



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca e sviluppo di materiali e processi per la realizzazione di materiali anodici con prestazioni migliorate. Test elettrochimici su nanotubi di TiO_2 ottenuti mediante ossidazione di un substrato in titanio

A. Pozio, G.B. Appetecchi

RICERCA E SVILUPPO DI MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI ANODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. TEST ELETTROCHIMICI SU NANOTUBI DI TiO₂ OTTENUTI MEDIANTE OSSIDAZIONE DI UN SUBSTRATO DI TITANIO

A. Pozio, G.B. Appetecchi (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
Introduzione	5
Descrizione delle attività svolte e risultati	5
<i>Preparazione nano-tubi TiO₂</i>	5
<i>Caratterizzazione elettrochimica</i>	5
<i>Parte sperimentale</i>	5
<i>Risultati</i>	6
Conclusioni	8
Riferimenti bibliografici	8
Abbreviazioni ed acronimi	9

Sommario

Il presente rapporto descrive la caratterizzazione elettrochimica di anodi costituiti da nanotubi di ossido di titanio (TiO_2) ottenuti mediante ossidazione di un substrato in titanio. Gli anodi sono stati investigati in semicelle Li/elettrolita liquido/ TiO_2 in termini di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica a differenti regimi di corrente. Le attività sono state eseguite nel periodo ottobre 2011 - settembre 2012.

Circa il 92% della capacità teorica è erogata a C/10 mentre ad elevati regimi di corrente ($\geq 1\text{C}$) la capacità fornita non supera un terzo del valore teorico. Tuttavia, i valori di capacità forniti dai nano-tubi di TiO_2 , soprattutto ad elevate densità di corrente, sono da considerarsi tra le più elevate (se non le più elevate in assoluto) relativamente ad elettrodi che non impiegano alcun additivo ad elevata conduzione elettronica. Cicli prolungati eseguiti al 100% DOD hanno mostrato un decremento progressivo in capacità che, dopo 200 cicli consecutivi di scarica/carica, risulta pari al 58% del valore iniziale, corrispondente ad una perdita pari a 0.2% ad ogni ciclo. Quest'ultima, tuttavia, è risultata dovuta ad impoverimento di elettrolita nel separatore. L'efficienza coulombica si mantiene prossima al 100% anche dopo prolungati cicli di scarica/carica.

Introduzione

L'attività prevista nell'obiettivo B riguarda la ricerca di materiali anodici per celle al litio particolarmente adatte per le applicazioni nelle reti elettriche, con l'obiettivo di migliorare le prestazioni degli anodi prodotti mantenendo basso il costo e l'impatto ambientale. Tra i materiali selezionati figura l'ossido di titanio a motivo della sua elevata capacità specifica (168 mA h g^{-1}), stabile tensione di cella durante quasi tutta la durata della scarica, ottima ciclabilità, basso costo ed impatto ambientale [1]. Nel precedente anno di attività sono stati sintetizzati per via elettrochimica nanotubi di TiO_2 ottenuti (per accrescimento) su un substrato di titanio (mediante ossidazione del titanio metallico) [2]. Test elettrochimici hanno mostrato prestazioni piuttosto promettenti e, pertanto, è stato deciso di proseguire la ricerca su tali materiali nel periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012. Tuttavia, l'esiguo deposito di TiO_2 (su substrato di titanio) ha reso difficoltosa la determinazione esatta della capacità degli elettrodi preparati, stimata comunque insufficiente per applicazioni in batteria. Ne deriva, pertanto, la necessità di sintetizzare TiO_2 in quantità più elevate al fine di preparare anodi aventi capacità (per unità di area attiva) di interesse per applicazioni pratiche alla rete elettrica. La preparazione e la caratterizzazione elettrochimica di anodi a base di TiO_2 è stata oggetto di parte delle attività svolte nell'ambito dell'obiettivo B nel periodo di attività ottobre 2011 – settembre 2012 [3].

Tuttavia è stato deciso di condurre, in parallelo, un'investigazione elettrochimica più dettagliata su anodi costituiti da nano-tubi di ossido di titanio (TiO_2) ottenuti mediante elettrosintesi di un substrato in titanio. Gli anodi sono stati investigati in semicelle anodiche Li/elettrolita liquido/ TiO_2 in termini di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica a differenti regimi di corrente. Le attività sono state eseguite nel periodo ottobre 2011 – settembre 2012. I risultati sono riportati nel presente rapporto tecnico.

Descrizione delle attività svolte e risultati

Preparazione nano-tubi di TiO_2

La preparazione dei nano-tubi di TiO_2 mediante sintesi elettrochimica è riportata in dettaglio nel rapporto tecnico [4].

Caratterizzazione elettrochimica

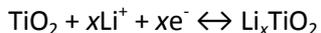
Parte sperimentale

Gli elettrodi costituiti da nano-tubi di TiO_2 sono state caratterizzati in celle Li/elettrolita/ TiO_2 ove il contro-elettrodo è costituito da litio metallico mentre l'elettrolita, supportato da un disco in fibra di vetro, è una soluzione di LiPF_6 (1 M) in EC/DEC (rapporto in peso 1:1). La realizzazione delle celle, alloggiata all'interno di contenitori in PET aventi tipologia "T" [5], è descritta in dettaglio nel rapporto tecnico [5]. L'area attiva è pari a 1.54 cm^2 .

Le celle sono state investigate mediante cicli di scarica-carica eseguiti, a differenti regimi di corrente (C/10, C/5, C/2, C, 2C, 3C), nell'intervallo di tensione 1.4 – 2.5 V (20°C) mediante un potenziostato/galvanostato multicanale Maccor 4000. Le prestazioni sono state valutate in termini di capacità, ritenzione di capacità, cicli di vita ed efficienza coulombica. La realizzazione delle celle ed i test elettrochimici sono stato eseguiti all'interno di un ambiente ad atmosfera controllata (camera secca) avente un tenore di umidità inferiore a 10 ppm.

Risultati

Il processo di intercalazione (reversibile) nell'ossido di titanio avviene secondo la reazione



ove il grado di intercalazione x dello ione litio all'interno della struttura di TiO_2 è strettamente correlato alla cinetica del processo di inserzione e decresce con l'aumentare del regime di corrente. L'ossido di titanio (nella fase anatase) possiede una capacità specifica teorica pari a 168 mA h g^{-1} ed un potenziale di intercalazione pari a 1.78 V rispetto la coppia redox Li/Li^+ . Il profilo di scarica ottenuto a $C/10$ (Figura 1) risulta molto prossimo al comportamento teorico. Questo risultato dimostra la validità del processo di elettrosintesi dei nano-tubi di TiO_2 .

In Figura 1 sono riportati profili tensione/capacità (pannello superiore) e l'evoluzione della capacità specifica (pannello inferiore), a differenti regimi di corrente, di anodi costituiti da nano-tubi di TiO_2 a 20°C . Si osserva un plateau attorno 1.7 V che interessa quasi tutto il profilo di scarica. Pertanto, i nano-tubi di TiO_2 sono in grado di erogare energia a tensione costante (caratteristica molto apprezzata in batteria). L'aumento della densità di corrente comporta un plateau in scarica progressivamente meno pronunciato

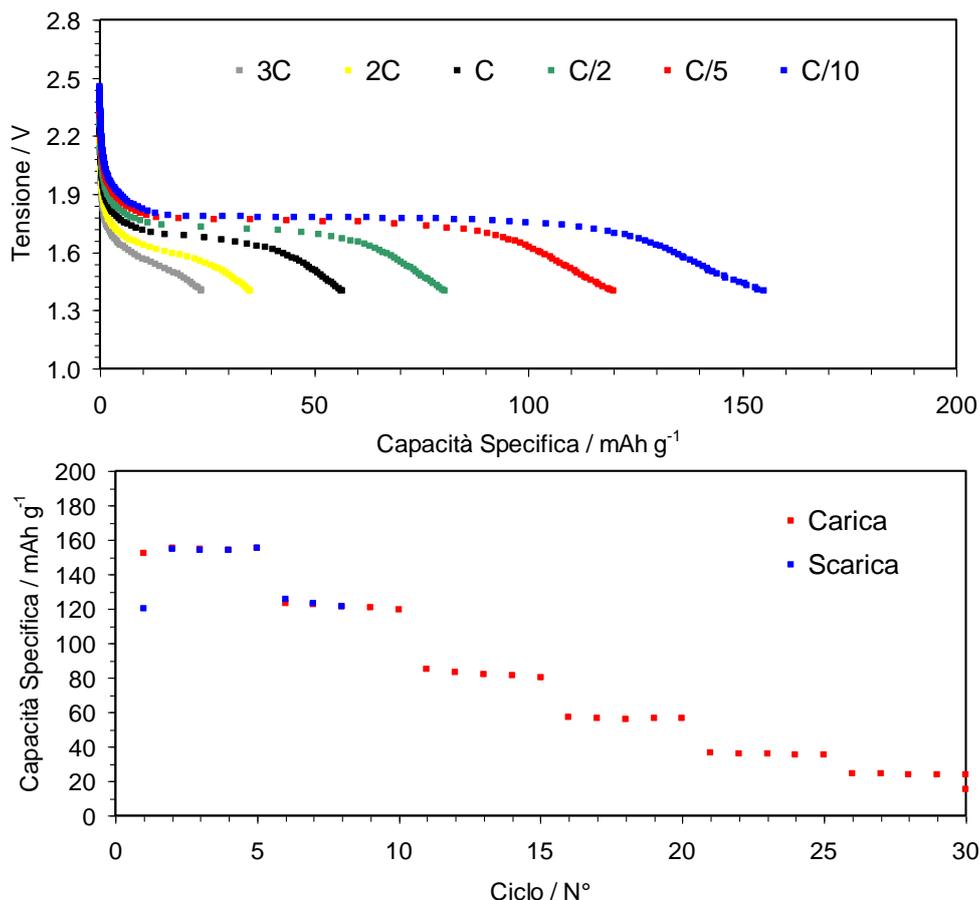


Figura 1. Profili tensione/capacità (pannello superiore) ed evoluzione della capacità specifica (pannello inferiore), a differenti regimi di corrente, per celle $\text{Li}/\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}/\text{TiO}_2$ a 20°C .

dovuto all'esaltazione dei fenomeni diffusivi nell'elettrodo e nell'elettrolita. La caduta ohmica incrementa da 250 mV a circa 600 mV per un aumento del regime di corrente da $C/10$ a $3C$. Circa il 92% della capacità teorica viene erogata a $C/10$ con un progressivo decremento per crescenti valori della densità di corrente.

Ad elevati regimi di corrente ($\geq 1C$) la capacità erogata è inferiore ad un terzo di quella teorica (a 3C appena 14% del valore teorico è scaricato). Questi risultati, illustrati in Tabella 1, sembrano indicare una ritenzione di capacità non elevata con l'aumento della densità di corrente. Tuttavia, è opportuno tenere presente che nessun additivo ad elevata conduzione elettronica è stato addizionato ai nano-tubi di TiO_2 . Quest'ultimo, al pari di altri materiali attivi (sia anodici che catodici), presenta una bassa conducibilità elettronica e richiede necessariamente la presenza di un buon conduttore elettronico (ad ed., carbone) per erogare elevate capacità a densità di corrente apprezzabili. Pertanto, le capacità fornite dai nano-tubi di TiO_2 , soprattutto ad elevate densità di corrente, sono da considerarsi tra le più elevate (se non le più elevate in assoluto) relativamente ad elettrodi che non impiegano alcun additivo ad elevata conduzione elettronica. I valori apprezzabili in capacità specifica esibiti ad alte densità di corrente ($\geq 1C$) devono essere attribuiti al breve cammino compiuto da elettroni (a cationi Li^+) all'interno dei nano-tubi di TiO_2 .

Tabella 1. Valori di capacità specifica erogati in scarica a differenti regimi di corrente da celle $Li/LiPF_6-EC-DEC/TiO_2$ a $20^\circ C$. Il grado di intercalazione dello ione litio è stato riportato.

Regime di corrente	Capacità specifica / $mA\ h\ g^{-1}$	Grado di intercalazione Li^+
C/10	154	0.46
C/5	122	0.36
C/2	83	0.25
1C	57	0.17
2C	36	0.11
3C	24	0.07

Gli anodi costituiti da nano-tubi di TiO_2 sono stati sottoposti anche a prolungati cicli di scarica/carica, eseguiti a C/10 ad una profondità di scarica (DOD) pari a circa il 100%, al fine di verificarne le prestazioni in condizioni gravose. I profili tensione-capacità, riportati nel pannello superiore della Figura 2, mostrano un decremento progressivo in capacità che, dopo 200 cicli consecutivi di scarica/carica, risulta pari a $90\ mA\ h\ g^{-1}$ (58% del valore iniziale) corrispondente ad una perdita (in capacità) pari a 0.2% a ciclo. Di converso, il plateau in scarica rimane inalterato attorno 1.7 V come mostrato chiaramente dalla Figura 2.

Dopo 200 cicli consecutivi di scarica/carica, una ulteriore quantità di soluzione elettrolitica è stata addizionata alla cella. I risultati, riportati nel pannello inferiore della Figura 2, mostrano che il decadimento in capacità è correlato all'impovertimento di elettrolita nel separatore piuttosto che alle caratteristiche del materiale anodico. Dopo il ripristino della soluzione elettrolitica si osserva, difatti, un progressivo incremento in capacità verso i valori iniziali. L'efficienza coulombica si mantiene prossima al 100% anche dopo prolungati cicli di scarica/carica condotti al 100% di DOD.

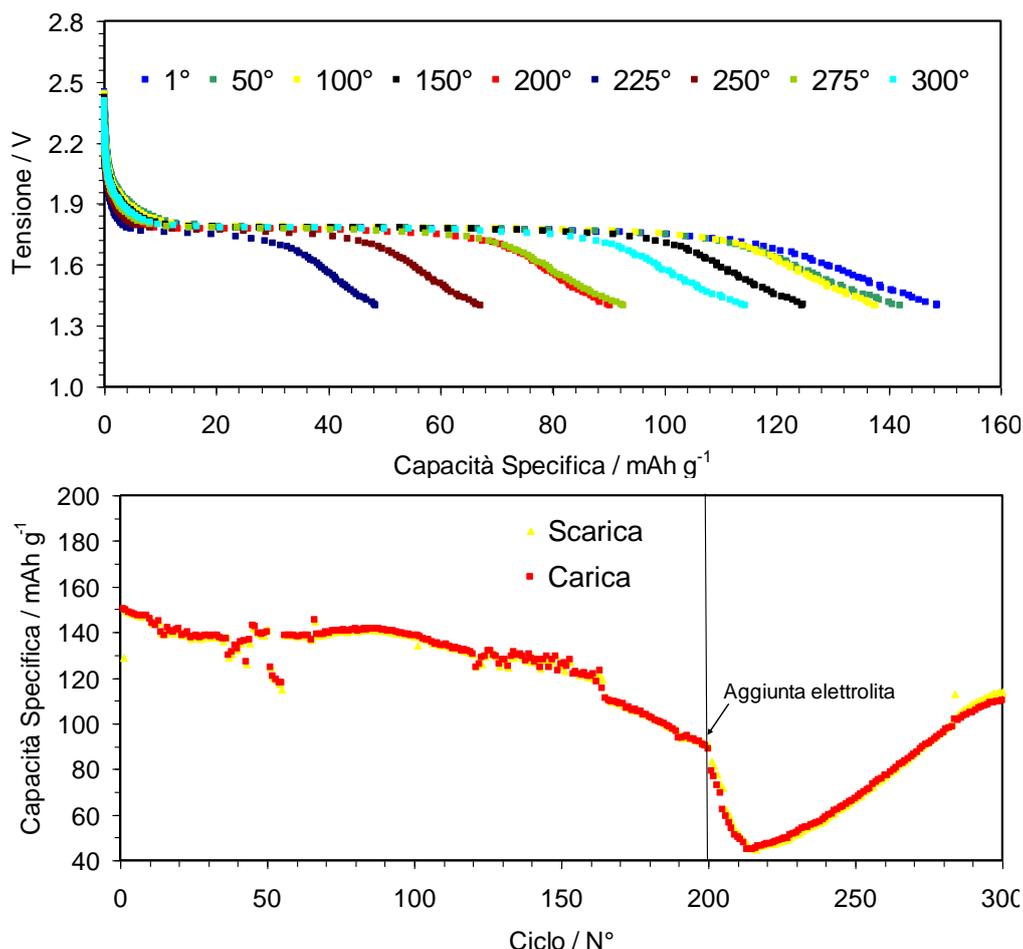


Figura 2. Profili tensione/capacità (pannello superiore) ed evoluzione della capacità specifica (pannello inferiore) per celle Li/LiPF₆-EC-DEC/TiO₂ sottoposte a prolungati cicli di scarica/carica a C/10. T = 20°C.

Conclusioni

Il presente rapporto descrive la caratterizzazione elettrochimica di anodi costituiti da nanotubi di ossido di titanio (TiO₂) ottenuti mediante ossidazione di un substrato in titanio. Le attività sono state eseguite nel periodo ottobre 2011 - settembre 2012.

Gli anodi hanno mostrato una capacità nominale pari a circa il 92% del valore teorico mentre ad elevati regimi di corrente ($\geq 1C$) il valore erogato si riduce ad un terzo rispetto quello teorico. Tuttavia, le capacità fornite dai nano-tubi di TiO₂, soprattutto ad elevate densità di corrente, sono da considerarsi tra le più elevate (se non le più elevate in assoluto) relativamente ad elettrodi che non impiegano alcun additivo ad elevata conduzione elettronica. Test prolungati (100% DOD) hanno mostrato un decremento progressivo in capacità che, dopo 200 cicli consecutivi, è pari al 58% del valore iniziale, corrispondente ad una perdita pari a 0.2% ad ogni ciclo. Quest'ultima, tuttavia, è risultata essere dovuta ad impoverimento di elettrolita nel separatore. L'efficienza coulombica si mantiene prossima al 100% anche dopo test prolungati.

Riferimenti bibliografici

- [1] K. Kawamura, T. Umegaki, H. Naito, Z. Takehara, T. Yao, J. Appl. Electrochem., 31 (2001) 73.
- [2] M. Pasquali, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B,

Università di Roma “La Sapienza”, Settembre 2011.

- [3] A. Pozio, M. Carewska, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/242, Settembre 2012.
- [4] A. Pozio, M. Carewska, A. Masci, R. D’Amato. M. Falconieri, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo B, ENEA, Rds/2012/241, Settembre 2012.
- [4] F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo C, ENEA, Rds/2012/244, Settembre 2012.
- [5] F. Alessandrini, R. Lo Presti, G.B. Appetecchi, Rapporto Tecnico Accordo di Programma ENEA-MSE Ricerca Sistema Elettrico, Obiettivo C, ENEA, Rds/2012/244, Settembre 2012.

Abbreviazioni ed acronimi

EC = Etilene Carbonato

DEC = Etilene Carbonato

DOD = profondità di scarica

LiPF₆ = Litio esafluorofosfato

PET = PoliEtilene

ppm = parti per milione

TiO₂ = Ossido di titanio