



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Applicazioni di ossido di titanio nano-strutturato

A. Pozio, A. Mura

Report RdS/2010/169

APPLICAZIONI DI OSSIDO DI TITANIO NANO-STRUTTURATO

A. Pozio, A. Mura, ENEA

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Sviluppo di tecnologie innovative per le applicazioni stazionarie cogenerative delle celle a combustibile anche con utilizzo di biogas e biomasse

Responsabile Tema: Angelo Moreno, ENEA

Il lavoro svolto in questi anni si è concentrato sullo studio approfondito dei processi che portano alla formazione di sistemi nanostrutturati altamente organizzati di TiO_2 .

Tale studio ha portato principalmente alla definizione di una metodologia standard per la produzione di questi materiali i quali successivamente sono state verificati per differenti applicazioni quali: 1) foto-catodi per la foto-elettrolisi dell'acqua, 2) elettrodi in pile litio-ione, 3) materiali biocompatibili. I risultati hanno rivelato aspetti interessanti nei diversi settori evidenziando in particolare la possibilità di realizzare: a) foto-elettrodi con alto valore di efficienza di foto-conversione sotto luce UV, b) elettrodi per pile litio ione con bassa perdita di capacità ed una buona reversibilità del processo di carica/scarica, c) rivestimenti con una interessante attività biologica in rapporto alla crescita di cellule staminali ed osteoblasti .

L'applicazione nella foto-elettrolisi in particolare ha portato alla pubblicazione di due articoli [1,2], ed alla partecipazione a due convegni internazionali: FIGIPAS 2009 ed HYSYDAYS 2009 con interventi orali. L'applicazione nel settore delle batterie al litio ha portato allo sviluppo di una collaborazione con la Facoltà di Ingegneria Chimica dell'Università di Roma – “La Sapienza” (Prof. Pasquali). Infine, lo studio di materiali per applicazioni biomedicali ha aperto una linea di attività in collaborazione con l'Università di Ferrara (Prof. Carinci).

1) Foto-elettrodi

Piccole lastre di titanio commercialmente puro di grado 3 (Titania, Italia) sono state usate come substrato per la crescita di nano tubi. I campioni hanno dimensioni di 55 mm x 15 mm con uno spessore di 0,5 mm, preparati in maniera tale da possedere una area attiva di 1 cm^2 .

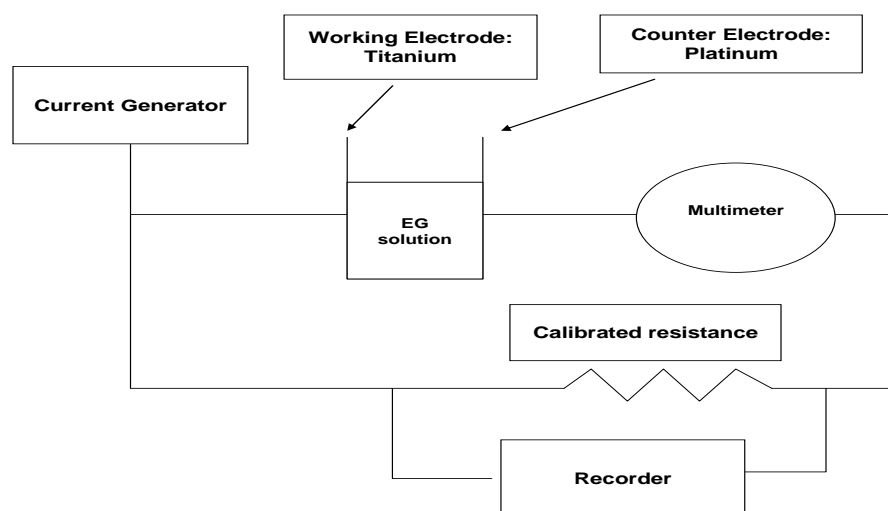


Fig. 1 – Schema del sistema per la crescita dei nanotubi di TiO_2 .

La crescita dei nanotubi è stata fatta nel sistema mostrato in fig. 1, utilizzando una soluzione di Glicole Etilenico con l'1 %wt. di H₂O e 0-0.25 %wt. NH₄F per tempi variabili e ad un potenziale di 60 V [1].

Le densità di foto corrente sono state misurate utilizzando un sistema allestito per questa operazione è mostrato in fig. 2.

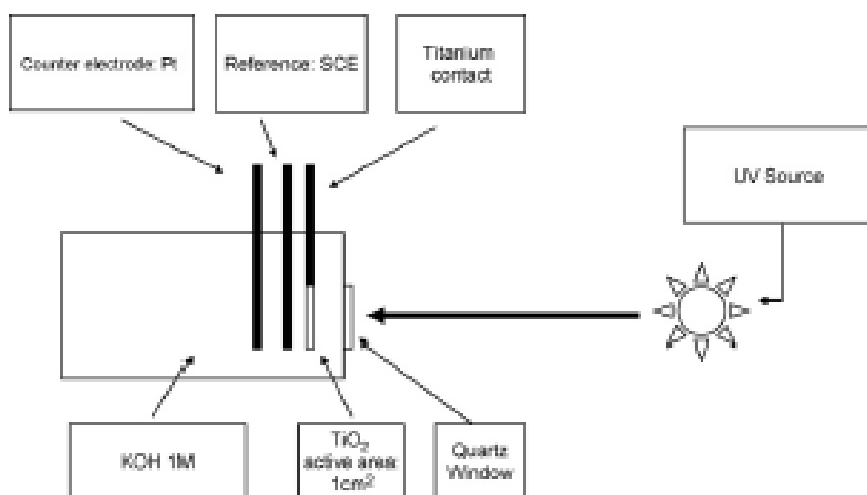


Fig. 2 – Schema del sistema per la misura delle foto-correnti.

La fonte UV è una lampada della OSRAM con picchi d'intensità nella regione UVA a 360 e 400 nm. Il suo angolo di radiazione è 30° e l'intensità UV emessa, misurata con un fotoradiometro HD2302.0 (Delta Ohm) nell'intervallo spettrale di 220-400 nm, è 13.0 mW/cm². Inoltre, la superficie attiva del campione (1 cm²) è immersa in una soluzione di KOH 1M e posizionata a 0,5 cm dalla finestra di quarzo. A titolo di esempio, la densità di foto-corrente è mostrata in fig. 3 per due campioni in condizioni di esposizione e di non esposizione. Si può osservare che il primo ed il secondo campione possiedono rispettivamente valori di foto corrente di 4.8 mA/cm² e 4.0 mA/cm² a 0V, mentre gli stessi campioni in assenza di luce UV evidenziano correnti su valori nell'ordine di 1*10⁻³ mA/cm².

La procedura di formazione dei nano tubi sviluppata è stata valutata attraverso l'efficienza di foto conversione (η), che rappresenta l'efficienza della conversione da energia luminosa ad energia chimica [3].

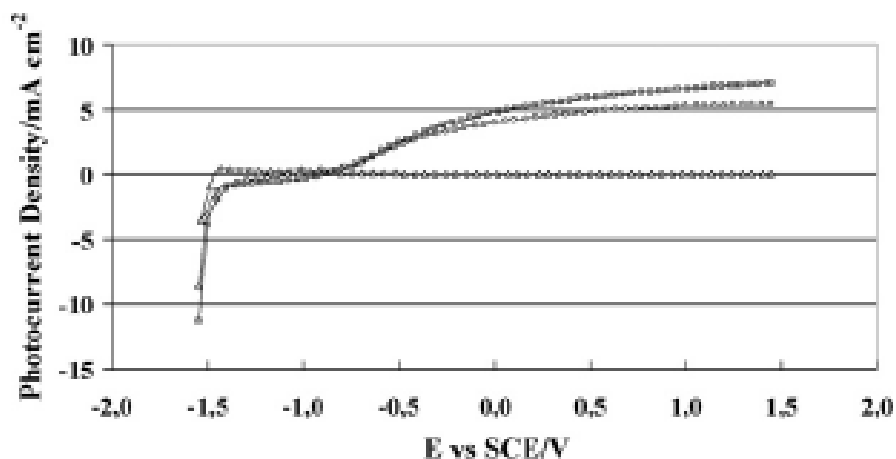


Fig. 3 – Densità di fotocorrente vs. potenziale elettrodo per campioni sotto UV (-□-) e (-○-) e senza UV (-Δ-).

Le alte performance come foto-catodi dei nano tubi prodotti sono state confermate dalle curve η vs. V che hanno evidenziato una massima efficienza pari al 28.3% a -0.588V vs SCE, migliorando il risultato ottenuto da Shankar et al [3] 16,25%. Tutti i campioni preparati con un tempo di anodizzazione inferiore alle 2 h hanno evidenziato valori elevati di η (~ 22%).

2) Elettrodi in batterie litio-ione.

Obiettivo dell'attività è stata la determinazione del comportamento elettrochimico del TiO₂ nanostrutturato in pile litio-ione allo scopo di ottenere materiali con alta capacità specifica per un grande numero di cicli, stabilità in condizioni estreme, processi di carica veloci, basso costo e bassa tossicità. Allo stato attuale pile Li-ione con anodi privi di carbone non sono competitive in termini di costo o di stabilità di ciclazione. Le caratterizzazioni chimico fisiche effettuate hanno evidenziato che i nanotubi di titanio mostrano minore perdita di capacità rispetto alle nanoparticelle. La buona simmetria mostrata dalle voltammetrie cicliche ha rivelato la buona reversibilità del processo (fig. 4).

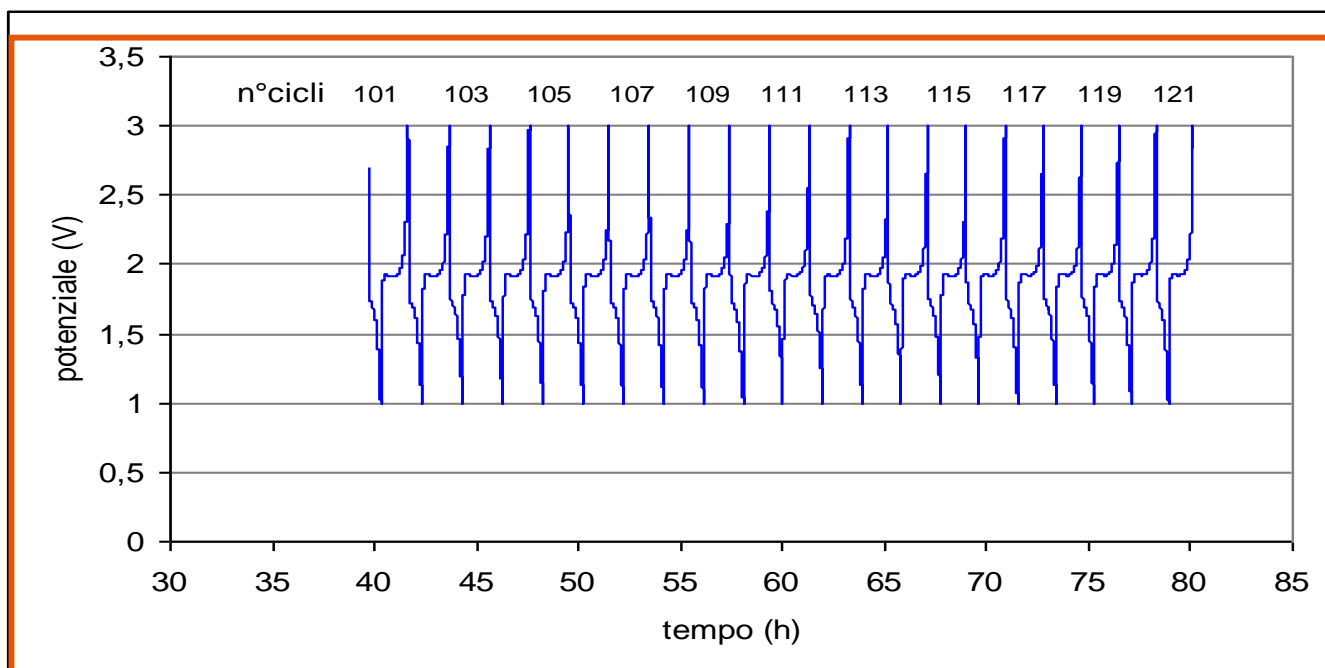


Fig. 4 – Curva di ciclazione su nanotubi di TiO_2 .

Lo studio ha rivelato una marcata influenza della struttura cristalline dei nano tubi sulle prestazioni. Questo aspetto dovrà essere approfondito cercando di determinare le relazioni tra potenziale e struttura

3) Rivestimenti con attività biologica

L'eccezionale biocompatibilità del titanio è nota già da tempo. Il titanio sembra avere una estremamente bassa tossicità ed è ben tollerato sia dai tessuti ossei che molli. In campo odontoiatrico l'uso di protesi in Titanio è ampiamente diffuso. Il vero protagonista dell'osteointegrazione è l'ossido di Ti in quanto è in grado di passivare i suddetti materiali prevenendone la corrosione a causa della elevata stabilità chimica. La superficie del titanio può essere preparata con differenti tecniche allo scopo di ottenere un grado di rugosità superficiale ottimale. Fra le diverse metodiche vanno elencate la sabbiatura ed il plasma spray di titanio. L'utilizzo di titanio rivestito con nano tubi si pone come alternativa alle tecniche citate. La preparazione di rugosità superficiali ha lo scopo di ottenere una migliore resistenza alla torsione e trazione dell'interfaccia osso-impianto che sarebbe assicurata dalla microritenzione. Gli studi sulla crescita di cellule su nano tubi di Titanio realizzati in collaborazione con l'Università di Ferrara sono tesi a verificare l'effetto di tali strutture in termini di biocompatibilità. Dati preliminari mostrano che le irregolarità superficiali dei nano tubi di titanio accelerano la crescita di cellule staminali ed osteoblasti.

Bibliografia

1. F. Mura, A. Pozio, A. Masci, M. Pasquali, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3794-3798.
2. F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, A. Pozio, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2246–2251
3. K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese and C.A. Grimes, *Nanotechnology* 18 (2007) 065707.