

Marco Giorgetti,
Mario Berrettoni
Dipartimento di Chimica Fisica
ed Inorganica
Università di Bologna
marco.giorgetti@unibo.it

I MATERIALI A STRUTTURA OSPITANTE. STUDI STRUTTURALI

I materiali capaci di ospitare ioni, comunemente chiamati materiali ad intercalazione, dove la struttura intima ricopre un ruolo chiave, sono efficacemente utilizzati per l'accumulo elettrochimico dell'energia, per lo sviluppo di sensori elettrochimici e come setacci molecolari.

Alcuni materiali, grazie alla loro particolare struttura, esibiscono la capacità di ospitare, in modo reversibile o irreversibile, ioni o molecole di varia natura. I materiali di questo tipo chiamati in Inglese 'host materials' sono molto interessanti dal punto di vista tecnologico. Si pensi allo sviluppo di catodi ad intercalazione per batterie al litio, dove la capacità di ospitare in modo reversibile gli ioni litio risulta fondamentale per le prestazioni della cella. Quando ciò si verifica, la capacità elettrochimica teorica, ossia la quantità di elettricità che il generatore è in grado di erogare nel corso della scarica, espressa in termini di mAh/g (nel S.I. la carica elettrica si misura in C/kg, dove 1 Ah = 3.600 C), è reversibile ed utilizzabile. Altri materiali, in genere cristallini, posseggono la proprietà di comportarsi come trappole per alcuni tipi di molecole, trattendole, spesso in maniera specifica. Questo fenomeno dipende da un numero elevato di fattori e rende queste molecole adatte per lo sviluppo di sensori elettrochimici, setacci molecolari e come membrane per lo scambio di ioni. Alcuni di questi materiali presentano anche peculiari proprietà, come l'elettrocromismo e il termocromismo. Il pigmento Blu di Prussia, chimicamente noto come ferrocianuro ferrico o ferrocianuro ferroso, appartiene a questa classe di materiali, e gli analoghi chimici, come ad esempio il cobalto esacianoferrato, posseggono l'ulteriore proprietà del magnetismo fotoindotto [1].

La nostra unità di ricerca si occupa da oltre un decennio della caratterizzazione strutturale di materiali ad intercalazione di varia natura [2-12]. La struttura dei materiali cristallini, com'è noto, è studiata sin dallo scorso secolo tramite la diffrazione della radiazione X. L'assorbimento della radiazione X da parte dei materiali studia l'andamento del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia della radiazione incidente. La spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) è capace di estrarre informazioni strutturali relativamente all'intorno di 4-5 Å dell'atomo selezionato. Queste informazioni sono ottenute indipendentemente dallo stato di aggregazione del campione, e quindi, includono composti amorfi e solu-

zioni, nonché molecole allo stato gassoso. La rassegna qui presentata mostrerà alcuni esempi nell'ambito dei materiali ad intercalazione. In particolare, la struttura degli ossidi di vanadio amorfo, meglio noti come gel di V_2O_5 , è stata studiata e correlata alle loro proprietà elettrochimiche. Tecnologicamente questi ossidi sono impiegati come catodi per batterie secondarie al litio. Questi solidi inorganici sono un esempio interessante, in quanto la loro struttura si presenta 'a strati', e la distanza tra due strati contigui, distanza interplanare, dipende dal metodo di preparazione: varia dai 4,4 Å nel cristallino, fino ai circa 9 Å nello xerogel e ai circa 12 Å nell'aerogel. L'aumento della distanza interplanare dovrebbe favorire l'intercalazione/de-intercalazione degli ioni litio. In effetti, questi ossidi di vanadio in fase gel, tipicamente amorfi, presentano una maggiore efficienza e reversibilità del processo di inserimento/disinserimento dello ione litio rispetto all'analogo composto cristallino. Un esempio delle caratteristiche peculiari della XAS è rappresentato dallo studio del gel di V_2O_5 drogato con piccole quantità di ioni metallici, come ad esempio rame, per aumentarne la conducibilità elettronica di 2-3 ordini di grandezza.

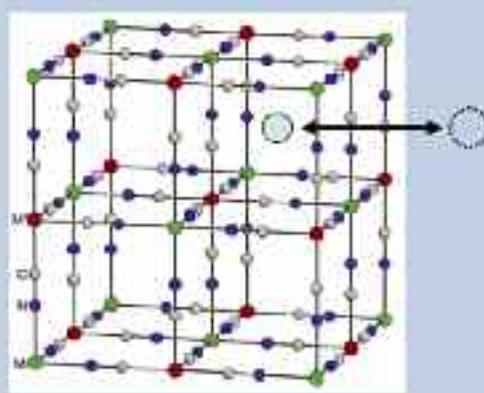


Fig. 1 - Struttura tipica degli analoghi del blu di prussia. Nel cobalto esacianoferrato l'atomo in rosso (M') è il ferro e l'atomo in verde (M) il cobalto. Si notino i canali zeolitici dove entrano gli ioni dei metalli alcalini

Il materiale catodico, studiato in una cella *in situ*, ha rivelato che durante la scarica della batteria si ottiene rame metallico a bassa dimensionalità (dal momento che avviene in maniera confinata tra due 'strati' contigui di V_2O_5) [4] e che gli ioni litio possono muoversi in maniera reversibile tra anodo e catodo garantendo una capacità di 180 mA/g in una scarica di 80 minuti per oltre 400 cicli di carica-scarica.

Un ulteriore importante risultato ottenuto nello studio di questi materiali è stata la localizzazione del sito degli ioni metallici, Cu e Zn, usati come droganti. Questo ha evidenziato che l'inserimento degli ioni metallici Cu^{2+} e Zn^{2+} avviene in siti non convenzionali con geometria planare quadrata [5], interagendo con un solo strato, per un ampio intervallo di concentrazione del drogante [9] (in realtà lo 'strato' di V_2O_5 risulta doppio, come dimostrato da un esperimento XAS in luce polarizzata [6] su di un campione orientato).

Gli studi strutturali sugli esacianoferati di cobalto [2, 10-12] permettono di mostrare le potenzialità della sonda strutturale EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Infatti, la caratteristica struttura cubica composta da tre catene lineari -Fe-C-N-Co- ortogonali tra loro (si veda la Fig. 1), combinata alla presenza di due metalli, che consente di avere due sonde indipendenti, rendono possibile un'accurata estrazione dei parametri strutturali. La figura mostra un esempio di come con un'opportuna

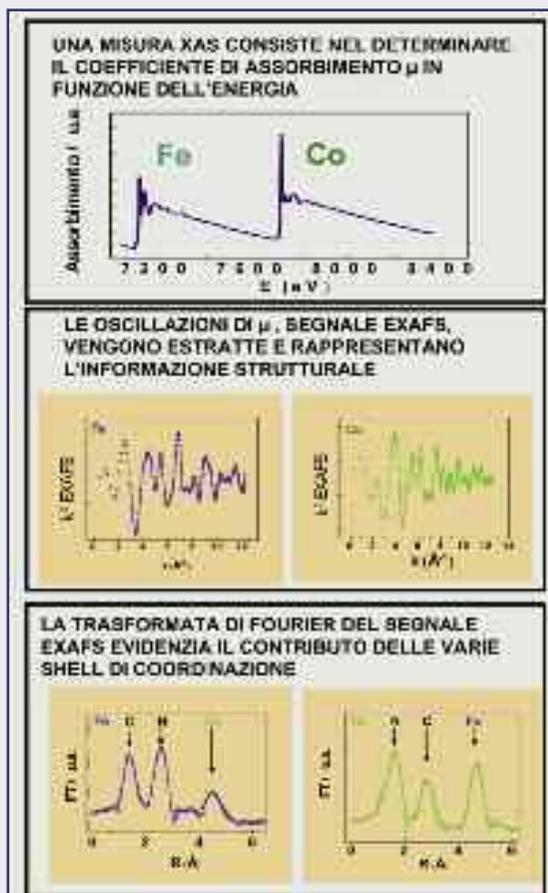


Fig. 2 - Analisi primaria di dati EXAFS. Nei pannelli sono indicati la misura sperimentale (in alto), l'estrazione del segnale EXAFS (al centro), e la trasformata di Fourier (in basso)

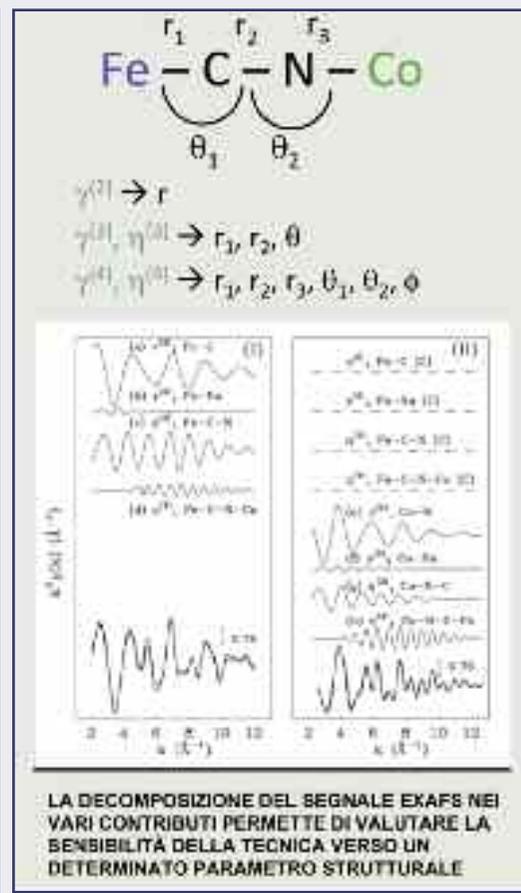


Fig. 3 - Procedura di fitting di dati EXAFS. I parametri strutturali $r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2$ sono ottenuti simulando i segnali teorici relativi ad interazioni che coinvolgono 2, 3, 4 atomi, e variando gli stessi parametri in una procedura di *best-fit* tra il segnale teorico e quello sperimentale

procedura di adattamento dello spettro EXAFS simulato a quello sperimentale, si possano ricavare da una serie di segnali di diffusione multipla dovuti alle varie combinazioni geometriche degli atomi che circondano il metallo fotoassorbitore, distanze ed angoli di legame. Nel caso considerato la sonda EXAFS arriva sino a 5 Å, grazie alle catene co-lineari, che rendono i singoli segnali di diffusione multipla particolarmente intensi.

Bibliografia

- [1] O. Sato *et al.*, *Science*, 1996, **272**, 704.
- [2] M. Giorgetti *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **275**, 108.
- [3] M. Giorgetti *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 2387.
- [4] M. Giorgetti *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A768.
- [5] M. Giorgetti *et al.*, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 2257.
- [6] M. Giorgetti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1514.
- [7] E. Frabetti *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 3765.
- [8] M. Giorgetti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2750.
- [9] M. Giorgetti *et al.*, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5991.
- [10] I. Carpani *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 7265.
- [11] M. Giorgetti *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2005, **51**, 511.
- [12] M. Giorgetti, M. Berrettoni, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 6001.

Host Materials. Structural Studies

The present note highlights the importance of the XAS technique to study the site and the local structure of selected atoms in some host materials, even in the presence of amorphous structures. The insertion chemistry characteristics are revealed and correlated to their intrinsic properties such as charge and energy storage, ion-exchange membranes, electrochromism and analytical sensing.

ABSTRACT