosiddetta verde.

La scelta di un percorso orientato verso la realizzazione di un progetto propriamente imprenditoriale si fonda su una legittima aspirazione: una Facoltà come quella di Ingegneria dovrebbe, attraverso la realizzazione di prodotti concreti (si tratti di materiali o di software), fornire soluzioni pratiche a problemi reali. Inoltre, vedere realizzati dispositivi basati sui materiali fabbricati in laboratorio, non solo rappresenta il coronamento degli sforzi condotti ma può costituire una concreta opportunità per il futuro.

Il BP è stato presentato al premio StartCup 2010, competizione a premi promossa dall’Università degli Studi di Palermo, la cui finalità è quella di premiare le migliori idee imprenditoriali innovative basate sulla ricerca scientifica. Le tre migliori idee sono state selezionate per concorrere al Premio Nazionale per l’Innovazione 2010 che è un’iniziativa di alto rilievo ed anche un’occasione per

promuovere l'attività del gruppo di lavoro. Essa, infatti, vede tra i componenti della giuria esponenti di spicco del mondo economico, finanziario e produttivo.

## **7.2 Società di engineering**

Come anticipato, si è valutata la possibilità di fondare una Società di Engineering che potesse commercializzare i brevetti che tutelano i metodi adoperati per la fabbricazione di materiali nanostrutturati tecnologicamente interessanti. La Società è stata denominata Pan-BRIDGE (acronimo di Panhormitani Battery Researchers for Innovations and Developments of Green Energy). Già nel nome si è cercato di dare risalto al gruppo e cosa si propone di fare. Il gruppo costituente la Società è, infatti, composto da ricercatori formati all'Università degli Studi di Palermo e, in particolare, nella Facoltà di Ingegneria.

Lo scopo della Società è quello di cedere brevetti e consulenze ad aziende produttrici operanti nei settori degli accumulatori, della produzione di idrogeno e della conversione di energia solare. Nella prima fase di attività, la Pan-BRIDGE si occuperà di commercializzare i propri brevetti per la fabbricazione di elettrodi nanostrutturati per batterie ricaricabili agli ioni litio. La scelta è dettata, in prima istanza, dall'elevato interesse per questi materiali e per la collaborazione che è già stata posta in essere con un partner industriale (Cr Mo.S.S.), ma anche per il maggiore grado di avanzamento nelle fasi di caratterizzazione e protezione brevettuale. Le proiezioni sull'analisi economica, che sono state sviluppate di seguito, quindi, si fondano sulle ipotesi fatte e sull'esperienza maturata in questo ambito. In particolare, le valutazioni economiche sono basate sull'assunto che con il metodo adoperato da Pan-BRIDGE è possibile risparmiare il 20% del costo di produzione, in termini di costo per unità di energia disponibile. Sotto questa ipotesi il costo alla produzione delle batterie passerebbe dagli attuali 400 €/kWh a 320 €/kWh, con un risparmio previsto di almeno 80 €/kWh.

Un'altra ipotesi di lavoro nella stesura del conto economico ha riguardato le attività preminenti della Società: registrazione e vendita dei brevetti licenziati da Pan-BRIDGE. Si è ipotizzato di sviluppare le conoscenze di una linea di ricerca, fino alla registrazione di un brevetto definito come padre ed indicato da una lettera maiuscola, per esempio A. Per ottenere questo risultato si è sottoscritta una

convenzione annuale con il DICPM (nel frattempo ricostituito come Dipartimento di Ingegneria Industriale, DINI) e, nello stesso esercizio contabile si è ipotizzato di realizzare anche la vendita del brevetto. Per il brevetto padre A si è supposto anche lo sviluppo di un aggiornamento, anche esso brevettabile, che si indicherà con le lettere Aa. Per questa attività si ipotizza la sottoscrizione di una convenzione per un periodo di sei mesi con il DINI. Le convenzioni costituiscono know-how ammortizzabile in tre anni. La definizione di queste voci è necessaria perché si ipotizza che, realizzata la vendita del brevetto A, è possibile cedere l’aggiornamento solo allo stesso compratore di A, e per una cifra inferiore: non è ipotizzabile la cessione dello stesso brevetto, ovvero del brevetto e di un suo aggiornamento ad acquirenti diversi.

### **7.3 Piano operativo**

Il mercato di riferimento è quello tipico di una Società di Engineering, vale a dire o partner esclusiva di un’azienda di produzione o azienda indipendente che vende tecnologia. Sulla base del panorama nazionale ed internazionale, la propensione è verso la prima ipotesi perché, data la forte competitività del settore, la committenza a terzi non è molto diffusa, preferendo, ciascun produttore, sviluppare una propria tecnologia. Tuttavia, considerando che ormai tutti i gruppi, soprattutto quelli di grosse dimensioni e con produzioni diversificate, tendono sempre più a esternalizzare anche le attività di ricerca e sviluppo, una Società di Engineering in questo settore può avere ottime possibilità di affermazione, soprattutto se capace di sviluppare una tecnologia di valore.

La fase di avvio dell’attività dell’impresa sarà rivolta al trasferimento a scala industriale del processo di sintesi di leghe SnCo nanostrutturate che costituiscono l’oggetto di due brevetti italiani già registrati, uno dei quali in corso di estensione.

A tale attività core possono affiancarsi attività accessorie come le consulenze per l’industrializzazione dei brevetti (quindi alle aziende clienti) e le consulenze per la realizzazione di attrezzature specifiche volte alla produzione delle batterie con la nuova tecnologia proposta (tale attività sarebbe rivolta al mercato dei produttori di attrezzature). I proponenti, come evidenziato altrove posseggono il know how necessario alla realizzazione di queste due attività. Nelle successive proiezioni

economico finanziarie tali attività non sono considerate, sottostimando volutamente le performance previste.

### **7.3.1 Industrializzazione dell'idea: fasi realizzative del materiale nanostrutturato**

Al fine di mostrare la fattibilità dei processi di prototipazione ed industrializzazione di batterie Li-ione con elettrodi nanostrutturati vengono descritte, di seguito, le diverse fasi realizzative. Queste fasi corrispondono all'estensione e all'adattamento di metodi sviluppati per la realizzazione e lo studio dei materiali in scala ridotta e, pertanto, Pan-BRIDGE può fornire al cliente consulenze mirate e utili per superare le possibili criticità.

#### **Fase 1: realizzazione contatto elettrico**

Si deve prevedere di mettere a punto le procedure per la realizzazione di uno strato elettricamente conduttivo sulla superficie di una membrana porosa di dimensioni di 30X300 centimetri, che deve fungere da template. La realizzazione di questo strato è essenziale per procedere con l'accrescimento di nanostrutture per via elettrochimica. A livello di laboratorio, è stato accresciuto elettrochimicamente uno strato di rame su una membrana su cui era stato depositato per sputtering uno strato di oro spesso circa 0.05  $\mu\text{m}$ . Al fine di eliminare questo step, laddove lo si dovesse ritenere industrialmente oneroso, si dovrebbero valutare soluzioni alternative quali l'ectroless deposition o l'adesione tra la membrana e una lamina di materiale conduttivo mediante laminazione o processi analoghi.

#### **Fase 2: fabbricazione depositi**

La seconda fase consiste nella realizzazione per via elettrochimica dei depositi nanostrutturati di leghe binarie di Sn o di ossidi di metalli transizionali, eventualmente misti a quelli di litio. L'attività sarà rivolta alla individuazione delle condizioni ottimali per la realizzazione di depositi uniformi e con caratteristiche riproducibili. Fondamentale sarà lo studio della distribuzione di corrente, soprattutto in considerazione dell'estensione delle superfici in gioco, ma anche il controllo delle condizioni operative (per esempio densità di corrente e tensioni applicate), così come quelle relative alla composizione dei bagni elettrolitici e alla temperatura di esercizio che permettono di controllare meglio il processo di deposizione.

### **Fase 3: caratterizzazione depositi**

In questa fase, condotta in parallelo a quella precedente, va verificata la uniformità del deposito in termini di riempimento dei pori del template e di altezza dei nanowires.

### **Fase 4: realizzazione prototipo batteria**

È prevista la realizzazione del prototipo di batteria con anodi di SnCo nanostrutturati e catodi, per esempio, di litio ferro fosfato. Questo materiale, ben noto ai produttori di batterie al Li-ione, rappresenta vantaggi peculiari rispetto ai catodi usualmente adoperati, quali elevata stabilità, basso costo, eco-compatibilità. I promotori di Pan-BRIDGE hanno già avviato studi esplorativi per la realizzazione di tale materiale nanostrutturato. I primi check fanno ben sperare sulla possibilità di arrivare a risultati interessanti anche con questo materiale, da cui è auspicabile fare derivare un’intensificazione del rapporto con la clientela.

### **Fase 5: produzione batterie**

Esperite le fasi precedenti, è possibile arrivare alla fase produttiva vera e propria con un ulteriore stadio di scale-up che a questo punto, riteniamo essere relativamente facile, avendo il cliente maturato esperienza nelle fasi precedenti e nella attività produttiva precedentemente svolta, con le tecnologie consolidate.

In considerazione del mercato in forte evoluzione e ad alto grado di competitività, è stato valutato conveniente uno scenario che prevede tempi stretti per l’avanzamento delle fasi produttive. Ciò, ovviamente, richiede un elevato dispendio di energie e mezzi, ma è quello più premiante per il cliente/produttore, al fine di presentarsi sul mercato in modo vincente.

## **7.4 Dati economici relativi alle batterie Li-ione**

L’ampiezza delle applicazioni delle batterie al litio, dà l’idea del potenziale mercato per tali dispositivi e il conseguente interesse a sviluppare tecnologie sempre più innovative, in una rincorsa in cui utenze sempre più sofisticate richiedono batterie più performanti, e viceversa lo sviluppo di batterie con più elevate prestazioni consente lo sviluppo di utenze più sofisticate. Valga l’esempio di Apple,

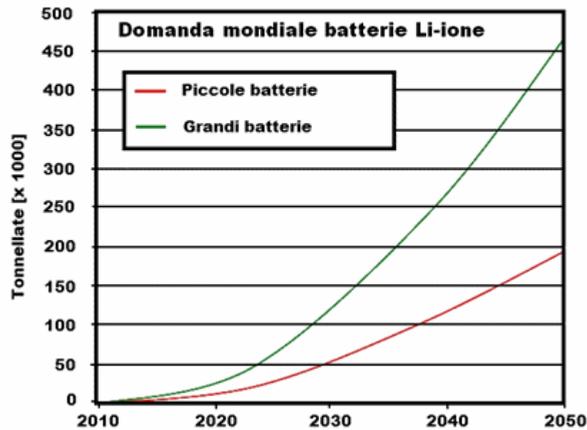
che per gli ultimi suoi prodotti iPod e iPad ha sviluppato batterie Li-ione inglobate nel dispositivo, prevedendo un tempo di vita pari a quello del dispositivo stesso.

Queste sono le ragioni che giustificano il ruolo fondamentale della ricerca e sviluppo in questo settore, anche in considerazione del fatto che la tecnologia evidentemente non ha raggiunto il suo massimo grado di maturità, ma nonostante ciò è in grado di movimentare ingenti flussi di denaro.

Giusto per citare quale sia la situazione del mercato delle batterie al litio-ione si riportano brevemente alcuni dati relativi ai volumi produttivi. Secondo la Battery Association of Japan [1] (BAJ) il mercato delle batterie secondarie agli ioni litio ha raggiunto cifre di rilievo: oltre un miliardo di celle prodotte, il 23% di tutte le batterie (primarie e secondarie), ben il 69% di tutte le batterie secondarie prodotte in Giappone. Le batterie agli ioni litio, quindi, da sole hanno fruttato il 43% del fatturato nipponico relativo alle batterie, per un importo superiore ai 5.6 miliardi di euro. Gli analisti del settore, poi, studiando il trend dei dati degli ultimi anni (per semplicità riportati in Figura 7.1), prevedono un incremento esponenziale nella domanda di tali dispositivi con l'affermarsi sul mercato di batterie che permettano l'alimentazione di autoveicoli (si veda la Figura 7.2).



**Figura 7.1 Trend della produzione di batterie ricaricabili al litio negli ultimi 15 anni.**



**Figura 7.2** Previsioni della domanda mondiale di batterie allo ione litio.

Per questo motivo sono stati previsti due possibili scenari per il mercato delle batterie nell'immediato futuro. Uno schema è riportato di seguito in Figura 7.2 [2].

Qui è possibile vedere che lo scenario per la produzione di piccole batterie è atteso in crescita, raggiungendo le 250 mila tonnellate di accumulatori prodotti per la sola alimentazione di dispositivi elettronici, mentre con lo sviluppo del mercato della trazione elettrica si potrebbe arrivare, nello stesso periodo a quasi 500 mila tonnellate di batterie. Si consideri che lo sviluppo di nano-tecnologie che permetteranno il raggiungimento di prestazioni elevate potrebbe aiutare il mercato a raggiungere volumi produttivi maggiori. Quale che sia la situazione futura, occorre tenere presente che il mercato attuale è imponente. Da fonti BAJ, infatti, nel solo secondo trimestre dell'anno in corso, in un periodo di piena stagnazione economica sono stati prodotti accumulatori allo ione litio per circa 450 milioni di unità, che hanno prodotto un fatturato di quasi 102 miliardi di yen (equivalenti a circa 910 milioni di euro).

Per aiutare a comprendere quale sia l'importanza di tale produzione sul fatturato di un paese, si consideri che, nel solo mese di marzo 2010, in Giappone sono state prodotte qualcosa come 118 milioni di celle e di queste circa 107 milioni sono state esportate. Ovviamente questa produzione ha concorso all'approvvigionamento di batterie per i mercati mondiali della telefonia mobile, dell'autotrazione, ma anche di applicazioni altamente specialistiche quali quelle militari e in campo medico. È noto

che questi due ultimi settori sono tra quelli che non conoscono crisi, ma anzi sono caratterizzati da un continuo incremento negli investimenti. I dati fin qui riportati riguardano il caso Giappone, situazioni analoghe si riscontrano negli altri paesi in cui si concentrano i produttori. Per quanto detto, quindi, investire in un settore strategico e in forte ascesa può rappresentare un'opportunità per impiantare una società che fornisce know-how. L'esempio qui riportato dimostra come l'idea progettuale che vorremmo attuare ha motivo di esistere perché la società si verrebbe ad impiantare in uno scenario socio-economico che analogamente a quello giapponese è contraddistinto da carenza di materie prime e ha una mano d'opera di costo elevato. Inoltre l'esempio giapponese mostra anche come taluni elementi sfavorevoli quali la lontananza da mercati di elezione (per il Giappone quello USA) possono essere bilanciati da attività di ricerca e sviluppo in grado di sostenere produzioni innovative e ad alto valore aggiunto.

#### **7.4.1 Volumi produttivi**

Volendo semplificare la situazione mondiale, con riferimento al mercato delle batterie al litio è quello dell'elettronica di consumo (ci si confronta, quindi, con un mercato di riferimento ridotto rispetto al mercato futuro che potrà contare su applicazioni nel campo dell'autotrazione). In particolare i cellulari e i notebook rappresentano, di gran lunga, le maggiori destinazioni d'uso per tali batterie. Si può affermare anche circa il 100% di questi prodotti monta batterie a litio ione. La produzione di cellulari è leggermente crescente e si attesta al 2010 a circa 1 miliardo, mentre la produzione di notebook è sicuramente crescente ed attualmente si attesta a circa 200 milioni di pezzi prodotti. Supponendo, in prima battuta, che questo sia l'intero mercato per le batterie a litio ione e considerando che ogni notebook generalmente monta 6 batterie, si può stimare una produzione/vendita di circa 2,2 miliardi di batterie agli ioni di litio annui. Tale dato risulta congruo con i circa 3 miliardi di produzione complessiva stimati da Market avenue nel 2008 [3]. Tuttavia, mantenendo una linea conservativa, l'analisi fa riferimento al solo mercato dei cellulari e notebook, cioè 2,2 miliardi (che, quindi rappresenta circa il 73% del mercato delle batterie a litio ione).

## **7.5 Il prezzo**

Il valore del brevetto e, quindi, il prezzo del prodotto, è stato stimato sulla base dei costi che Cr Mo.S.S. ha sostenuto e sosterrà fino all’acquisto del brevetto relativo alla tecnologia innovativa per la produzione dell’anodo della batteria al litio, tale valore si aggira intorno a € 280’000.

Tale valore è concorde con una valutazione finanziaria effettuata per stimare il valore del brevetto. La valutazione prevede il calcolo del valore attuale dell’investimento realizzato dalla società cliente che acquista il brevetto.

Come già detto, l’attuale volume del mercato di interesse delle batterie litio-ion, è pari a circa 2,2 miliardi di unità prodotte all’anno.

Al fine di procedere alla valutazione finanziaria è necessario stimare i flussi di cassa del potenziale cliente per giungere ad un valore soglia che rende indifferente l’investimento nel nuovo brevetto che Pan Bridge vende. Per stimare i flussi di cassa del cliente è necessario stimare i risparmi che si possono ottenere grazie all’implementazione della nuova tecnologia.

### **7.5.1 Vantaggi economici derivanti dal ricorso alle nanostrutture**

È necessario, preliminarmente, determinare i kWh medi per batteria. Tale calcolo è abbastanza semplice in quanto mediamente una batteria per cellulare fornisce 1.766 Wh, mentre una batteria per notebook circa 4.32 Wh. Pertanto il numero totale di kWh prodotti annualmente risulta essere di circa 13.389 milioni. Il risparmio annuo lordo relativo ad una copertura del mercato pari al 100% sarebbe, dunque, di circa 1.071 miliardi di euro (ottenuti moltiplicando la produzione mondiale espressa in kWh per il risparmio ottenibile per kWh prodotto pari a € 80). Con riferimento solo alla produzione giapponese, dai dati della BAJ, ricaviamo un risparmio annuo lordo di 631.413 milioni di euro (ottenuti moltiplicando la produzione giapponese espressa in kWh per il risparmio ottenibile per kWh prodotto pari a € 80).

A questo punto bisogna stimare una percentuale media che il produttore acquirente potrebbe produrre con la nuova tecnologia. Mantenendo una linea conservativa, si considera plausibile in un mercato altamente concentrato, ma nel quale ogni produttore utilizza contemporaneamente più tecnologie di produzione,

una quota dello 0.01% del totale di batterie prodotte sul mercato. La concentrazione del mercato è tale per cui, considerando la quota di mercato del singolo produttore e di questa la porzione che esso intenderà dedicare alla produzione di batterie al litio con la tecnologia del brevetto, la quota risultante sarà di sicuro superiore allo 0.01%.

I flussi di cassa del potenziale cliente si riferiscono all'investimento iniziale (brevetto ed impianto per la produzione delle batterie con il metodo previsto nel brevetto) ed ai risparmi sui costi conseguibili grazie all'utilizzo della nuova tecnologia. Per quanto riguarda l'impianto è necessario considerare che la produzione di batterie con la nuova tecnologia proposta da Pan-BRIDGE, richiede che il potenziale acquirente si doti, nella peggiore delle ipotesi, di macchinari nuovi (metalizzatore e potenziostato) per i quali l'investimento complessivo è stimabile in circa 200'000 euro. A causa della rapida obsolescenza delle tecnologie in questo settore, si può stimare una vita utile di 5 anni sia per gli investimenti tangibili (macchinari e attrezzature) sia per quelli intangibili (brevetti).

I flussi di cassa incrementali (risparmio sui costi di produzione rispetto alla migliore tecnologia oggi disponibile) sono pari al risparmio per kWh di batterie prodotte (80 €/kWh) moltiplicato per i kWh prodotti (al netto del beneficio fiscale) ed al beneficio fiscale che scaturisce dall'ammortamento dell'investimento iniziale. I kWh prodotti sono quelli relativi alla produzione ipotizzata di 0.01% del volume prodotto in Giappone (scenario A) e nel mondo (scenario B). Ipotizzando una crescita del 3% annuo dei volumi prodotti (la crescita della produzione mondiale stimata da Battery Association of Japan è di circa il 13% quindi anche in questo caso la previsione vuole essere pessimistica), si arriva a stimare un valore massimo per il brevetto (che renderebbe nullo il valore attuale dell'investimento per il cliente della Pan-BRIDGE) che oscilla tra i € 224'000 (scenario A) ed i € 520'000 (scenario B); ipotizzando una crescita del 13% tali valori si attestano a € 312'000 e € 670'000 rispettivamente.

L'ipotesi sulla produzione (0.01%) realizzata dal potenziale cliente di Pan-BRIDGE ed il valore stimato del brevetto, trovano conferma in un'analisi di break even riportata nel paragrafo 7.7.1.

## 7.6 Il fabbisogno finanziario dell’impresa

I proponenti intendono costituirsi in società di capitali (srl), assumere lo status di spin-off accademico (previa autorizzazione degli organi competenti) ed essere incubati dall’incubatore ARCA dell’Ateneo di Palermo.

I proponenti, al momento della costituzione della Società, possono contare sulle entrate provenienti dalla vendita di un primo brevetto per € 40’000 da sommare a € 8’000 relativi al premio Start Cup, nel frattempo conseguito.

Il capitale sociale necessario all’avvio dell’iniziativa è stimato pari a € 60’000, mentre è necessario ricorrere ad un prestito di € 34’000 di durata quinquennale come si evince dal piano di copertura sotto riportato (Tabella 7.1).

**Tabella 7.1 Piano di copertura degli investimenti.**

Impieghi		Fonti	
Spese per la costituzione	4’000	60’000	Capitale sociale
Investimenti in R&D (Convenzioni con il DINI)	90’000	34’000	Prestito/private equity

In alternativa si potrebbe ricorrere al private equity come fonte di finanziamento per un duplice motivo: ottenere un prestito seppure di modesta entità, senza offrire garanzie in immobilizzazioni tangibili potrebbe mostrarsi difficoltoso, inoltre un fondo di private equity potrebbe offrire importanti vantaggi in termini di rete di relazioni necessarie per fare impresa. Tale alternativa appare percorribile anche in virtù dei contatti già in essere con CAPE (Cimino Associate Private Equity, di cui Cr. Mo.S.S. è parte). Nel prosieguo, al fine di giungere ad una stima per difetto della bontà dell’iniziativa, si è ipotizzato di ricorrere ad un prestito quinquennale con tasso di interesse pari al 7%.

Nel piano di copertura non si è tenuto conto del fabbisogno di circolante operativo sostanzialmente dovuto ai crediti verso clienti in quanto si pensa di bilanciarlo con i debiti verso fornitori (DINI); considerati i rapporti tra i proponenti ed il DINI si ritiene praticabile questa ipotesi.

Al secondo anno è previsto un aumento di capitale sociale pari a € 28'000, utile al finanziamento delle attrezzature di cui, a partire dall'anno in considerazione, l'azienda intende dotarsi. Tale aumento di capitale potrà essere sottoscritto da un fondo di private equity.

Dal terzo anno in poi l'azienda è in grado di autofinanziare (grazie agli utili accantonati) le attività correnti e i nuovi investimenti.

Il fabbisogno finanziario si riferisce ad un orizzonte temporale di tre anni sufficiente ad illustrare il transitorio del modello di business ipotizzato e a rendere quindi l'azienda autonoma rispetto ad ulteriori finanziamenti esterni.

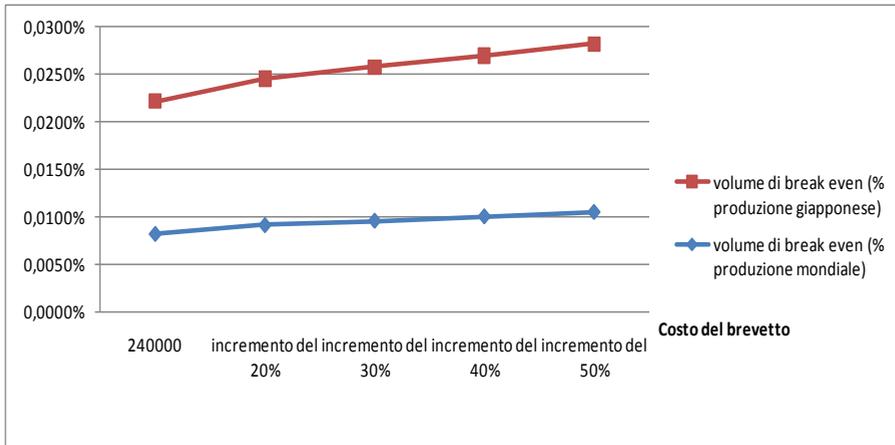
L'iniziativa appare sostenibile da un punto di vista finanziario considerato l'interesse mostrato da CAPE e la disponibilità finanziarie dei proponenti.

Il rischio dell'iniziativa appare contenuto in considerazione del know-how già maturato dai proponenti sulle tematiche oggetto dei brevetti ipotizzati e per il modello di business scelto che prevede la vendita di brevetti e non, per esempio, di royalties e che non prevede investimenti ingenti in attrezzature, in quanto la ricerca viene condotta in outsourcing.

## **7.7 Il piano economico-finanziario**

### **7.7.1 Analisi di break even**

L'ipotesi sulla produzione (0.01%) realizzata dal potenziale cliente di Pan-BRIDGE ed il valore stimato del brevetto, trovano conferma in un'analisi di break even volta ad individuare il volume che rende nullo il profitto annuo dell'ipotetico cliente. Nell'analisi si sono considerati come costi fissi l'ammortamento del brevetto e dei macchinari eventualmente da acquistare, mentre i ricavi, trattandosi di un'innovazione di processo nella produzione di batterie, sono stati ipotizzati pari ai risparmi sui costi conseguibili. Tale volume è sensibile a variazioni nel costo di acquisto del brevetto (ammortizzato in 5 anni) come mostrato in Figura 7.3 da cui si può evincere che ad una variazione del 50% del costo del brevetto corrisponde un aumento del volume di break even di circa il 27%.



**Figura 7.3** Volume di break even % in funzione del costo del brevetto.

### **7.7.2 Ipotesi per la redazione delle previsioni economiche-finanziarie**

Il valore del brevetto dell'aggiornamento è stato stimato pari alla metà del valore del brevetto padre (si veda il paragrafo 7.2) in quanto si riconosce un minore risparmio derivabile dalla sua implementazione rispetto a quello conseguibile grazie al brevetto padre, ma d'altra parte, si ipotizza che l'azienda che lo acquista sia la stessa che ha acquistato il brevetto padre ed è quindi in possesso dell'impianto che consente la realizzazione del prodotto (non sono necessari ulteriori investimenti).

Si ipotizza che ai clienti sia concesso di pagare il brevetto in due tranches (una pari ai 2/3 dell'importo totale da corrispondere l'anno di acquisto e la rimanente parte l'anno successivo). I costi per la registrazione del brevetto internazionale sono pari a € 10.000 il primo anno e € 5.000 all'anno per i due anni successivi.

Con buona approssimazione, le valutazioni sul valore del brevetto fatte per A sono estendibili a B ed a C (con dei leggeri incrementi giustificabili da un trend positivo del mercato da una parte e dalla reputazione acquisita nel frattempo dalla proponente), e quindi, con le giuste proporzioni (50%) a Bb ed a Cc (che comunque non viene commercializzato entro i 3 anni). Le convenzioni stipulate con il DINI hanno i valori riportati in Tabella 7.2 con le relative durate (il valore della convenzione per A è uguale a quello della convenzione stipulata con Cr.Mo.S.S, per le altre si è previsto un aumento legato al maggiore impegno previsto per esse). La pressione fiscale è stata posta pari al 40%.

**Tabella 7.2 Schema dei rapporti di convenzione Pan-BRIDGE/DICPM per i primi tre esercizi contabili.**

Brevetto	Importo della convenzione in €	Durata della convenzione in mesi
Aa	30'000	6
B	60'000	12
Bb	30'000	6
C	80'000	12
Cc	40'000	6
D	80'000	12

## 7.8 Il piano economico-finanziario

### Primo anno:

Il primo anno l'azienda avvia una collaborazione con il DINI finalizzata al brevetto Aa (che ha quindi durata pari a 6 mesi per un costo di € 30'000) ed una finalizzata al brevetto B (che ha quindi durata pari a 12 mesi per un costo di € 60'000). Al termine della convenzione per Aa si procede alla registrazione del brevetto Aa ed alla vendita dello stesso alla stessa società che ha acquistato il brevetto A. Da colloqui informali intercorsi con l'azienda che ha acquistato il brevetto A si è appurato un certo interesse per il brevetto Aa.

Sono state considerate spese generali per € 10'000 (incubatore Arca) e € 20'000 per missioni per partecipare a fiere del settore e contattare potenziali clienti.

Infine, già dall'avvio dell'iniziativa si assumerà un ricercatore esperto.

Si riportano il conto economico e lo stato patrimoniale previsti per il 2011 (Tabella 7.3 e Tabella 7.4):

**Tabella 7.3 Conto economico per il primo esercizio contabile.**

Conto Economico 2011	
Ricavi aggiornamento Aa	120'000
Registrazione Aa	10'000

CAPITOLO 7 – Dal laboratorio ad un’idea  
imprenditoriale

Ammortamento per convenzione Aa	10'000
Ammortamento per convenzione B	20'000
Ammortamento costituzione società	1'000
Spese generali	10'000
Spese per missioni	20'000
Ricercatore	30'000
Oneri finanziari	2'380
Risultato ante imposte (RAI)	27'620
Imposte	11'048
Utile	16'572

**Tabella 7.4 Stato patrimoniale per il primo esercizio contabile.**

Stato Patrimoniale 2011			
Attivo		Passivo	
Cassa	1'660	28'088	Prestito bancario
Costituzione società	3'000	60'000	Capitale sociale
Crediti verso clienti	40'000	16'572	Utile
R&D	60'000		
<b>Totale attivo</b>	<b>104'660</b>	<b>104'660</b>	<b>Totale passivo</b>

**Secondo anno:**

L'azienda registra il brevetto B e lo vende ad un prezzo di € 280'000, superiore rispetto ad A in quanto si ipotizza di avere acquisito una visibilità maggiore sul mercato (grazie ai brevetti già venduti ed alla partecipazione a fiere di settore) e quindi un maggiore potere contrattuale.

Viene stipulata una convenzione con DINI per la ricerca relativa al brevetto C di durata annuale ed una per la ricerca relativa al brevetto Bb di durata semestrale.

L'azienda effettua investimenti in attrezzature per un valore di € 30'000 con vita utile di 5 anni, al fine di potere, in un orizzonte temporale di 3-5 anni, dotarsi di laboratori per effettuare le ricerche in proprio. Fintantoché la proponente stipula le

convenzioni con il DINI le attrezzature verranno ad esso concesse in comodato d'uso gratuito per essere utilizzate ai fini della ricerca oggetto delle convenzioni.

Gli altri costi sono uguali a quelli del primo anno.

**Tabella 7.5 Conto economico per il secondo esercizio contabile.**

Conto Economico 2012	
Ricavi vendita brevetto B	280'000
Registrazione Aa	10'000
Ammortamento per convenzione Aa	10'000
Registrazione B	10'000
Ammortamento per convenzione B	20'000
Ammortamento per convenzione Bb	10'000
Ammortamento per convenzione C	26'667
Ammortamento per attrezzature	6'000
Ammortamento costituzione società	1'000
Spese generali	10'000
Spese per missioni	20'000
Ricercatore	30'000
Oneri finanziari	1'966
Risultato ante imposte (RAI)	129'367
Imposte	51'747
Utile	77'620

**Tabella 7.6 Stato patrimoniale per il secondo esercizio contabile.**

Stato Patrimoniale 2012			
Attivo		Passivo	
Cassa	3. '287	21'762	Prestito bancario
R&D	83'333	104'572	Capitale netto
Crediti verso clienti	93'333	77'620	Utile
Attrezzature	24'000		
Totale attivo	203'954	203'954	Totale passivo

**Terzo anno:**

L’azienda registra il brevetto C e lo vende ad un prezzo di € 300’000 (anche in questo caso si è previsto un aumento dovuto alle stesse motivazioni espresse al secondo anno). Inoltre registra e vende il brevetto Bb ad un prezzo di € 140’000 (metà del valore del brevetto B).

Viene stipulata una convenzione con DINI per la ricerca relativa al brevetto D di durata annuale ed una per la ricerca relativa al brevetto Cc di durata semestrale.

L’azienda continua la politica di investimenti destinando a tal fine altri € 30’000 ed assume un secondo ricercatore.

Gli altri costi sono uguali a quelli del primo anno.

Come si può notare questo è il primo anno in cui si realizza un valore di cassa tale da giustificare un’eventuale erogazione ai soci.

Dal quarto anno in poi si ripete il modello visto che consiste ogni anno nella vendita di un nuovo brevetto e di un aggiornamento con i relativi costi, nonché l’investimento in attrezzature.

## **7.9 Redditività dell’iniziativa**

Nella Tabella 7.9 sono riportati i valori dei principali indici di redditività del capitale investito ROI (Return on Investment) e ROE (Return on Equity), entrambi ottimi. Si sottolinea che è presente un notevole effetto leva finanziaria in quanto la redditività dell’investimento risulta di gran lunga superiore alla redditività del capitale di terzi oneroso.

**Tabella 7.7 Conto economico per il terzo esercizio contabile.**

Conto Economico 2013	
Ricavi vendita brevetto Bb	140’000
Ricavi vendita brevetto C	300’000
Registrazione Aa	5’000
Ammortamento per convenzione Aa	10’000
Registrazione B	5’000

Ammortamento per convenzione B	20'000
Registrazione Bb	5'000
Ammortamento per convenzione Bb	10'000
Registrazione C	10'000
Ammortamento per convenzione C	26'667
Ammortamento per convenzione Cc	13'333
Ammortamento per convenzione D	26'667
Ammortamento per attrezzature	12'000
Ammortamento costituzione società	1'000
Spese generali	10'000
Spese per missioni	20'000
Ricercatori	60'000
Oneri finanziari	1'523
Risultato ante imposte (RAI)	198'810
Imposte	79'524
Utile	119'286

**Tabella 7.8 Stato patrimoniale per il secondo esercizio contabile.**

Stato Patrimoniale 2013			
Attivo		Passivo	
Cassa	31'138	14'993	Prestito bancario
R&D	96'667	182.192	Capitale netto
Crediti verso clienti	146'667	119.286	Utile
Attrezzature	42'000		
Totale attivo	316'471	316'471	Totale passivo

**Tabella 7.9 Indici di redditività per i primi tre esercizi contabili.**

	2011	2012	2013
ROI	26,4%	63,4%	62,8%
ROE	21,6%	38,1%	39,6%

### **7.10 StartCup Palermo 2010**

Il BP, qui riportato in ampi stralci, è stato presentato alla competizione StartCup Palermo 2010 ed è stato valutato positivamente dalla giuria preposta. L'idea Pan-BRIDGE ha permesso al gruppo proponente di classificarsi al secondo posto nella competizione tra le idee imprenditoriali sviluppate all'interno dell'Ateneo palermitano, e ciò è valso anche un premio in denaro per un importo di € 8'000 da impiegare per le attività dell'azienda. Il BP è stato premiato anche con un riconoscimento speciale assegnato dall'UK Trade&Investment, che si sostanzia in un'azione di promozione dell'idea imprenditoriale in Gran Bretagna, con il patrocinio degli uffici consolari di quella nazione.

In virtù del piazzamento raggiunto all'interno dell'Università degli Studi di Palermo, il BP ha concorso alla competizione PNI 2010, che si è tenuta a Palermo in data 03 dicembre 2010. In quell'occasione le idee di Pan-BRIDGE sono state presentate ad un pubblico costituito da possibili investitori e ad altri gruppi di ricerca universitari e non, convenuti da altri enti presenti in Italia. Sono state gettate le basi per delle collaborazioni che, speriamo possano mettere a frutto attività di ricerca e sviluppo interessanti.

### **Riferimenti bibliografici**

- 
- [1] <http://www.baj.or.jp/e/index.html>
  - [2] Argonne National Laboratory – U.S. Department of Energy  
<http://www.transportation.anl.gov/pdfs/B/584.PDF>
  - [3] [http://www.marketavenue.cn/upload/articles/ARTICLES\\_1269.htm](http://www.marketavenue.cn/upload/articles/ARTICLES_1269.htm)



