



Gabriele Brugnetti

Dipartimento di Scienza dei Materiali  
Università degli Studi di Milano Bicocca  
g.brugnetti@campus.unimib.it

# L'UTILIZZO DELL'ILMENITE IN ACCUMULO DI ENERGIA

***Nell'ambito della ricerca su nuovi materiali per batterie di nuova generazione è stata testata l'ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), un minerale low cost e abbondante, come materiale anodico per batterie a ioni sodio. Dopo uno studio dei processi redox di sodiazione e desodiazione le prestazioni elettrochimiche del materiale sono state ottimizzate con semplici modifiche alla morfologia iniziale delle polveri.***

Il costante sviluppo tecnologico e la necessità di una sempre più completa transizione dai combustibili fossili alle energie rinnovabili implica la necessità di produrre dispositivi di accumulo di energia sempre più potenti ed efficaci, rispondenti ai requisiti che ne permettano un impiego su larga scala in molti settori, non ultimo quello dei veicoli elettrici che, negli ultimi anni, ha visto una crescita esponenziale nella richiesta di materie prime per batterie.

Fin dalla loro entrata in commercio, nel 1991, le batterie agli ioni litio (LIBs) hanno dominato il mercato delle batterie per applicazioni ad alte prestazioni, sorpassando anche nel 2020 le classiche batterie piombo-acido per numero di unità vendute sul mercato globale [1]. La rapida diffusione delle LIBs è stata resa possibile dal basso peso atomico del litio, che, unito al ridotto raggio atomico e al basso potenziale di riduzione standard, permette di ottenere dispositivi con densità di energia estremamente alte. Nonostante il grande successo le LIBs presentano numerose problematiche dovute alle materie prime utilizzate nella fabbricazione. Il litio infatti, elemento chiave di questa tecnologia, è estremamente poco abbondante sulla crosta terrestre, fattore che, unito alla geolocalizzazione delle miniere in pochi Paesi, fa sì che questo elemento sia particolarmente costoso. Altre criticità relative alle LIBs sono dovute all'alto costo anche degli altri elementi impiegati nei catodi, che rappresentano dal 22 al 27% del costo totale della batteria a

causa dell'utilizzo di metalli rari (e talvolta tossici) come il cobalto [1].

Le ricerche sui sistemi post LIBs sono state effettuate considerando principalmente sistemi basati su elementi dei primi due gruppi della tavola periodica e, in particolare, sul sodio, che, chimicamente, è l'elemento più simile a quello attualmente utilizzato. Proprio la similitudine nelle reazioni elettrodiche tra litio e sodio ha velocizzato la ricerca sulle batterie agli ioni sodio (SIBs), tanto che sono già stati proposti molti esempi di prototipi, anche se molta strada rimane da fare perché le SIBs siano competitive con le LIBs in termini di durata ed energia accumulata. Il sodio, rispetto al litio ha un'abbondanza e una distribuzione estremamente elevate sulla crosta terrestre, a cui consegue un prezzo molto basso. La tecnologia delle SIBs permette un risparmio anche nelle componenti della batteria, in quanto è possibile impiegare l'alluminio nei collettori di corrente, a differenza delle LIBs che necessitano del rame in quanto l'alluminio alliga con il litio. I principali svantaggi dell'utilizzo del sodio come ione mobile consistono nel maggior raggio ionico del metallo e nel minore potenziale di riduzione standard, che comportano dispositivi finali con minore densità di energia.

Attualmente la ricerca sui materiali per le SIBs è concentrata sull'individuazione di materiali elettrodici possibilmente low cost, che non implicino procedure di sintesi e purificazione complesse e che non presentino problemi di sicurezza.

Gabriele Brugnetti è risultato vincitore del Premio di Laurea "Photo Analytical Srl" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.

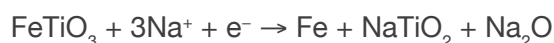
Nello sviluppo e nella caratterizzazione di nuovi materiali grande attenzione è prestata non solo alle composizioni chimiche, ma anche alle morfologie con cui questi vengono sintetizzati, in quanto molti recenti studi riportano che semplici procedimenti chimici o meccanici possono condurre a interessanti morfologie dei materiali elettrodici e a miglioramenti nella carica accumulata o nell'efficienza delle reazioni di trasferimento di carica [2].

Un aspetto spesso meno considerato, invece, soprattutto per quanto riguarda i materiali anodici, sta nell'identificazione e nella sperimentazione dei meccanismi delle reazioni di sodiazione e desodiazione, elemento che è tuttavia fondamentale nell'ottica di individuare le strategie migliori per l'ottimizzazione dei processi redox e quindi delle prestazioni del dispositivo finale.

Obiettivo del lavoro presentato è stata la caratterizzazione di un minerale, l'ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), come materiale anodico per SIBs. La scelta del materiale è stata motivata dall'alta capacità specifica teorica dello stesso (530 mAh/g) [3], dall'elevata abbondanza naturale e dal basso costo, oltre dal fatto che il materiale non presenta alcuna problematica di sicurezza legata al suo impiego.

La prima parte del lavoro è stata focalizzata sul migliorare le capacità ottenute dal materiale tramite una semplice riduzione delle sue dimensioni, effettuata per via meccanica tramite un ball mill. Una volta ottimizzati i parametri strumentali, in modo da mantenere inalterata la composizione e la purezza del materiale di partenza, è stato possibile ottenere particelle di circa 100 nanometri, a fronte di particelle di partenza di alcuni micrometri, con un miglioramento delle prestazioni degli elettrodi che hanno mostrato una capacità specifica reversibile di circa 105 mAh/g a una corrente di 20 mA/g (Fig. 1a).

Le reazioni di sodiazione e desodiazione dell'ilmenite sono state studiate con tecniche *in situ* (Raman) ed *ex situ* (Raman, XRD) per verificare il meccanismo proposto in letteratura [3]:



Dalle analisi effettuate è stato possibile notare la scomparsa dei picchi caratteristici del materiale durante la fase di sodiazione e la loro successiva ricomparsa durante la desodiazione, dimostrando la reversibilità della reazione di conversione.

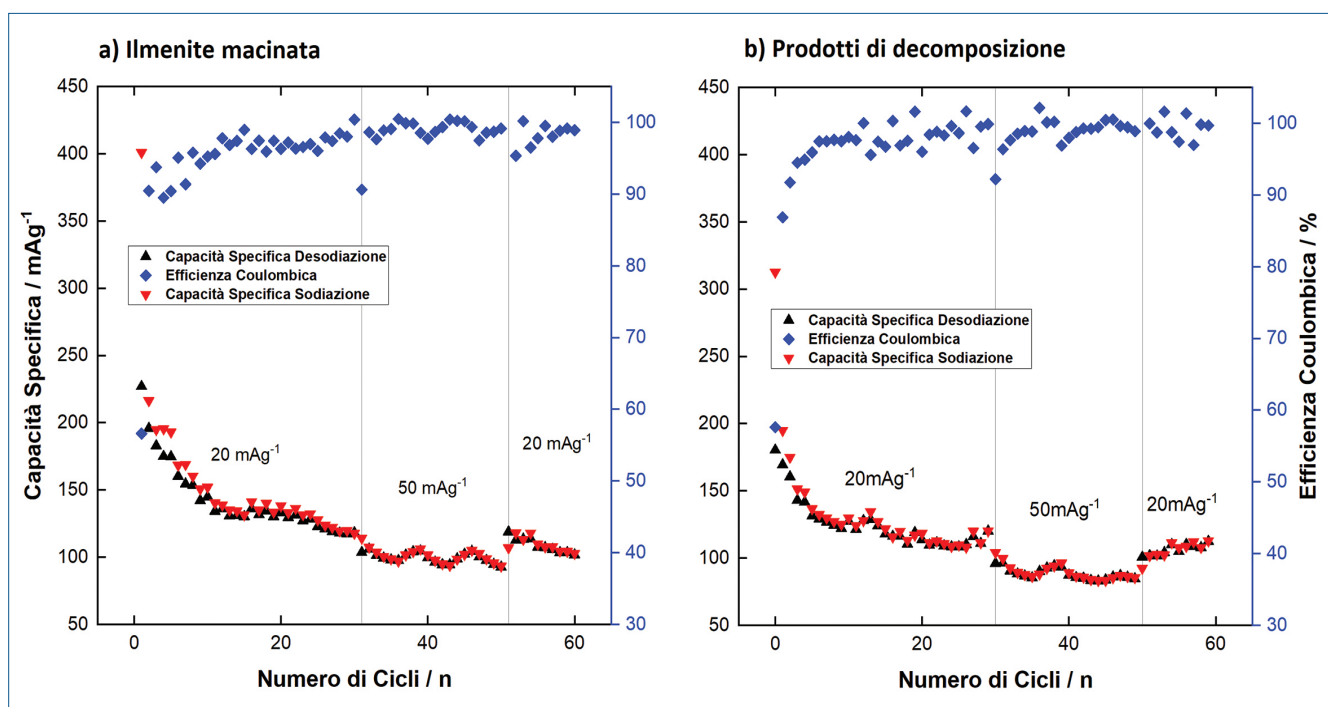


Fig. 1 - Ciclazioni galvanostatiche di ilmenite macinata (a) e prodotti di decomposizione (b)

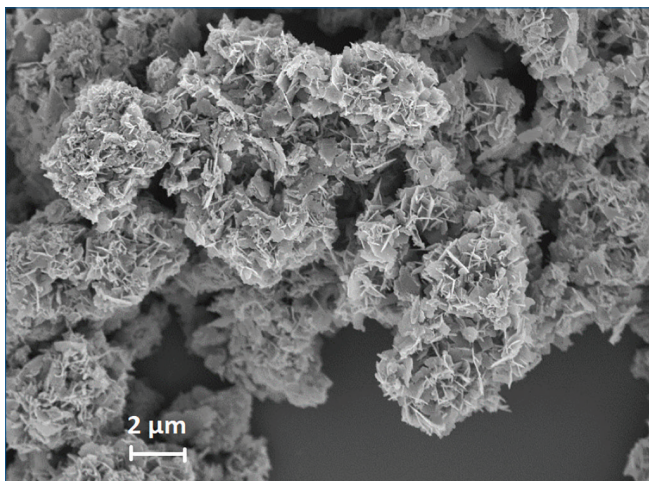
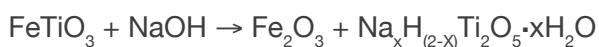


Fig. 2 - Immagine SEM dei nanofiori ottenuti con il trattamento idrotermale

Altra parte del lavoro è stato il tentativo di conferire alle polveri di ilmenite una morfologia a nanofiori mediante un trattamento idrotermale (Fig. 2), in quanto è riportato come questa morfologia possa migliorare ulteriormente le prestazioni del materiale [4]. Tramite analisi XRD è stato possibile, tuttavia, dimostrare come in realtà la crescita dei nanofiori sia da attribuirsi a un principio di decomposizione del materiale (Fig. 3). Effettuando trattamenti idrotermali per tempi variabili e analizzando i prodotti con varie tecniche (XRD, ICP, TGA, EDS) è stato possibile identificare il meccanismo e i prodotti di decomposizione, che è risultato avvenire secondo la seguente reazione:



Per testare l'efficacia del trattamento è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica dei prodotti ottenuti al termine del processo di decomposizione. La differenza tra il campione macinato e quello sottoposto al trattamento idrotermale è stata evidenziata anche tramite tecniche elettrochimiche, in particolare tramite PCGA (Ciclazioni Potenziodinamiche con Accelerazione Galvanostatica) e GCPL (Ciclazioni Galvanostatiche con Limitazioni di Potenziale). La prima analisi ha mostrato come i due campioni reagiscano con due meccanismi di reazione diversi e come, mentre l'ilmenite macinata reagisca con un processo di conversione, i prodotti di decomposizione probabilmente se-

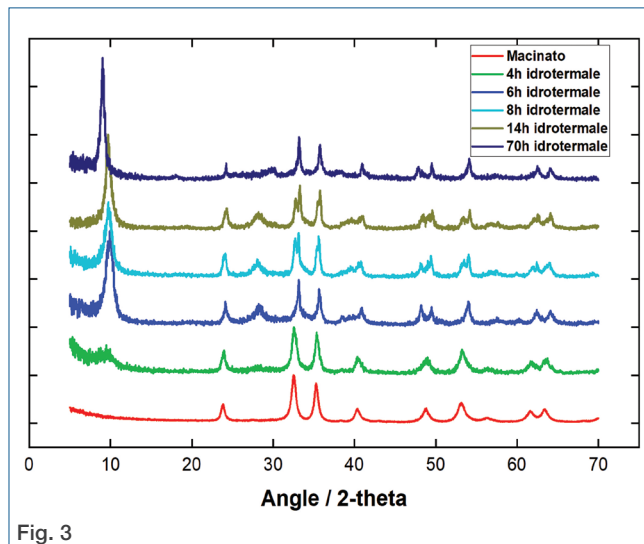


Fig. 3

guano un meccanismo ad intercalazione, compatibilmente con la presenza di un titanato con una struttura cristallina a strati. Elettrodi realizzati con il materiale trattato idrotermalmente hanno mostrato capacità specifiche comparabili con quelle dell'ilmenite macinata in termini di capacità specifica ed efficienze (Fig. 1b).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Pillot, Lithium ion battery raw material supply & demand 2016-2025, Avicenne Energy, 2017.
- [2] N. Bucher, S. Hartung *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**, 8059.
- [3] T. Tao, A.M. Glushenkov *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2013, **108**, 127.
- [4] T. Tao, A.M. Glushenkov *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17297.

### The Use of Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) in Energy Storage

In the research of new materials for new generation batteries ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>), a low cost, abundant and safe mineral, was tested as anodic material for sodium-ion batteries. After a study of the redox reaction of sodiation and desodiation mechanism of the mineral the electrochemical performances of the material were optimized with simple and scalable tuning of the morphology of the starting powders.