



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici
con prestazioni migliorate

Analisi morfologica dei prodotti intermedi

Pier Paolo Prosini, Maria Carewska, Amedeo Masci

RICERCA SU MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI CATODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. ANALISI MORFOLOGICA DEI PRODOTTI INTERMEDI

Pier Paolo Prosini, Maria Carewska e Amedeo Masci (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

Sommario.....	4
<i>Introduzione</i>	<i>5</i>
Il fosfato ammonico ferroso (FAP) nella sintesi del LiFePO_4	5
<i>Preparazione del FAP.....</i>	<i>5</i>
Analisi morfologica ed elementare dei campioni	6
<i>Precipitazione in fase omogenea.....</i>	<i>6</i>
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico</i>	<i>9</i>
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico</i>	<i>10</i>
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.....</i>	<i>13</i>
Analisi morfologica di altri materiali selezionati	15
<i>Sintesi del materiale A1.....</i>	<i>15</i>
<i>Analisi morfologica del materiale A1</i>	<i>15</i>
<i>Sintesi del materiale M1.....</i>	<i>17</i>
<i>Analisi morfologica del materiale M1</i>	<i>17</i>
Analisi termica di campioni selezionati.....	20
Conclusioni.....	23
Riferimenti bibliografici	23

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di trovare le migliori condizioni di preparazione del LiFePO_4 a partire dal $(\text{NH}_4)\text{FePO}_4$ (FAP). Come fonte di ferro è stato utilizzato il solfato ferroso eptaidrato. Il solfato è stato trasformato in fosfato e precipitato come sale di ammonio. In particolare sono state effettuate quattro sintesi del sale ammonico distinte in precipitazione in fase omogenea, precipitazione da sali sodici e precipitazione stechiometrica e sopra stechiometrica da sali ammoniaci. I materiali così preparati sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico tramite microscopia elettronica a scansione. L'analisi composizionale dei materiali è stata effettuata mediante tecniche di spettroscopia di diffrazione elettronica mentre le caratteristiche termiche sono state valutate tramite analisi termogravimetrica ed analisi termica differenziale.

Introduzione

I fosfati ammonici metallici di formula generale $NH_4Me(II)PO_4 \cdot H_2O$ sono ampiamente utilizzati in campo industriale come pigmenti di vernici protettive per finiture su metallo e come ritardanti di fiamma nelle vernici e materie plastiche. Come fertilizzanti, possono essere una fonte di macro e micronutrienti (P, N, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, e Co). $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$ si è dimostrato utile per correggere la carenza di ferro (clorosi ferrica) nelle piante coltivate in terreni calcarei. Il FAP è anche usato come integratore alimentare. Fosfati di ammonio metallici $NH_4Me(II)PO_4 \cdot H_2O$ (con Me = Mn, Fe, Co, Ni) sono stati preparati da Bassett e Bedwell [1] mediante precipitazione da una soluzione acquosa contenente circa 0,5 M di un sale metallico, il solfato nel caso del Fe, il solfato o cloruro nel caso del Mn e il cloruro nel caso del Co e Ni, aggiunto a una soluzione satura di $(NH_4)_2HPO_4$ in eccesso di circa 10 M. Il precipitato risultante è stato digerito a 85°C per 24-48 h, dopodiché il prodotto microcristallino è stato filtrato e lavato con acqua deionizzata. Infine il prodotto lavato è stato essiccato sotto vuoto. Altri metodi sono riportati in letteratura come la sintesi idrotermale [2] e tramite reazione allo stato solido a bassa temperatura [3]. Nel 2006 Li et al. [4] proposero di sintetizzare il $LiFePO_4$ a partire dal FAP. Nello stesso anno Wang et al. [5] proposero una sintesi che partendo da Fe(III) ed utilizzando il solfito come agente riducente, portava alla formazione di FAP che poi veniva decomposto con litio acetato per dare il $LiFePO_4$. Li [6] e Wang [7] hanno anche riportato la sintesi di $LiFePO_4$ a partire da FAP tramite microonde. Più recentemente Gao [8] ha riportato la sintesi di $LiFePO_4$ usando $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , $FePO_4$ e NH_4FePO_4 come precursori e Zhang [9] la preparazione di $LiFePO_4$ /composito con nanotubi. In questo rapporto si valuterà come i differenti metodi di sintesi possano influire sulla morfologia del prodotto di reazione.

Il fosfato ammonico ferroso (FAP) nella sintesi del $LiFePO_4$

Preparazione del FAP

In chimica il termine precipitazione descrive il fenomeno di separazione di una sostanza solida da una soluzione. Tale separazione può avvenire a seguito di una reazione chimica o per una variazione delle condizioni fisiche della soluzione - ad esempio, la temperatura. Le fasi della precipitazione si possono distinguere in nucleazione e accrescimento. La nucleazione consiste nella formazione di microcristalli di soluto, appunto dei "nuclei" di cristallizzazione, che tendono ad accrescersi; l'accrescimento consiste invece nell'ingrossamento di questi cristalli ad opera di altro soluto che attornia il cristallo e stabilisce con esso interazioni di tipo elettrostatico. È possibile che a causa di una soprassaturazione, la nucleazione prevalga sull'accrescimento, formando in tal caso un colloide, che è inseparabile mediante ordinari mezzi fisici dal resto della soluzione. Nella precipitazione in fase omogenea la generazione del reattivo precipitante avviene ad opera di una reazione chimica che mantiene ad un livello estremamente basso la sua concentrazione. Questo determina la formazione di pochi nuclei che progressivamente si ingrandiscono dando luogo ad un precipitato con dimensioni consistenti. Al contrario nella precipitazione da fase eterogenea, il reattivo precipitante è aggiunto alla soluzione molto rapidamente e questo causa una soprassaturazione che porta alla formazione di numerosi nuclei dalle piccole dimensioni.

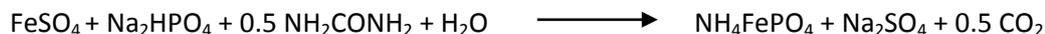
Quattro differenti metodologie sono state sperimentate per la preparazione del FAP:

1. Precipitazione in fase omogenea
2. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico
3. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico
4. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico

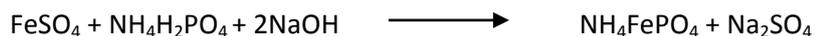
Precipitazione in fase omogenea. In questa tipo di precipitazione è stata utilizzata come fonte di sali ammoniaci l'urea, che a temperatura di 80°C, decompone secondo la reazione:



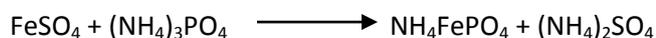
L'urea è stata aggiunta ad una soluzione di fosfato acido di sodio e solfato ferroso e la soluzione è stata scaldata a 90°C per favorire la precipitazione del FAP:



Nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico ad una soluzione di fosfato acido di ammonio e solfato ferroso è stato aggiunto dell'idrossido di sodio come reattivo precipitante:



Nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico ad una soluzione di solfato ferroso è stata addizionata una quantità stechiometrica di fosfato di ammonio:



Infine nella precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico, ad una soluzione di solfato ferroso è stata addizionata una quantità doppia di fosfato di ammonio:



I materiali sono stati caratterizzati tramite microscopia a scansione elettronica (SEM) accoppiata ad analisi di diffrazione dei raggi X secondari (EDS) per la caratterizzazione elementare utilizzando un microscopio JEOL, JSM-5510LV e un sistema IXRF EDS-2000. Per ogni campione è stata effettuata una misura a basso ingrandimento (X50), medio (X200) ed alto (X500) ingrandimento. L'analisi EDS è stata effettuata sia su punti singoli che in aree tramite analisi in scansione. Gli elementi ricercati sono stati P, Fe e S.

Analisi morfologica ed elementare dei campioni

Precipitazione in fase omogenea

A basso ingrandimento (X50) il materiale si presenta formato da grossi agglomerati di dimensioni superiori a 0.5 mm. Gli agglomerati sono simili tra loro. Essi si presentano di forma molto regolare e con superfici ben distinte e lati definiti.

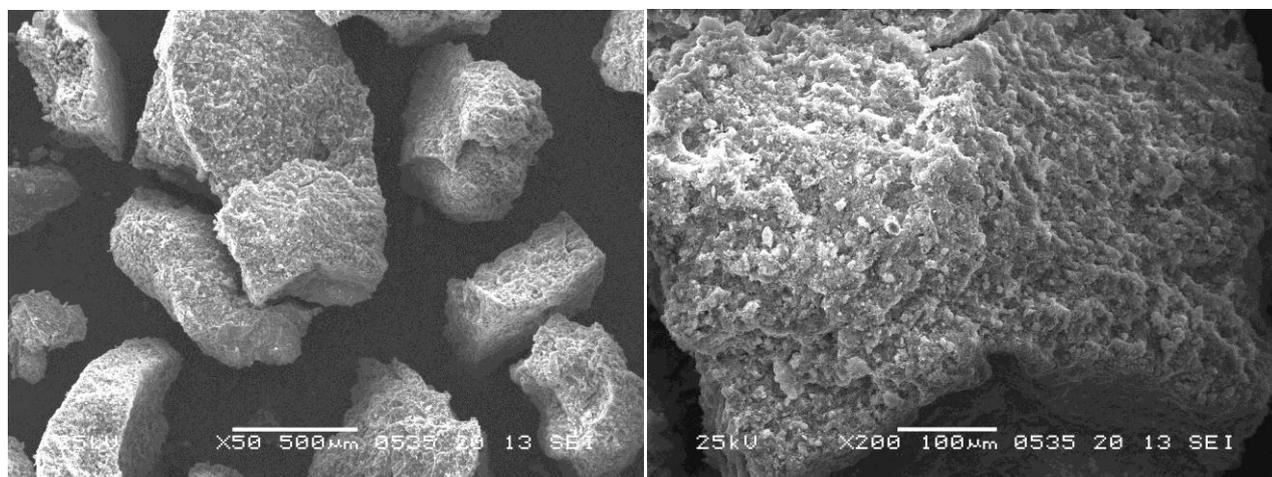


Figura 1. Microfotografie a due differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea.

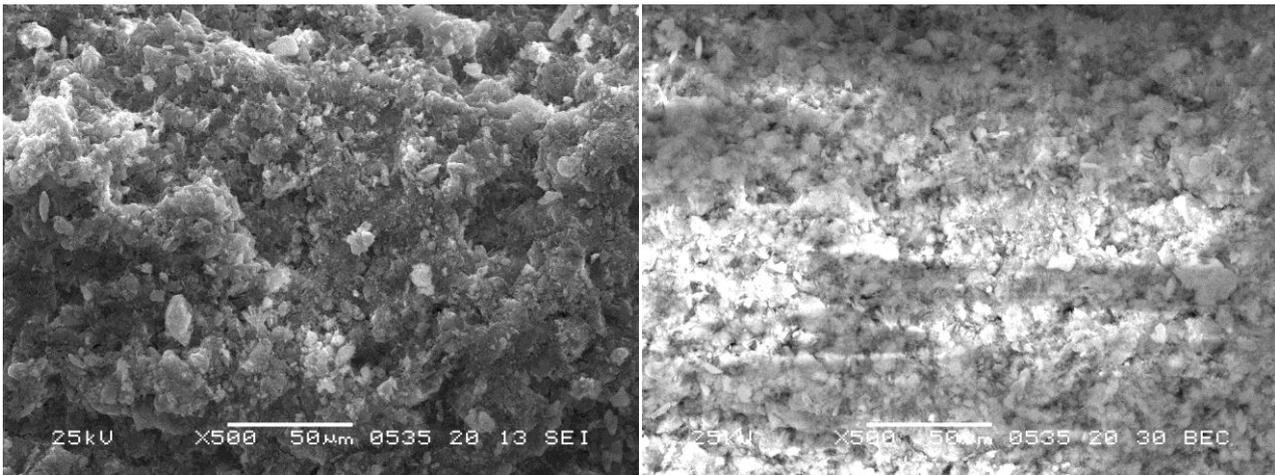


Figura 2. Microfotografie a 500 ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea in esposizione normale (sinistra) ed in back scattering (destra).

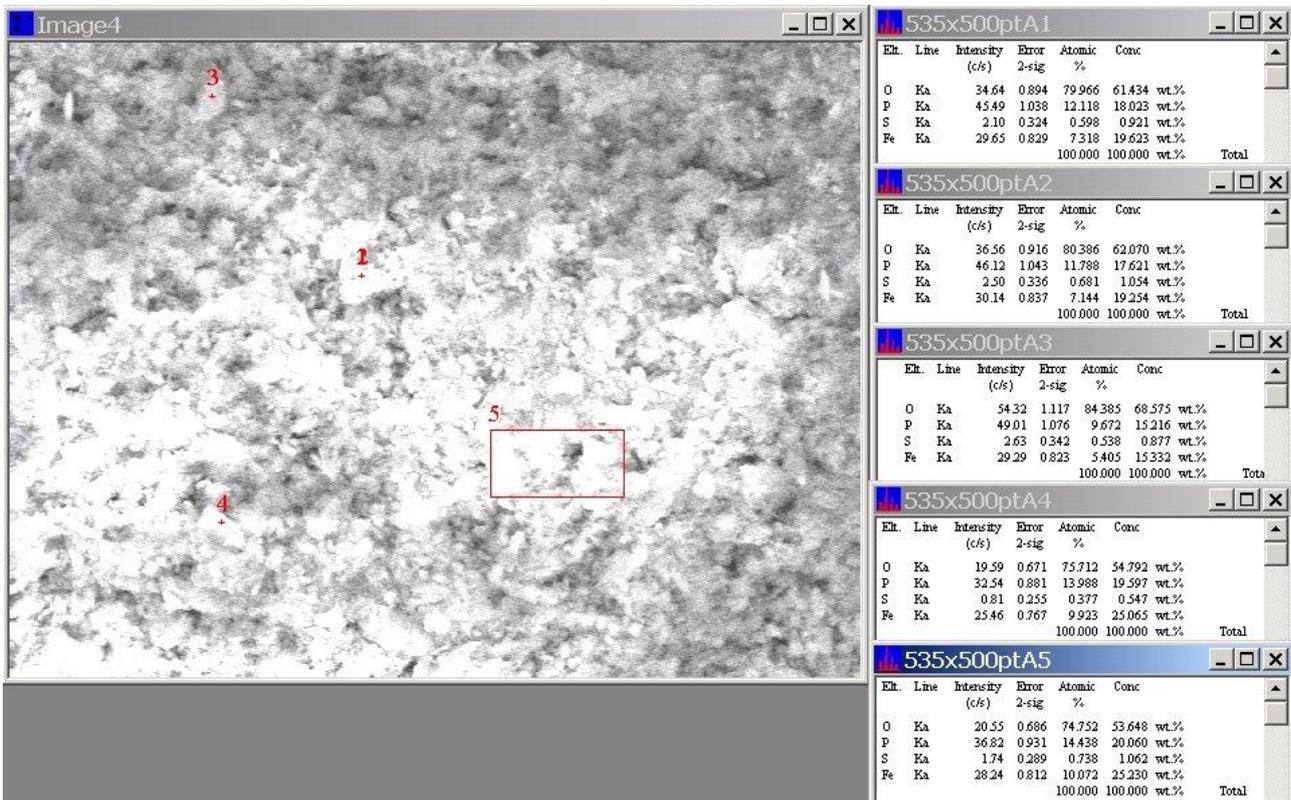


Figura 3. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

A più alto ingrandimento (X200) si possono osservare bene le superfici dei grani che si presentano formate da piani sovrapposti la cui degradazione dà origine a dei gradini. Una foto a più alto ingrandimento (X500) mostra tre di questi gradini. Le particelle di bordo hanno dimensioni dell'ordine del micron. La figura 3 mostra la mappa EDS presa su grani singoli (punti 2,3 e 4) ed una a scansione effettuata su più grani (quadrato 5).

Dato che il materiale appare molto uniforme anche a modesto ingrandimento è stata eseguita una mappa EDS presa su grani singoli (punti 1-6) ad ingrandimento X50.

Tabella 1. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	12,12	7,32	1,655738
2	11,79	7,14	1,651261
3	9,67	5,4	1,790741
4	13,99	9,92	1,410282
media	11,8925	7,445	1,597381
5	14,43	10,07	1,432969

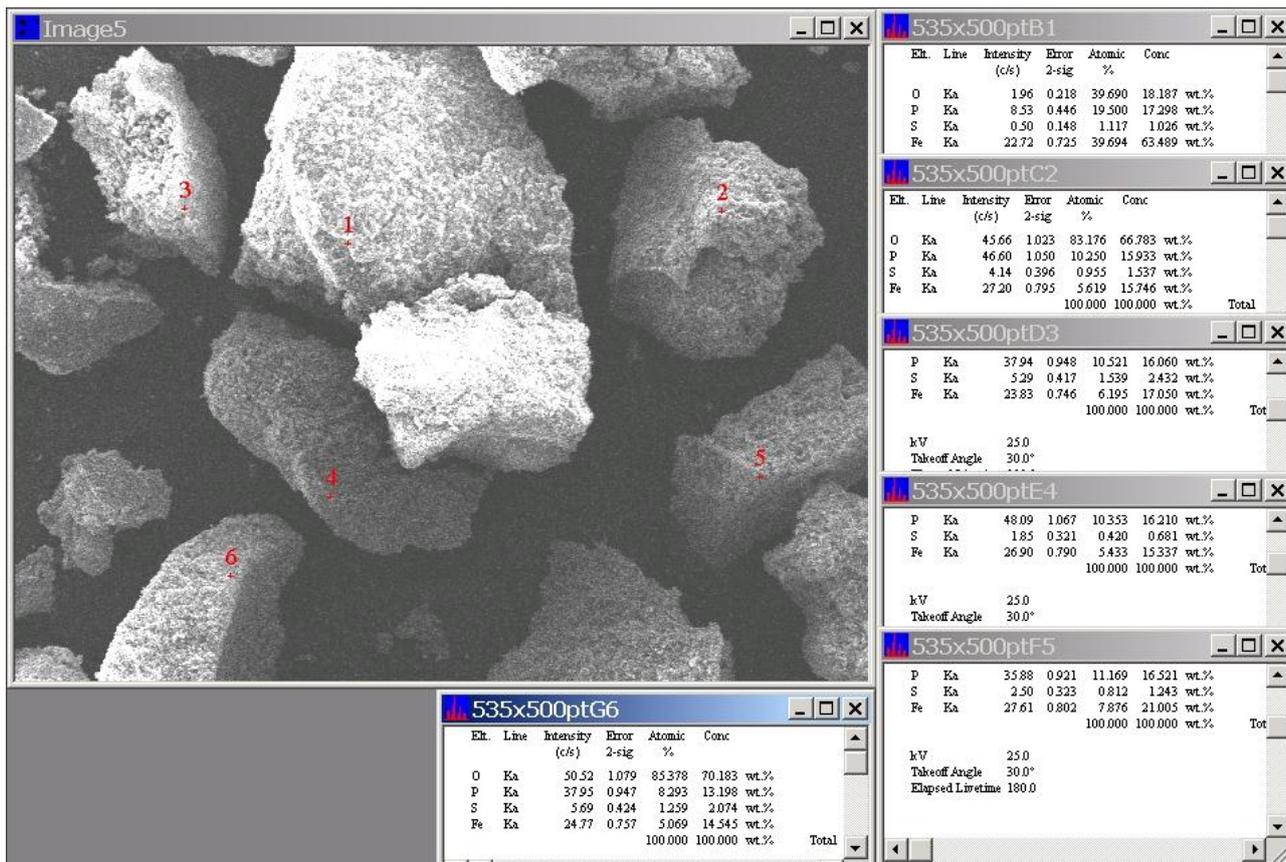


Figura 4. Microfotografia effettuata a 50 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Tabella 2. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	19,5	39,69	0,491308
2	10,25	5,62	1,823843
3	10,52	6,19	1,699515
4	10,35	5,43	1,906077
5	11,17	7,87	1,419314
6	6,57	5,06	1,298419
media	11,39333	11,64333	0,978528

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico

Le figure 5 e 6 riportano le microfotografie del materiale ottenuto per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico. Il materiale risulta formato da aggregati microscopici che già a basso ingrandimento (X50) mostrano una sorprendente granulosità. A più alto ingrandimento (X200) si osserva come questa granulosità è da imputarsi a delle strutture molto sottili che ricoprono la superficie del campione. Tali strutture osservate con un ingrandimento di 500 volte appaiono come sottili lamelle con una dimensione laterale molto sottile. Ad ingrandimenti di 2000 volte è possibile valutare che la dimensione laterale delle lamelle è inferiore al micron mentre le dimensioni superficiali possono raggiungere i 10 micron.

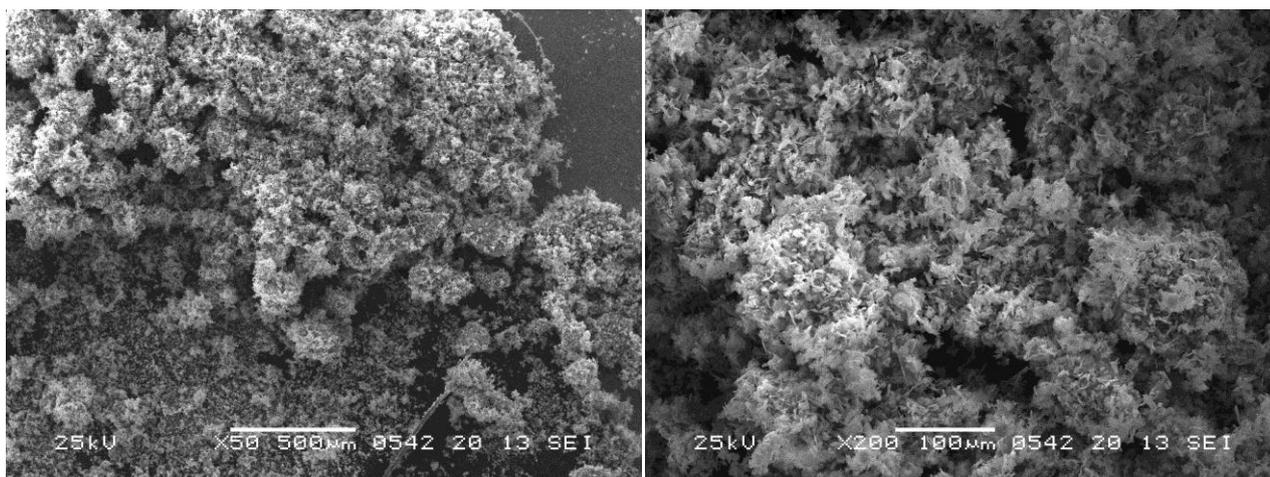


Figura 5. Microfotografie a due differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico.

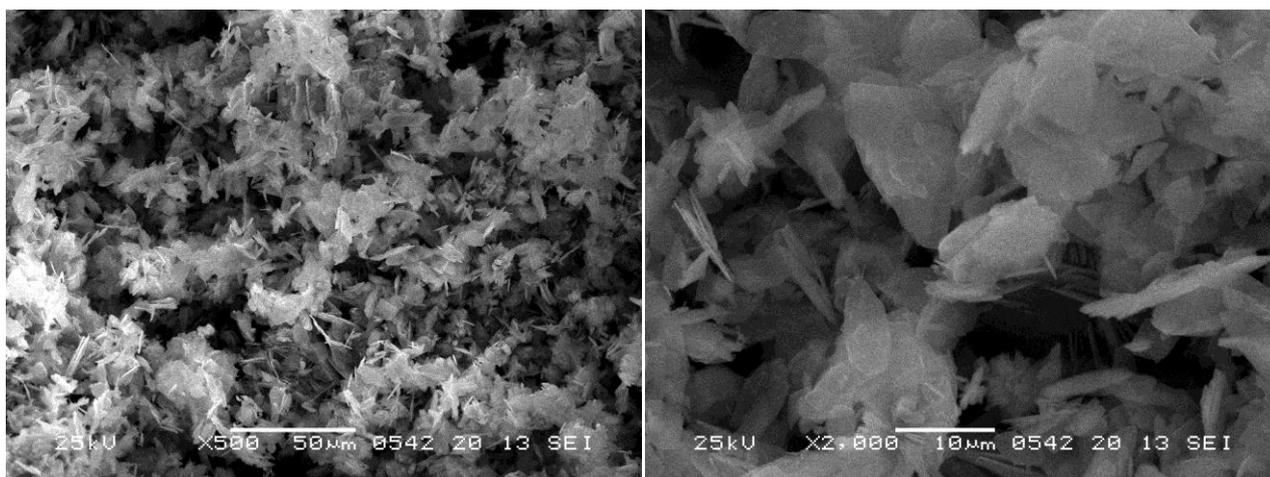


Figura 6. Microfotografie a due maggiori ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico.

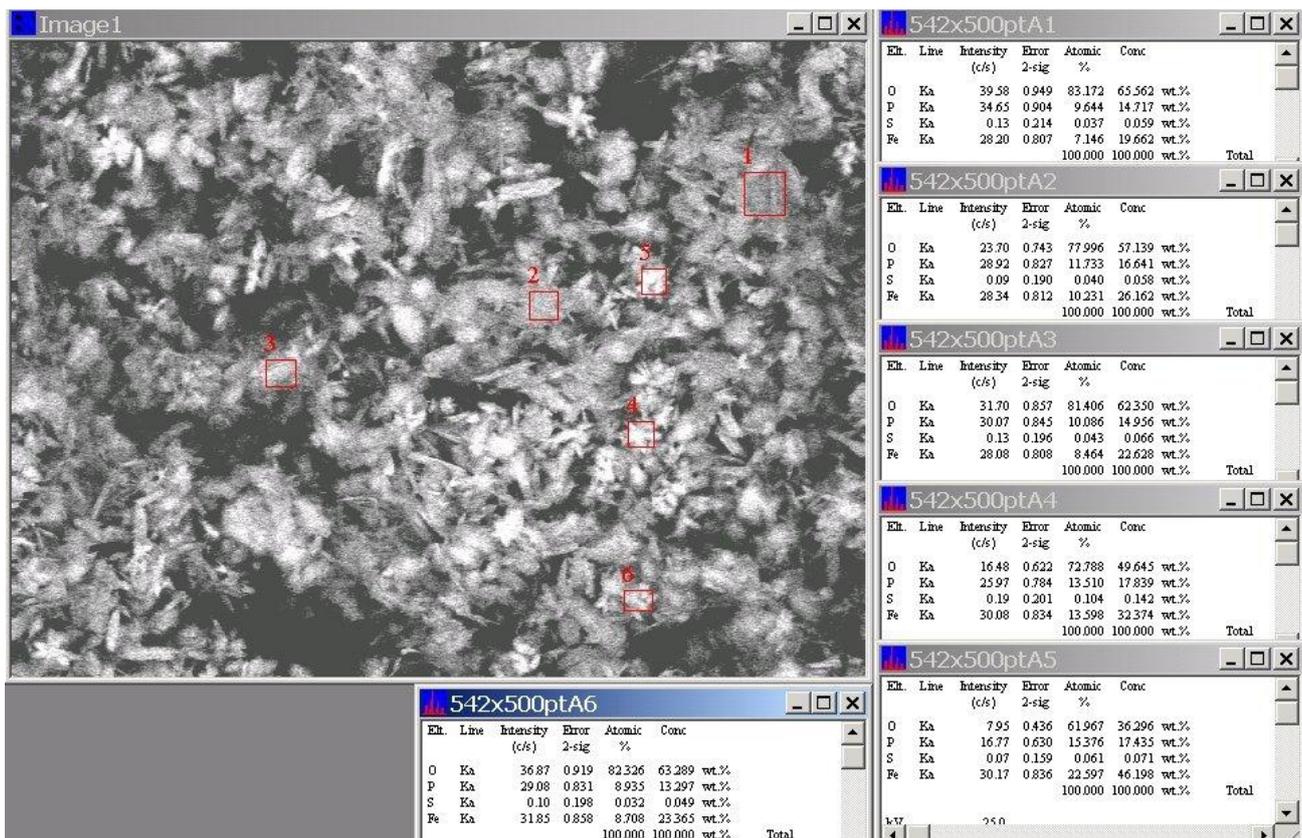


Figura 7 Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Il risultato dell'analisi elementare del materiale eseguita su sei punti è riportato in tabella 3.

Tabella 3. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	9,64	7,14	0,740664
2	11,73	10,23	0,872123
3	10,08	8,64	0,857143
4	13,51	13,6	1,006662
5	15,37	22,6	1,470397
6	8,93	8,71	0,975364
media	11,54	11,82	1,023968

Nonostante ci sia una variabilità nei differenti punti, il rapporto Fe/P medio è praticamente unitario.

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico

A basso ingrandimento (X50) il materiale si presenta formato da grossi agglomerati di dimensioni superiori a 0.5 mm. Gli agglomerati sono differenti tra loro. In particolare si distinguono due tipi di agglomerato. Il primo, formazione di tipo I visibile in alto a sinistra e a destra nella foto, ha una struttura granulare con numerose particelle di piccole dimensioni mentre il secondo, formazione di tipo II visibile al centro ed in basso, ha una struttura più piatta e sembra formato da numerosi strati paralleli sovrapposti.

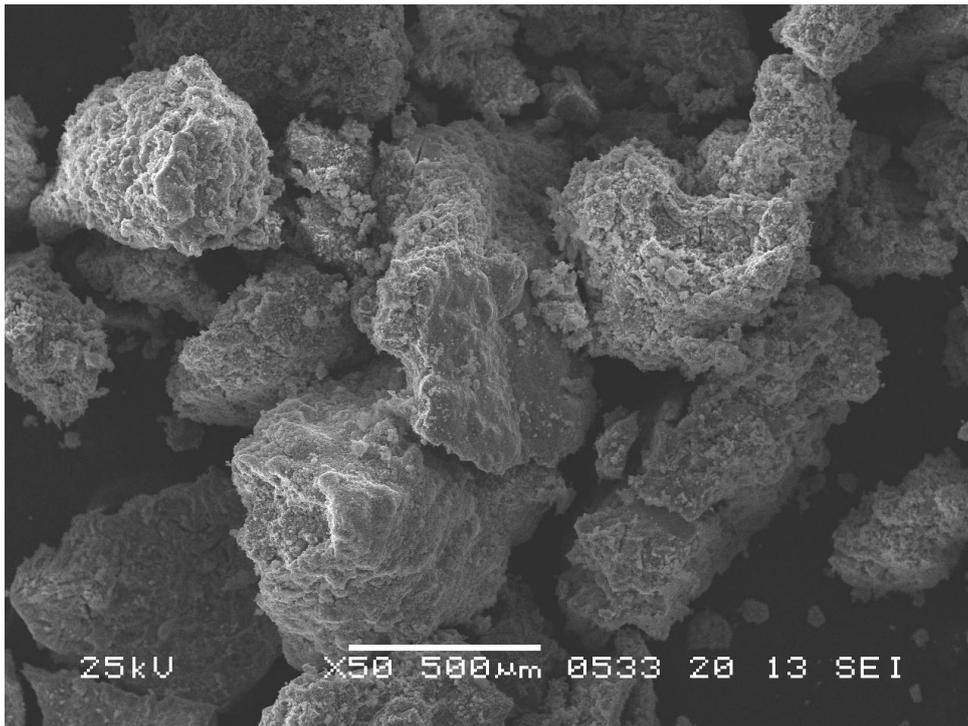


Figura 8. Microfotografia a basso ingrandimento (X50) effettuata sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico.

A più alto ingrandimento (X200) le formazioni di tipo I appaiono a loro volta formate da particelle di più piccola dimensione (circa 10 micron) agglomerate tra loro, entro le quali si nota una matrice con particelle di dimensioni ancora più piccole. Un ulteriore ingrandimento (X500) mostra ulteriormente la situazione in cui le particelle più grandi sono depositate su una superficie morfologicamente distinta formata da particelle dell'ordine del micron.

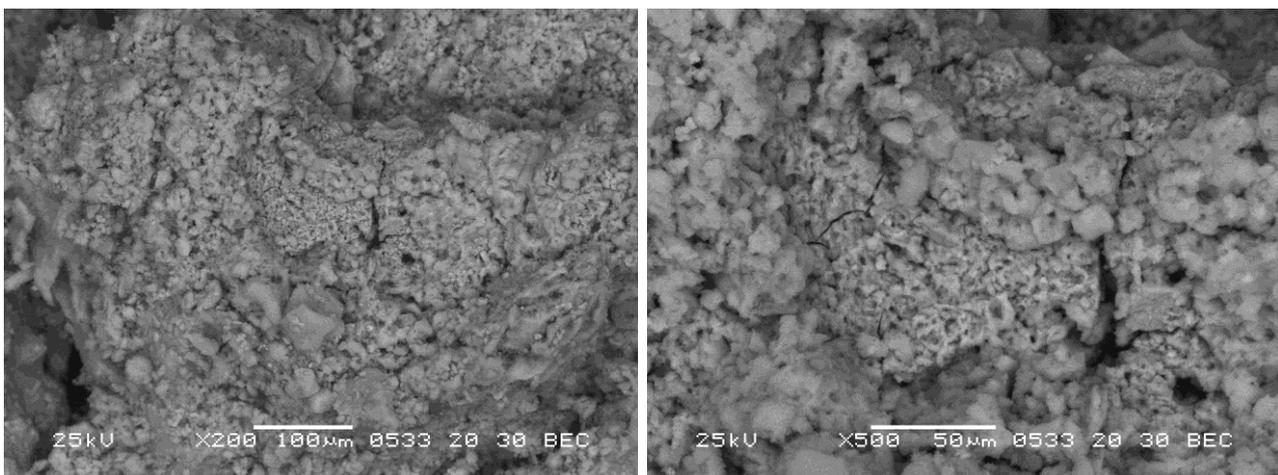


Figura 9. Microfotografie a due maggiori ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico sull'aggregato di primo tipo.

Una identica analisi effettuata sulle formazioni di tipo II mostra che le stesse sono formate da particelle a forma di piastrina di dimensioni molto variabili. La particella che si vede in primo piano in figura 9 ha dimensioni laterali superiori a 30-40 micron. A più alto ingrandimento si osservano particelle identiche per forma a quelle viste in precedenza ma con dimensioni dell'ordine di 10-20 micron.

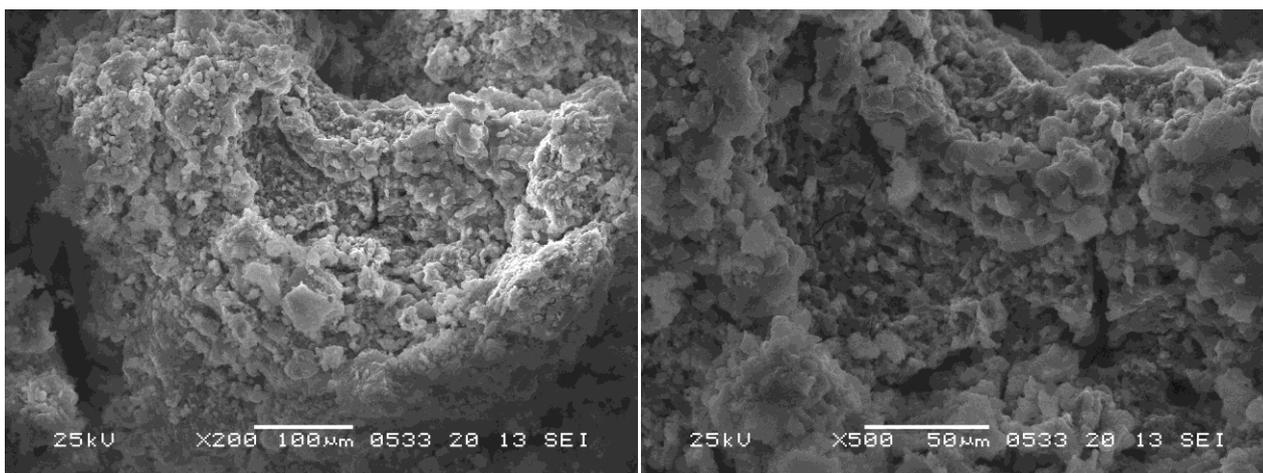


Figura 10. Microfotografie a due maggiori ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico sull'aggregato di secondo tipo.

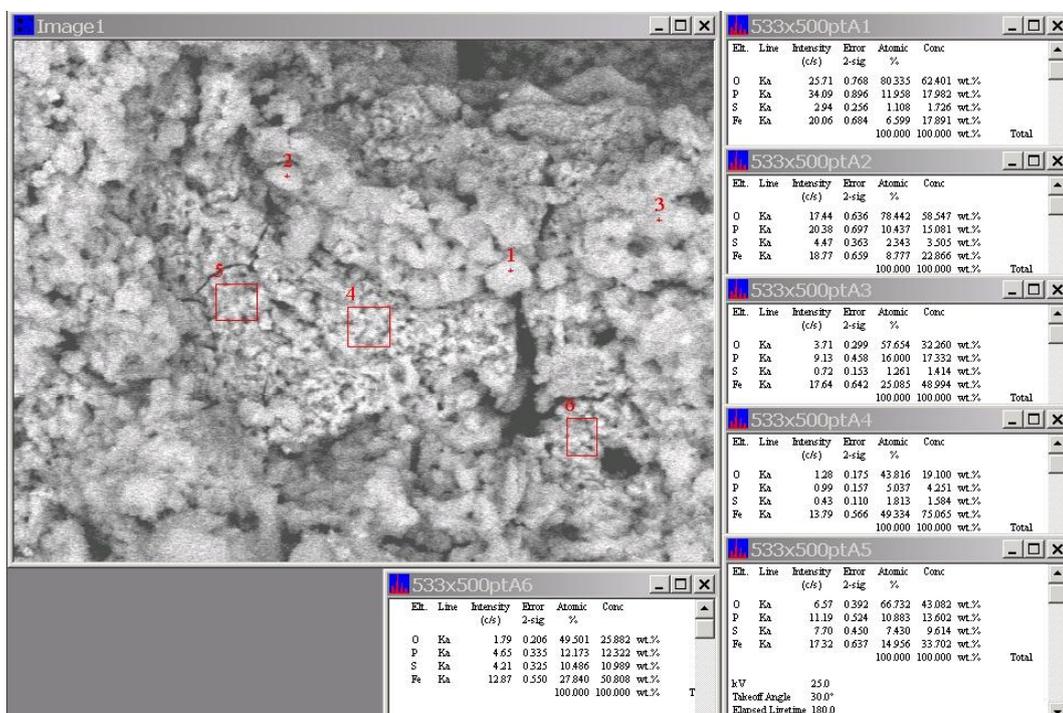


Figura 11. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Tabella 4. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	11.958	6.599	1,812093
2	10.437	8.777	1,189131
3	16.000	25.085	0,637831
media	12.798	13.487	1,213018
4	5.037	49.334	0,1021
5	10.883	14.956	0,727668
6	12.173	27.840	0,437249
media	9.364	30.710	0,422339

La figura 11 mostra la mappa EDS presa su grani singoli presumibilmente appartenenti alla fase II (punti 1,2 e 3) ed una a scansione effettuata su più grani presumibilmente appartenenti alla fase I (quadrati 4, 5 e 6).

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico

A basso ingrandimento (X50) il materiale risulta molto uniforme. Una struttura omogenea e granulosa è presente in un'area di svariati millimetri quadrati. I granuli appaiono maggiormente definiti nelle immagini successive ingrandite 200, 500 e 2000 volte. Fino a 500 ingrandimenti il campione mostra una grande uniformità e solo a più alto ingrandimento è possibile distinguere la forma dei grani che appaiono come piastrelle sovrapposte di piccolissime dimensioni (max 2X4 micron di superficie).

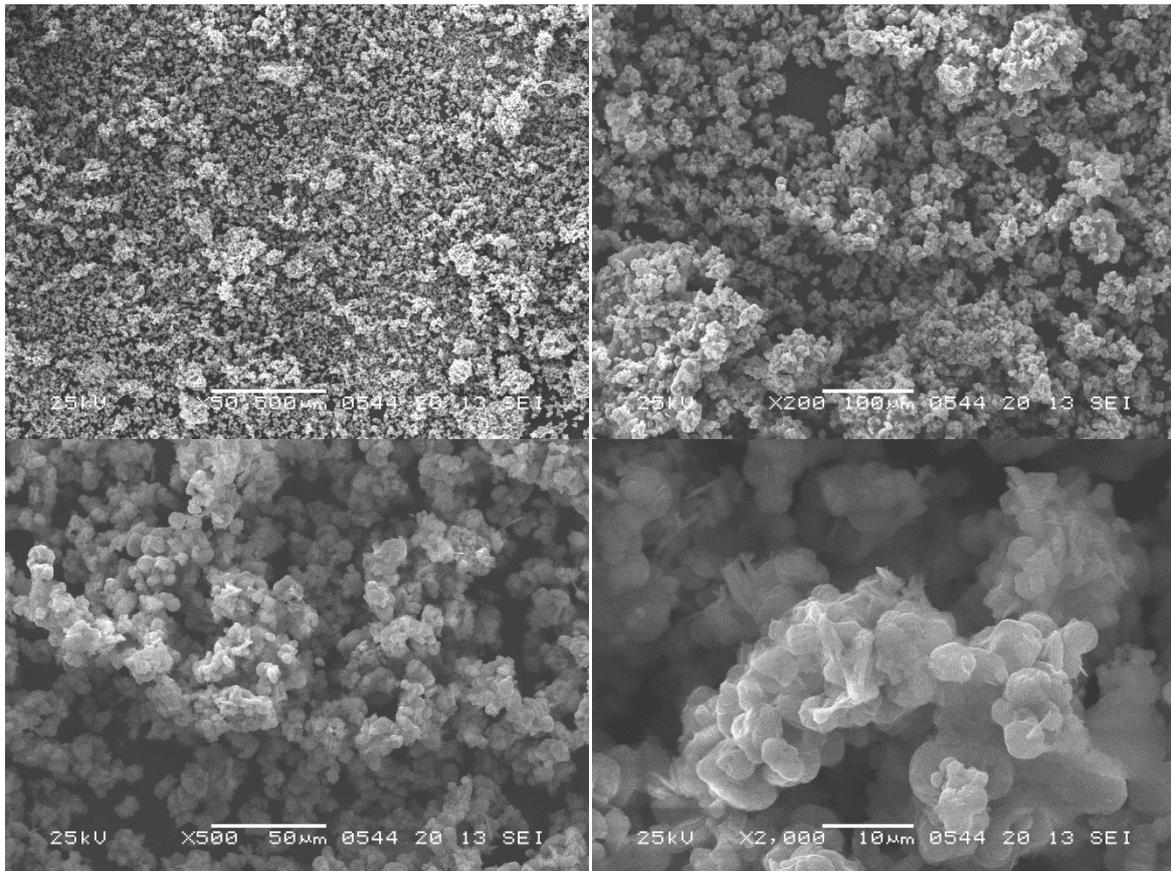


Figura 12. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.

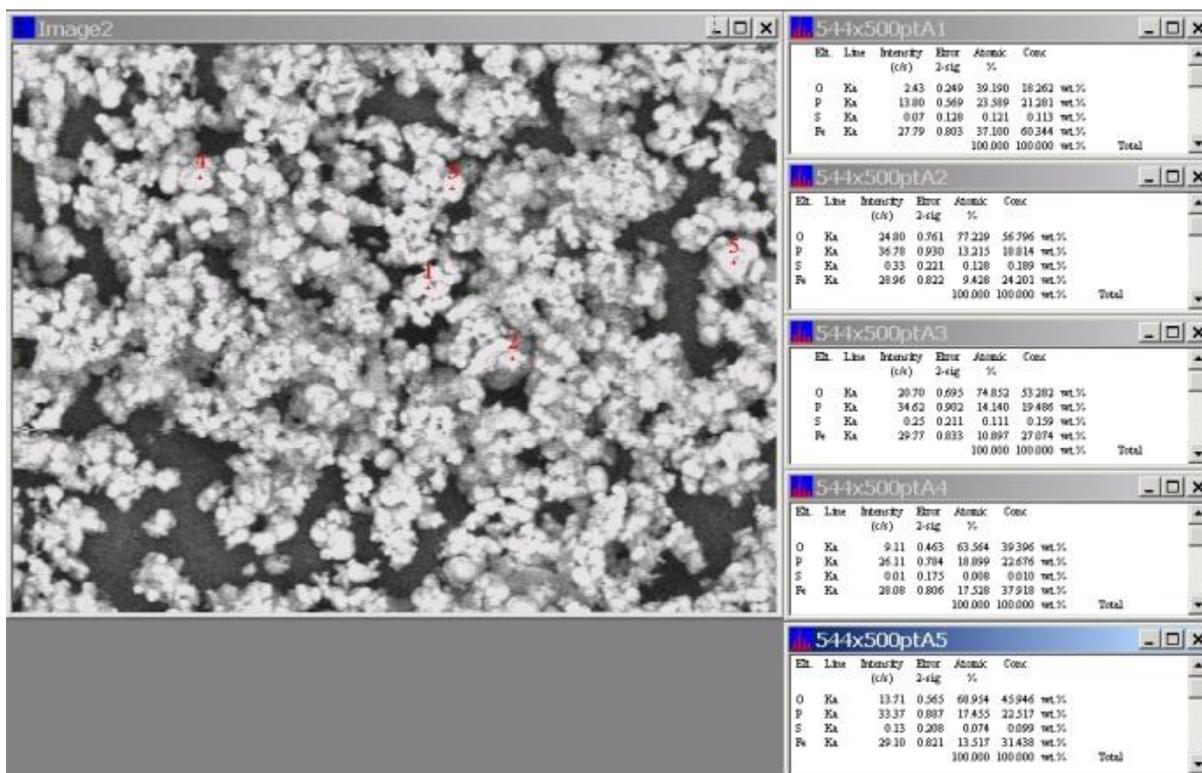


Figura 13. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Il risultato dell’analisi elementare del materiale eseguita su cinque punti è riportato in tabella 5.

Tabella 5. Risultato dell’analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	23,59	37,1	1,5727
2	13,21	9,48	0,717638
3	14,14	11	0,777935
4	10,9	17,52	1,607339
5	17,45	13,52	0,774785
media	15,858	17,724	1,117669

Anche in questo caso, nonostante i vari rapporti Fe/P si discostino notevolmente dall’unità, il rapporto medio dei valori è di 1,12. La tabella successiva mostra la percentuale atomica dello zolfo e la percentuale in peso riferita al gruppo SO₄.

Tabella 6. Risultato dell’analisi elementare riguardo al contenuto di zolfo. Sono riportati i valori del contenuto di zolfo sui punti e sulle scansioni e la loro media è riportata come percentuale in peso di solfato nel campione.

Materiale	S _{punti} media	S _{scan} media	S _{tot} media % _{at.}
1	0,919		0,919
2	0,052		0,052
3*	0,833	1,116	0,974
4	0,094		0,094

* = senza punti 1 e 6

La quantità di zolfo è particolarmente bassa nei campioni 2 e 4.

Analisi morfologica di altri materiali selezionati

Sintesi del materiale A1

Il materiale A1 è stato preparato per verificare la riproducibilità della preparazione. Sono stati sciolti 22.24 grammi di solfato ferroso eptaidrato [$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, MW = 278, 80 mn] in 80 ml di acqua demi ottenendo una soluzione 1 M. Questa è stata aggiunta goccia a goccia ad una soluzione contenente fosfato di ammonio $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4]$ sotto agitazione. Quest'ultima era stata preparata partendo da 9.2 grammi di acido fosforico all'85% in peso (pari a 7.82 grammi di acido fosforico, MW = 98, 80 mmoli) addizionati goccia a goccia a 27.0 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 8.64 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 246 mmoli) in un bagno ad acqua. La soluzione è lasciata in agitazione per 3 ore. Il precipitato è recuperato per filtrazione sotto vuoto. Si ottiene un solido gelatinoso filtrabile senza particolare difficoltà e colorato in grigio scuro. Il solido è lavato con 2 porzioni ciascuna da 10 ml di acqua, prelevato e seccato sotto vuoto per 12 ore. Il peso di A1 è pari a 5.0 grammi e si presenta come polvere grigio chiaro densa e dura. L'analisi ai raggi X mostra che il materiale è completamente amorfo. La resa in FAP (calcolato come $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MW = 186.8, pari a 26.7 mn) è del 33.4%.

Analisi morfologica del materiale A1

A basso ingrandimento (X50) il materiale si presenta formato da grossi agglomerati di dimensioni dell'ordine del decimo di millimetro. Gli agglomerati sono ricoperti da grani di dimensioni minori.

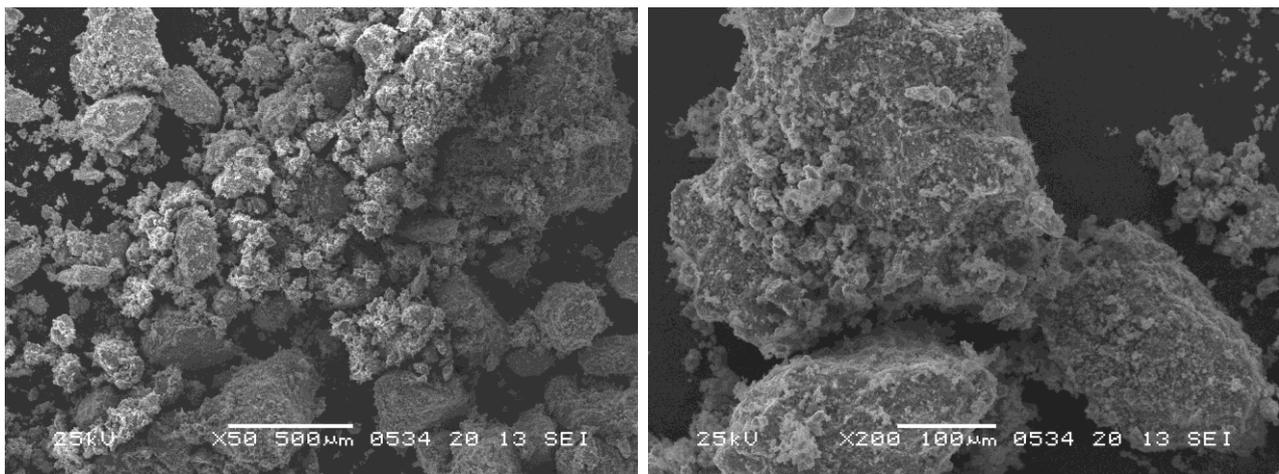


Figura 14. Microfotografie a basso ingrandimento effettuate sul campione A1.

A più alto ingrandimento (X200) si possono osservare bene tre singoli grani con dimensioni tra i 100 e i 300 micron ricoperti da piccole formazioni. Un ulteriore ingrandimento (X500) mostra la situazione in cui le particelle più grandi sono depositate su una superficie morfologicamente distinta formata da particelle dell'ordine del micron.

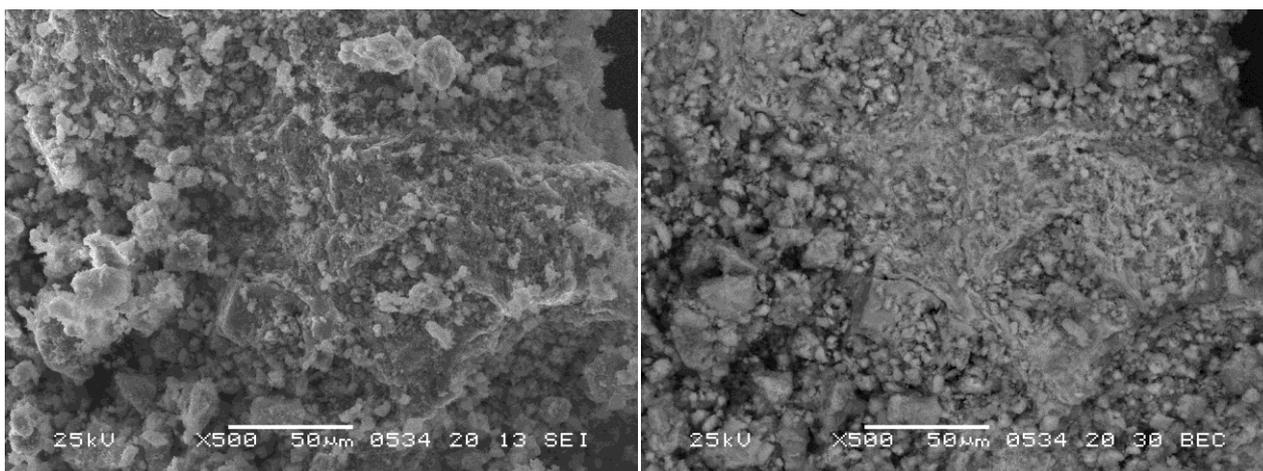


Figura 15. Microfotografie a più alto ingrandimento effettuate sul campione A1.

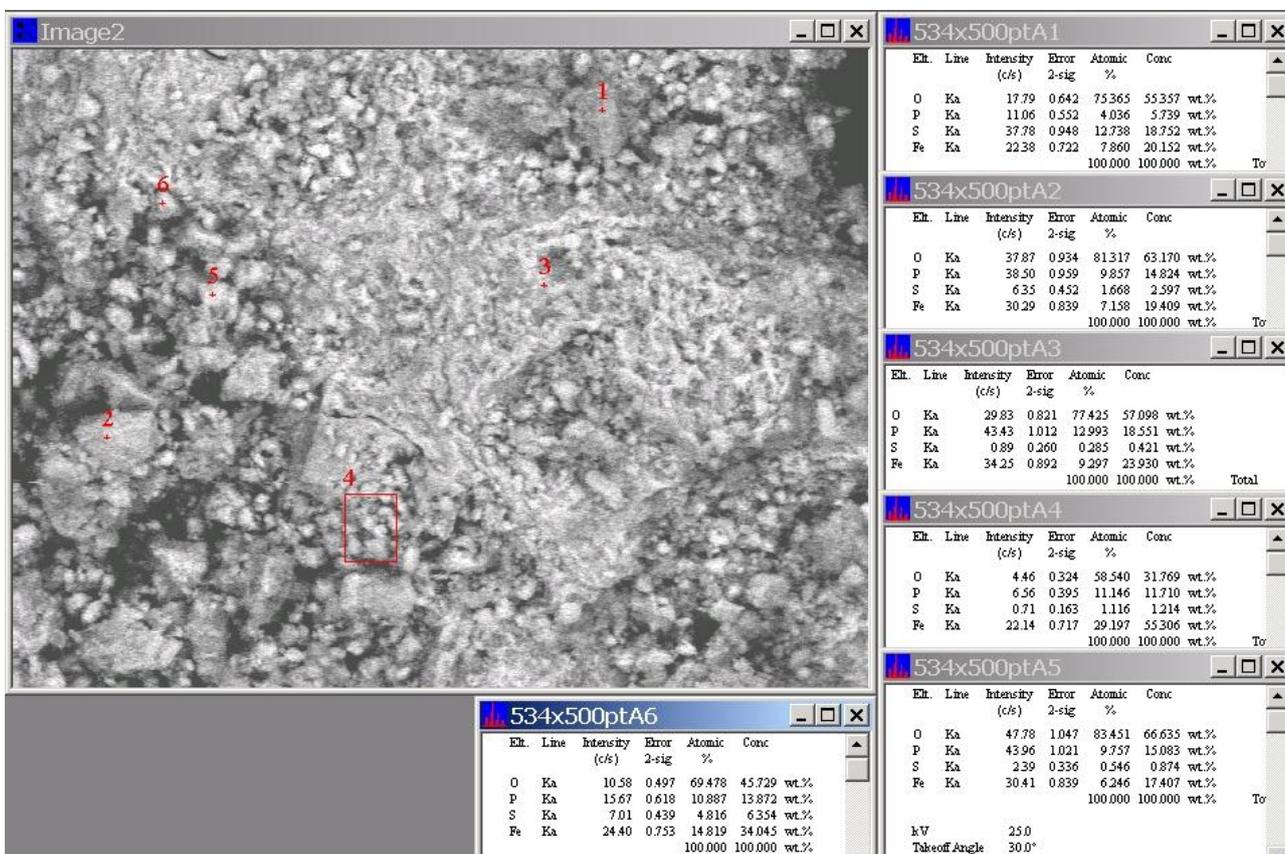


Figura 16. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione A1. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

La figura 16 mostra la mappa EDS presa su grani singoli (punti 1,2,3,5 e 6) ed una a scansione effettuata su grani singoli (quadrato 4).

Tabella 7. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	4,04	7,86	0,513995
2	9,85	7,16	1,375698
3	12,99	9,3	1,396774
5	9,76	6,24	1,564103
6	10,89	14,82	0,734818
media	9,506	9,076	1,047378
4	11,15	29,20	0,381849

Sintesi del materiale M1

Il materiale M1 è stato preparato per valutare l'effetto dell'aggiunta del reattivo precipitante (il solfato ferroso) sulla qualità del materiale. La reazione è stata condotta similmente alla reazione di precipitazione in fase eterogenea da fosfato di ammonio stechiometrico, ma la soluzione di solfato di ferro è stata aggiunta in un'unica porzione. E' stata preparata una soluzione contenente fosfato di ammonio $[(NH_4)_3PO_4]$ aggiungendo a 4.6 grammi di ammonio fosfato monobasico $[(NH_4)H_2PO_4]$ (pari a 40 mmoli, MW = 115) 8.8 g di soluzione ammoniacale al 32% in peso (pari a 2.81 grammi di ammonio idrossido, MW = 35, 80 mmoli). Sono stati pesati 11.12 grammi di solfato ferroso eptaidrato $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$, MW = 278, 40 mmoli] e sciolti in 30 ml di acqua demi. La soluzione di solfato ferroso è stata aggiunta alla soluzione di fosfato in una unica porzione. Si sciacqua il recipiente con ulteriori 10 ml di acqua che sono aggiunti alla reazione. Si lascia sotto forte agitazione a temperatura ambiente per 45 minuti. Il prodotto si presenta come una massa grigio chiaro molto uniforme e facile da filtrare. Quindi si filtra ed il filtrato è lavato con due porzioni di 20 ml di acqua sul filtro. Il prodotto si presenta come una malta grigio chiara ed è seccato per 24 h in dry room. Il prodotto si presenta come polvere sottile di colore grigio cerulea. Sul campione si esegue un'analisi spettroscopica ai raggi X. Il peso finale del campione è di 4.05 g. La resa in FAP (calcolato come $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$, MW = 186.8, pari a 21.7mn) è del 54%.

Analisi morfologica del materiale M1

A basso ingrandimento (X50) il materiale si presenta formato da piccoli agglomerati distribuiti su una superficie a granulometria microscopica. Gli agglomerati sono al massimo di dimensione pari a 0.1 mm. Essi si presentano di forma molto regolare e con superfici ben distinte e lati definiti.

A più alto ingrandimento (X200) si possono osservare bene le superfici dei grani che si presentano formate da minuscole formazioni simili a quelle sui quali i grani sono poggiati. Una foto a più alto ingrandimento (X500) mostra la superficie del grano e quella del substrato. Entrambi sembrano formati da strutture filamentose e ramificate di piccolissime dimensioni. Tali formazioni sono meglio osservabili nella foto scattata in back scattering.

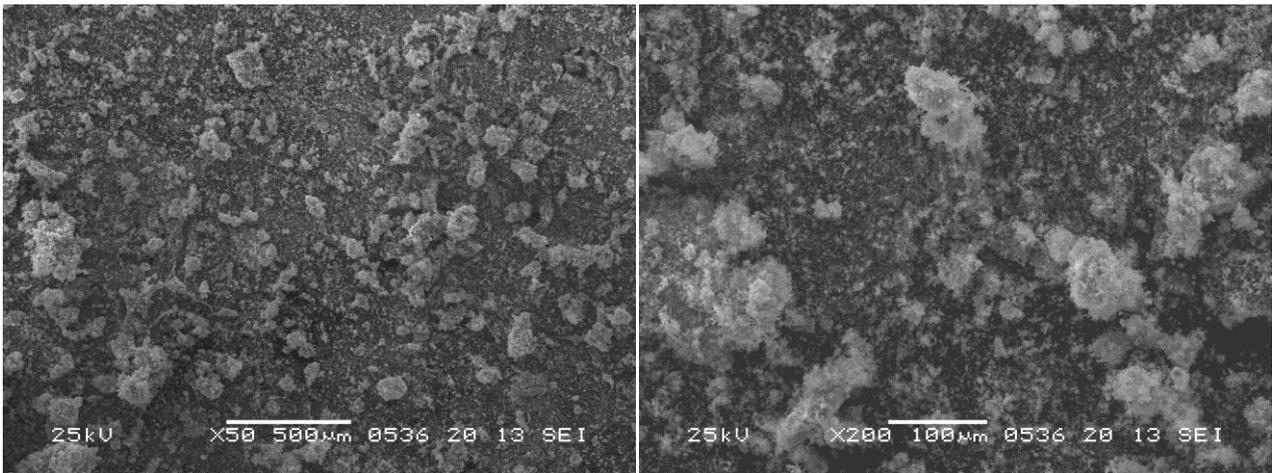


Figura 17 Microfotografia a 50 e 200 ingrandimenti effettuate sul campione M1.

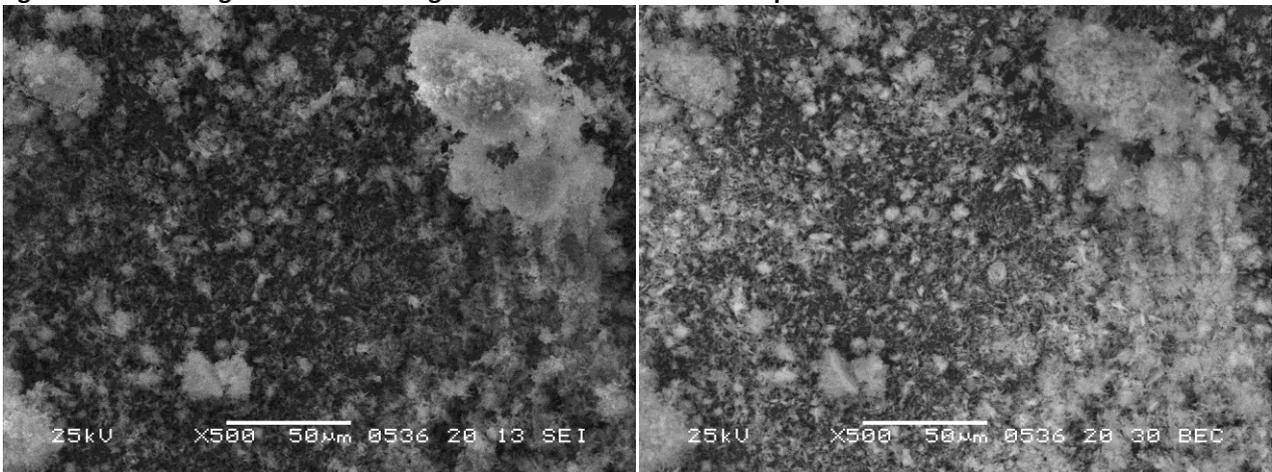


Figura 18. Microfotografie a 500 ingrandimenti effettuate sul campione M1. La foto in basso a destra è l'immagine in back scattering di quella in basso a sinistra.

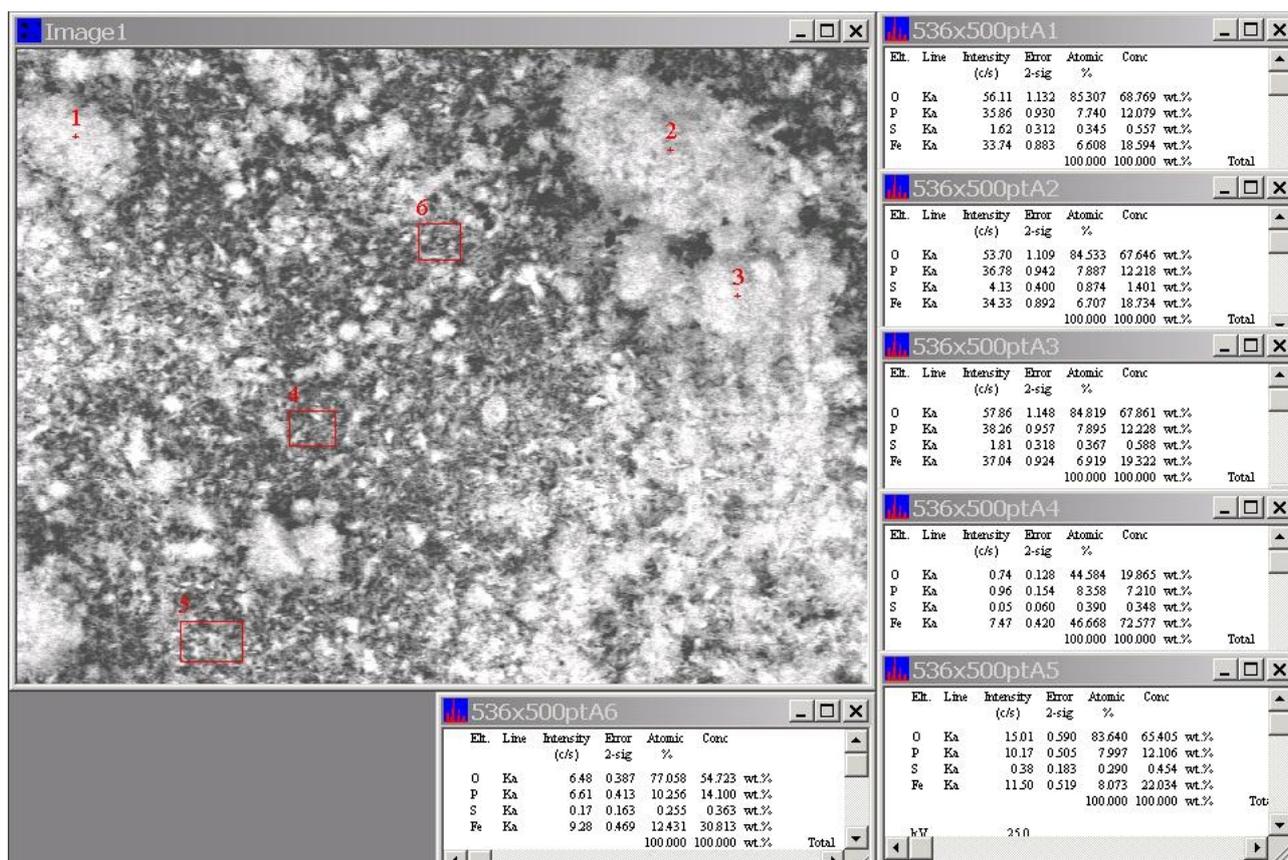


Figura 19. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione M1. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

La figura mostra la mappa EDS presa su grani singoli (punti 1,2 e 3) e due scansioni effettuate su più grani (quadrati 4,5 e 6).

Tabella 8. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	7,74	6,6	1,172727
2	7,88	6,7	1,176119
3	7,89	6,9	1,143478
media	7,83666667	6,733333	1,163861
4	8,35	46,6	0,179185
5	10,25	12,43	0,824618
6	14,43	10,07	1,432969
media	11,01	23,03333	0,478003

La tabella successiva mostra la percentuale atomica dello zolfo e la percentuale in peso riferita al gruppo SO₄.

Tabella 9. Risultato dell'analisi elementare riguardo al contenuto di zolfo nei campioni A1 e M1. Sono riportati i valori del contenuto di zolfo sui punti e sulle scansioni e la loro media è riportata come percentuale in peso di solfato nel campione.

Materiale	S _{punti} media	S _{scan} media	S _{tot} media % _{at.}	% peso SO ₄
A1	4.016	1.116	2.585	2.5
M1	0.530	0.267	0.403	0.4

Analisi termica e strutturale dei campioni selezionati

Sono stati analizzati i quattro campioni di ammonio ferro fosfato $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ preparati in modo diverso:

1. Precipitazione in fase omogenea
2. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico
3. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico
4. Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico

Le corrispondenti curve TGA e DTA dei campioni sono mostrate nelle figure 20-23.

Dai dati bibliografici risulta che durante riscaldamento del FAP, tra la temperatura ambiente e circa 500°C , si osserva una decomposizione a due stadi continui. Il primo stadio è attribuito alla perdita di acqua e il secondo alla perdita di acqua e di ammoniaca. Se il materiale è analizzato in azoto il prodotto finale è $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$. La perdita di peso teorica è del 23.53%, il che corrisponde ad un residuo del 76.47% [3,10,11].

Le caratteristiche temperature dei vari stadi di decomposizione dipendono dalla morfologia del materiale. Secondo Yuan e altri [3], che hanno studiato un materiale nanometrico, sulla curva DTA sono presenti due effetti endotermici con i massimi rispettivamente a 105°C e a 218° da collegare con le perdite di acqua e acqua e ammoniaca. Inoltre hanno osservato un effetto esotermico (massimo a 555°C) attribuito alla trasformazione di fase. Invece nel materiale macrocristallino ottenuto mediante sintesi idrotermica le temperature caratteristiche dei segnali endotermici sulla DTA sono 260°C , 370°C e 410°C [11].

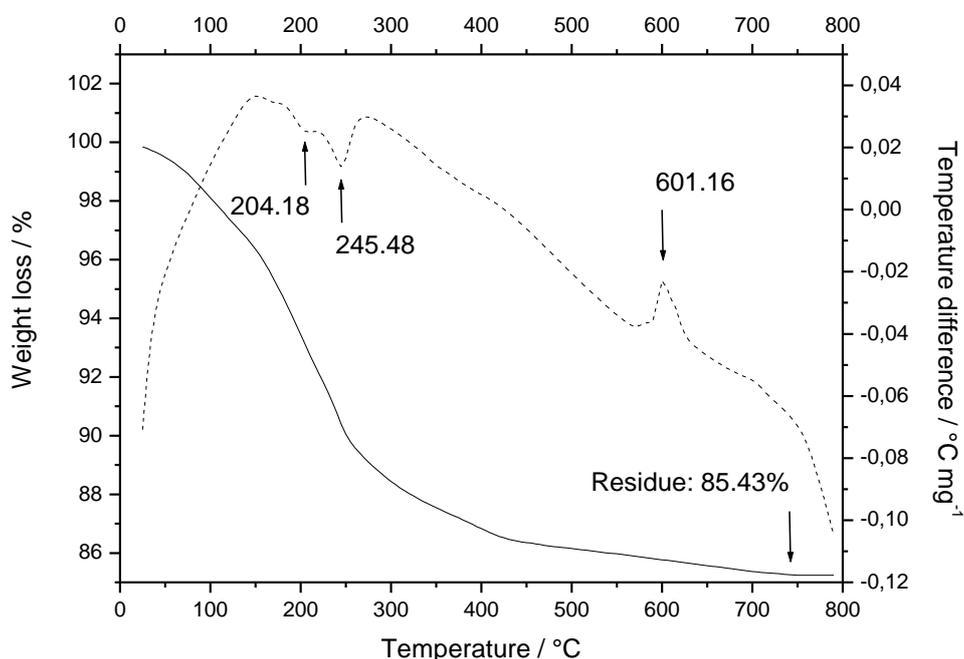


Figura 20. Termogravimetria (linea continua) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) del campione ottenuto mediante precipitazione in fase omogenea.

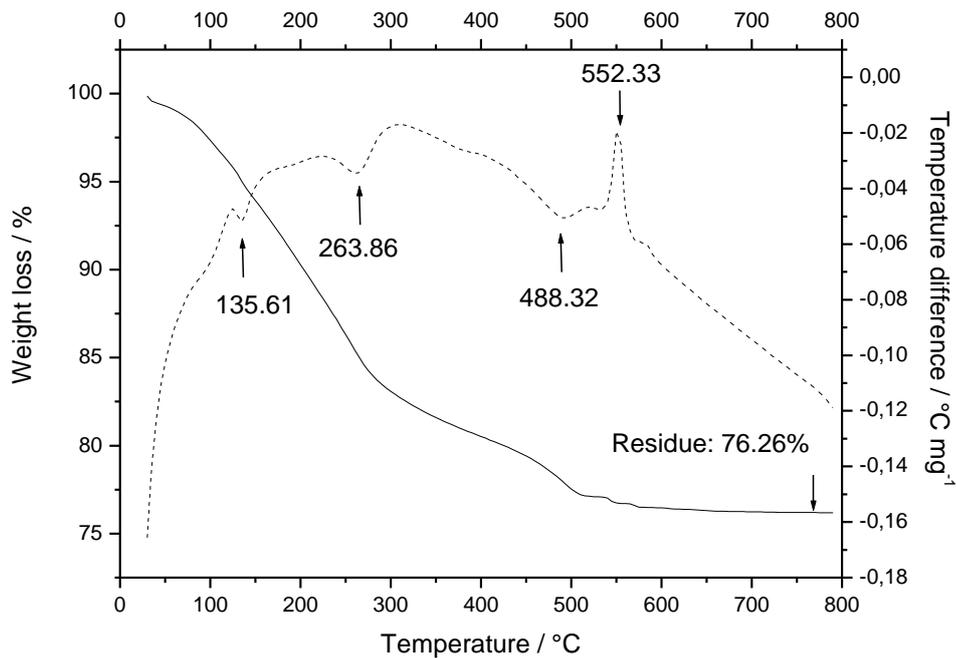


Figura 21. Termogravimetria (linea continua) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) del campione ottenuto mediante precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico

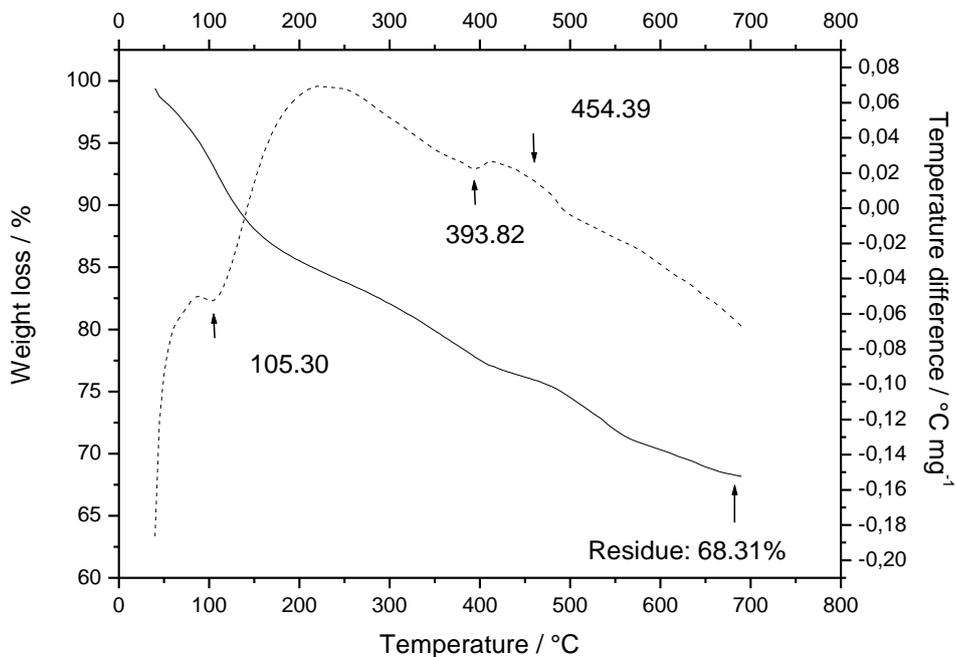


Figura 22. Termogravimetria (linea continua) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) del campione ottenuto mediante precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico.

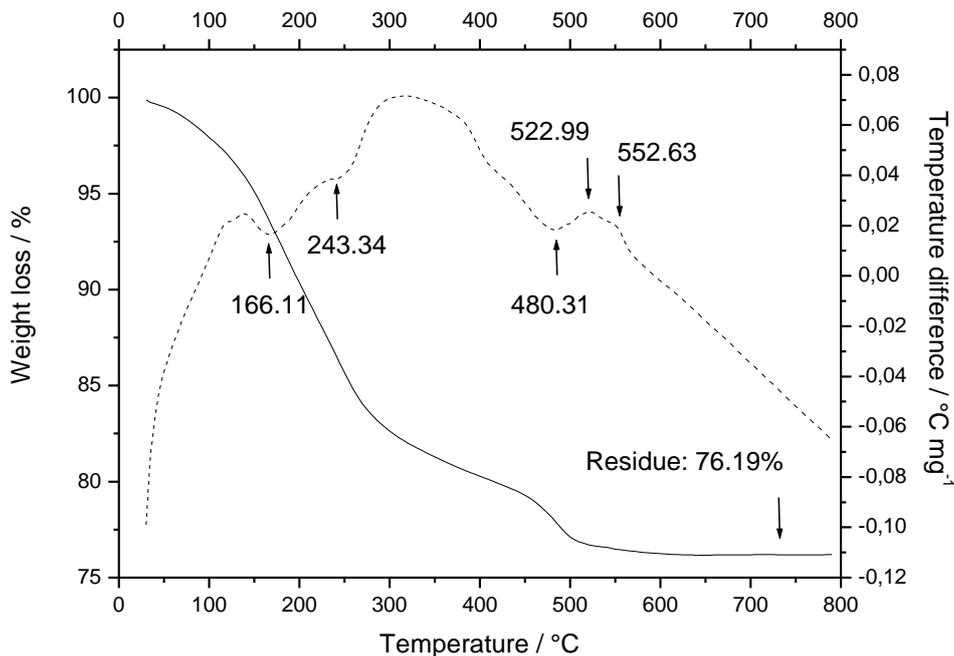


Figura 23. Termogravimetria (linea continua) e analisi termica differenziale (linea tratteggiata) del campione ottenuto mediante precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.

Il campione ottenuto per precipitazione in fase omogenea (figura 20) presenta un valore del residuo fisso dell' 85.4% (molto elevato rispetto al 76,47% teorico). Nella curva DTA si evidenziano due segnali endotermici con i massimi a 204,18°C e 245,48°C e un segnale esotermico con il massimo a 601,16°C.

I risultati dell' analisi termo gravimetrica del campione ottenuto per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico (figura 21) sono i più simili a quelli riportati in bibliografia [10], infatti il residuo fisso ha il valore del 76,26% ed anche l'andamento della curva DTA è molto simile a quella riportata da Yuan [3]. Sono presenti tre segnali endotermici con i massimi a 135,6°C, 263,7°C e 483,3°C e un segnale esotermico con il massimo a 552,3°C. Confrontando le curve relative all'analisi termica differenziale risulta che il comportamento di entrambi i FAP è molto simile. Al contrario l'analisi termo gravimetrica da' risultati assai differenti. Per giustificare l'alto valore del residuo fisso del campione ottenuto mediante precipitazione in fase omogenea si potrebbe ipotizzare la presenza di qualche impurezza o altro prodotto di reazione termicamente stabile fino a 800°C.

Il campione ottenuto mediante precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico (figura 22) ha un residuo del 69,3%; inoltre si osserva che tale perdita di peso si manifesta in maniera continua fino a circa 700°C, comportamento che potrebbe essere causato dalla presenza di qualche residuo di reazione termicamente instabile. La curva DTA ha un andamento leggermente differente rispetto a quello osservato nei precedenti due campioni. Inoltre il segnale relativo agli effetti termici è meno definito e i picchi appaiono più larghi.

Anche nel campione ottenuto per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico (figura 23) il residuo fisso, pari al 76,19%, è prossimo a quello teorico mentre la curva DTA, pur avendo un andamento simile a quella del campione ottenuto per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico (figura 21), presenta dei picchi meno definiti e più larghi.

La figura 24 riassume i risultati ottenuti dall'analisi XRD. Il materiale ottenuto per precipitazione in fase omogenea ed il materiale ottenuto per precipitazione in fase eterogenea da fosfato di ammonio stechiometrico appaiono amorfi. Al contrario i materiali ottenuti per precipitazione in fase eterogenea da fosfato di ammonio sopra stechiometrico o da fosfato di sodio stechiometrico appaiono cristallini. I due

picchi situati a 10,032° e 31,664° sono stati identificati appartenenti alla struttura cristallina del $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (carta numero 45-0424).

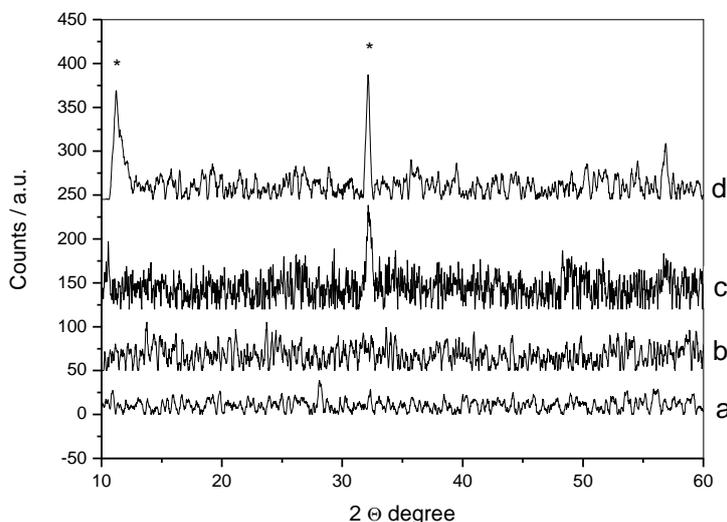


Figura 24. Spettri di diffrazione dei materiali sintetizzati: a) precipitazione in fase omogenea, b) precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico, c) precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico, d) precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.

Conclusioni

Quattro differenti metodologie di sintesi hanno portato alla formazioni di altrettanto differenti tipologie di FAP caratterizzate da un proprio aspetto morfologico e contraddistinte da peculiari caratteristiche cristallografiche e termogravimetriche. Ulteriori due preparazioni sono state effettuate per valutare la riproducibilità del metodo di preparazione e l'effetto della velocità nell'aggiunta del reattivo. Le quattro differenti tipologie di materiale saranno utilizzate come precursori nella sintesi del LiFePO_4 . La morfologia e le proprietà elettrochimiche dei materiali ottenuti saranno ulteriormente studiate.

Riferimenti bibliografici

1. H. Bassett, W.L. Bedwell, "Studies of phosphates. Part II. Orthophosphates of the type $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ", J. Chem. Soc. (1933), 871–876.
2. N. Barros, C. Airoidi, J.A. Simoni, B. Ramajo, A. Espina, J.R. García, "Calorimetric determination of the effect of ammonium-iron(II) phosphate monohydrate on Rhodic Eutrudox Brazilian soil", Thermochim. Acta, 441 (2006), 89–95.
3. A.Q. Yuan, J. Wu, Z.Y. Huang, K. Wu, S. Liao, Z.F. Tong, "Synthesis of $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano-plates via solid-state reaction at low temperature and its thermochemistry properties", Materials Research Bulletin, 43 (2008), 1339–1345.
4. W. Li, J. Gao, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, "Preparation and Characterization of LiFePO_4 from a Novel Precursor of $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", Journal of The Electrochemical Society, 153 (2006), F194-F198.
5. Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nul, "High-Rate LiFePO_4 Electrode Material Synthesized by a Novel Route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", Adv. Funct. Mater., 16 (2006), 2135–2140.
6. W. Li, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, Ji. Gao, C. Tang, "Preparation and characterization of LiFePO_4 from $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different microwave heating conditions", J. Solid State Electrochem., 11 (2007), 799–803.

7. L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, "Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 6778–6783.
8. J. Gao, J.J. Li, X.M. He, C.Y. Jiang, C.R., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4/C Cathode Materials from Different Precursors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011), 2818–2825.
9. Y. Zhang, P. Du, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, Y. Lv, "Synthesis and electrochemical properties of gyroscope-like lithium iron phosphate/multiwalled carbon nanotubes composites by microwave-assisted sol-gel method", *Synthetic Metals*, 161 (2011), 548–551.
10. B. Ramajo, A. Espina, N. Barros, J.R. Garcia, "Thermal and thermo-oxidative decomposition of ammonium-iron(II) phosphate monohydrate", *Thermochim. Acta* 487 (2009) 60–64.
11. V. Barron and J. Torrent, "Crystallochemical properties of $\text{NH}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *J. Agric. Food Chem.* 42 (1994) 105–107.