

# Ricerca di Sistema elettrico



## **Definizione e messa a punto di metodi di caratterizzazione per materiali e componenti per accumulo elettrochimico**

A. Aurora, R. Chierchia, L. Della Seta, S. Gagliardi, N. Lisi,  
C. Paoletti, P. Reale, F. Rondino, A. Santoni, D. Tedeschi e  
M. Falconieri

PROGETTO INTEGRATO TECNOLOGIE DI ACCUMULO ELETTROCHIMICO E TERMICO (LA1.16  
Definizione e messa a punto di metodi di caratterizzazione per materiali e componenti per accumulo  
elettrochimico.)

A. Aurora<sup>1</sup>, R. Chierchia<sup>1</sup>, L. Della Seta<sup>1</sup>, S. Gagliardi<sup>2</sup>, N. Lisi<sup>1</sup>, C. Paoletti<sup>1</sup>, P. Reale<sup>3</sup>, F. Rondino<sup>2</sup>, A.  
Santoni<sup>3</sup>, D. Tedeschi<sup>4</sup>, M. Falconieri<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TERIN-PSU-ABI, C. R. ENEA Casaccia

<sup>2</sup> NUC-TECFIS, C.R. ENEA Casaccia

<sup>3</sup> NUC-TECFIS-MNF, C.R. ENEA Frascati

<sup>4</sup> NUC-FISS-RNR, C.R. ENEA Casaccia

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *tema di ricerca 1.2*

Linea di attività: *LA1.16*

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Mauro Falconieri, ENEA

Mese inizio previsto: 1.1.2022

Mese inizio effettivo: 1.1.2022

Mese fine previsto: 30.6.2023

Mese fine effettivo: 30.6.2023

## Indice

1	RISULTATI ATTESI.....	3
2	RISULTATI OTTENUTI .....	4
3	PRODOTTI ATTESI .....	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI .....	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI .....	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE .....	9
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE .....	13
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE .....	11
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE.....	12

# 1 Risultati attesi

Il programma della Linea di Attività prevedeva di identificare, mettere a punto e utilizzare un insieme di tecniche diagnostiche necessarie e sufficienti per rispondere adeguatamente alle esigenze di caratterizzazione del Progetto e agli orientamenti della piattaforma europea "Batteries Europe".

I risultati attesi come da capitolato erano:

- Definizione delle tecniche di misura e della strumentazione necessarie per la corretta caratterizzazione di materiali e componenti per sistemi di accumulo elettrochimico.
- Assicurazione, ai diversi livelli di implementazione delle tecniche raggiunti, delle caratterizzazioni necessarie per rispondere alle esigenze di sviluppo di materiali e componenti del Progetto.

Per il raggiungimento dei risultati erano stati definiti opportuni obiettivi elementari.

## 1.1 Obiettivi elementari

- a. Inventario della strumentazione disponibile all'interno del gruppo di lavoro.
- b. Caratterizzazioni preliminari su materiali modello per catodi e anodi di celle a Li-ione e Na-ione (almeno 3 campioni commerciali grafitici e carboniosi e 2 campioni commerciali di ossidi misti) e componenti dei sistemi di accumulo modello:  
Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica tramite analisi termiche, porosimetria, diffrazione a raggi X (XRD), spettroscopie elettroniche (XPS), spettroscopie ottiche e laser (FTIR e Raman) e microscopia elettronica (SEM). Valutazione delle caratteristiche funzionali tramite caratterizzazione elettrochimica.
- c. Definizione delle metodologie di misura.
- d. Definizione delle necessità di aggiornamento/implementazione della strumentazione.
- e. Aggiornamento e implementazione della strumentazione nell'ambito delle priorità definite al punto d.
- f. Applicazione delle specifiche metodologie di misura per la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali e dei componenti sviluppati durante l'attività di Progetto (5 materiali carboniosi sintetizzati nell'ambito del WP1 e 4 ossidi misti per celle Li- e Na-ione, e alcuni separatori a membrana polimerica).
- g. I risultati scientifici più interessanti saranno inoltre presentati a conferenze di settore e pubblicati su riviste specializzate.

## 2 Risultati ottenuti

Entrambi i risultati attesi sono stati conseguiti:

- a. è stato definito un insieme di tecniche di misura necessarie per la caratterizzazione dei materiali e componenti;
- b. è stata assicurata la caratterizzazione dei materiali e componenti prodotti o acquisiti durante il periodo di interesse.

Questi risultati sono stati ottenuti tramite il raggiungimento degli obiettivi elementari individuati.

### 2.1 Obiettivi elementari raggiunti

- a. Inventario della strumentazione disponibile all'interno del gruppo di lavoro.
- b. Caratterizzazioni preliminari su materiali e componenti dei sistemi di accumulo modello: sono stati caratterizzati 3 carboni commerciali (un additivo e 2 materiali anodici) e 6 materiali catodici commerciali (ossidi e fosfati misti).
- c. Definizione delle metodologie di misura.
- d. Definizione delle necessità di aggiornamento/implementazione della strumentazione.
- e. Aggiornamento e implementazione della strumentazione.
- f. Applicazione delle specifiche metodologie di misura per la caratterizzazione chimico-fisica ai materiali e dei componenti sviluppati: 3 materiali carboniosi sintetizzati nell'ambito del WP1, 3 materiali catodici (ossidi misti), 5 membrane polimeriche, una delle quali anche dopo ciclazione in semicella.
- g. presentazione dei risultati a conferenze di settore.

### 3 Prodotti attesi

Come da capitolato, i prodotti attesi sono:

- a. format delle schede tecniche delle caratterizzazioni,
- b. bozza del manuale metodologico,
- c. un Rapporto Tecnico (RT-1.02-1.16).

#### 3.1 *Contenuti del Rapporto Tecnico*

- a. Definizione delle tecniche di misura necessarie per la caratterizzazione dei materiali e componenti;
- b. caratterizzazione dei materiali e componenti prodotti o acquisiti durante il periodo di riferimento;
- c. caratterizzazioni dei materiali benchmark

Saranno inclusi come allegati:

- d. i format delle schede di valutazione dei materiali
- e. una prima draft di procedura
- f. le schede di caratterizzazione dei materiali studiati

## 4 Prodotti sviluppati

- a. format delle schede tecniche delle caratterizzazioni
- b. bozza del manuale metodologico di caratterizzazione dei materiali e componenti per l'accumulo elettrochimico.
- c. Il presente Rapporto Tecnico (RT-1.02-1.16).

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

A fronte della prevista caratterizzazione di 5 materiali carboniosi e di 4 ossidi misti prodotti nell'ambito del Progetto, sono stati effettivamente caratterizzati 3 materiali carboniosi e 3 ossidi misti. Il motivo è legato alla disponibilità dei campioni, la cui produzione viene effettuata in altre linee di attività. Peraltro, nel caso dei campioni commerciali sono state svolte caratterizzazioni in eccesso a quelle previste.

Saranno presentati due lavori a conferenze internazionali di settore (GEI 2023 17-21/9/2023 Cefalù (Pa), Italy, e IWES 2024 Roma 7-9/2/2024, Roma, Italy) basati sulle attività svolte nel corso della LA 1.16, al di fuori del periodo di riferimento, in quanto la tempistica delle attività sperimentali non è stata compatibile con date di conferenze precedenti, e con la scrittura dei lavori scientifici.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Si sono definite le tecniche fondamentali per la caratterizzazione di materiali e componenti per sistemi di accumulo. Si è prodotto un inventario della strumentazione disponibile e si è proceduto all'aggiornamento delle apparecchiature dopo aver definito le priorità. Sono state definite le procedure per le caratterizzazioni e si sono prodotte le schede per riportare i risultati di ciascuna tecnica.

Sono stati caratterizzati con le tecniche rilevanti per ciascuna classe:

1. materiali per anodi e additivi (4 carboni commerciali e 3 sintetizzati nell'ambito del WP1)
2. materiali per catodi (6 campioni commerciali e 3 campioni sintetizzati nell'ambito del Progetto: fosfati di litio e ossidi misti di nichel, manganese e litio)
3. separatori (5 membrane polimeriche sintetizzate nell'ambito del Progetto, una delle quali anche dopo ciclazione in semicella).

I risultati delle caratterizzazioni sono stati raccolti in schede riassuntive condivise fra i partecipanti alla linea di attività.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Il dettaglio delle attività svolte è illustrato analiticamente nel seguito:

### 7.1 *Definizione delle tecniche di misura e della strumentazione necessarie per la caratterizzazione di materiali attivi e componenti*

Utilizzando le competenze sviluppate dai componenti del gruppo di lavoro, le raccomandazioni della piattaforma “Batteries Europe” e infine la ricognizione della letteratura scientifica si sono individuate le seguenti tecniche fondamentali per le caratterizzazioni necessarie di materiali attivi:

- Caratterizzazione morfologica: microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione (SEM), granulometria, porosimetria e area superficiale (BET).
- Caratterizzazione termica e di stabilità: analisi termica differenziale simultanea (SDT), che comprende analisi termica differenziale (DTA) e termogravimetria (TGA), e calorimetria differenziale a scansione (DSC).
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: diffrazione a raggi X (XRD), spettroscopia a raggi X in dispersione di energia (EDX-EDS), spettroscopia Raman e infrarossa (FTIR), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).
- Caratterizzazioni di trasporto ed elettrochimiche: ciclazione galvanostatica.

Per ogni tecnica è stata prodotta una scheda nella quale riportare i risultati delle misure.

### 7.2 *Inventario della strumentazione disponibile e aggiornamento delle apparecchiature*

Si è realizzato un inventario della strumentazione disponibile e si è proceduto all'aggiornamento delle apparecchiature dopo aver definito le relative priorità. In particolare, sono stati aggiornati:

1. Spettrometro Raman: sono stati aggiornati il rivelatore e il software di acquisizione dati. Si è sostituito uno dei laser dello spettrometro.

Si è inoltre individuata la necessità di procedere all'aggiornamento di alcuni strumenti:

2. Analisi BET: è previsto l'acquisto di:
  - un sistema di degassing con gas inerte e in vuoto per pretrattamenti del campione a basse temperature;
  - un sistema di regolazione di temperatura del campione per lavorare con CO<sub>2</sub>
  - un nuovo analizzatore automatico a tre stazioni per la caratterizzazione dell'area superficiale specifica e della porosità.
3. Spettrometro infrarosso (FTIR): si prevede l'acquisto di un microscopio per la caratterizzazione di campioni compositi e/o disomogenei.
4. Spettrometro XPS: è previsto l'acquisto di una nuova sorgente dotata di monocromatore per aumentare la risoluzione degli spettri.

### 7.3 *Messa a punto delle tecniche di caratterizzazione su materiali e componenti commerciali*

I risultati delle misure sono stati riportati nelle schede riassuntive preparate per ciascuna tecnica. Sono stati caratterizzati:

#### 7.3.1 *Materiali anodici*

- 7.3.1.1 4 carboni commerciali (grafite, BHC300, BHC400, e un additivo: Carbon Super-P (MTI Corp.));
  - Caratterizzazione morfologica: eseguita con microscopia SEM, misure di area superficiale e porosimetria (BET) e granulometria. Il BHC400 presenta dimensioni dei pori attorno ai 0.39 nm mentre la grafite presenta dimensioni inferiori, fino a 0.26 nm. Tutti i campioni mostrano una

- granulometria molto fine e omogenea, dovuta probabilmente a processi di macinazione post sintesi.
- Caratterizzazione termica e di stabilità: con SDT i campioni mostrano comportamenti ben distinguibili con decomposizione ad un solo step ma a temperature molto diverse.
  - Caratterizzazione strutturale e composizionale: verificata la purezza dei materiali con EDX. Con spettroscopia Raman si sono studiate le regioni vibrazionali del carbonio centrate attorno a  $1500\text{ cm}^{-1}$  e attorno a  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Gli spettri sono stati analizzati decomponendo le bande in contributi elementari ed associando questi ultimi a legami su piani grafitici, difetti o impurità. È stato verificato il grado di omogeneità tramite misure in diversi punti.
  - Caratterizzazione elettrochimica: il BHC400 come anodo in batterie al sodio non ha funzionato affatto mentre come anodo in batterie al litio metallico mostra comportamenti e capacità tipici di un elettrodo di grafite difettoso. Il BHC300 in batterie al sodio mostra un valore della capacità specifica ancora una volta molto basso. I 20 cicli di carica e scarica sono caratterizzati da un valore di capacità costante.

### 7.3.2 Materiali catodici per celle al litio e al sodio

#### 7.3.2.1 $\text{LiFePO}_4$ (Linyi Gelon LIB Co., Ltd)

- Caratterizzazione morfologica: eseguita con immagini SEM e granulometria. La distribuzione delle dimensioni dei grani è compresa tra  $0.4\ \mu\text{m}$  a  $12\ \mu\text{m}$  e centrata attorno ai  $4\ \mu\text{m}$ .
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: con EDX è stata verificata la purezza dei materiali. Si sono eseguite misure FTIR e Raman che mostrano i modi vibrazionali intramolecolari di bending e stretching dell'anione  $(\text{PO}_4)^{3-}$  presenti nella regione tra  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ . La spettroscopia Raman nella regione sotto  $400\text{ cm}^{-1}$  mostra i modi di librazione dell'intero reticolo, da cui è possibile ottenere informazioni sulle interazioni fra gli ossigeni dell'anione e gli ioni ferro e litio.

#### 7.3.2.2 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (con $x,y,z=0.33,0.33,0.333$ e $x,y,z=0.8,0.1,0.1$ ) (MTI Corp.)

- Caratterizzazione morfologica: le immagini SEM mostrano differenze morfologiche tra i due composti a diversa stechiometria. L'analisi BET indica mesoporosità nulla, mentre la granulometria risulta fine e omogenea, indicazione di probabile macinazione post sintesi.
- Caratterizzazione termica e di stabilità: campioni stabili fino a  $950^\circ\text{C}$ , senza transizioni di fase e con perdite di peso non superiori all'1%, attribuibili a impurezze o maneggiamento del materiale.
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: in spettroscopia FTIR si osservano un picco a circa  $600\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile ai modi di vibrazione dei gruppi  $\text{MnO}_6$ . e una larga banda asimmetrica strutturata con un picco che emerge a circa  $1415\text{ cm}^{-1}$  attribuibile alla formazione di specie  $\text{CO}_3^{2-}$  probabilmente per effetto della instabilità del campione in atmosfera. Lo spettro Raman presenta le bande caratteristiche dei modi di stretching e bending dei legami dei metalli di transizione nella struttura romboedrica.
- Caratterizzazione elettrochimica: sono stati realizzati catodi testati in *coin cell* di tipo 2016. Il campione  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  presenta un profilo di carica e scarica regolare con valori di capacità specifica lievemente inferiori al valore teorico. Il campione  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ , diversamente, si degrada irreversibilmente dopo un solo ciclo di carica e scarica.

#### 7.3.2.3 $\text{Na}(\text{NiFeMn})_{0.44}\text{O}_2$ (MTI Corp.)

- Caratterizzazione morfologica: eseguita con SEM e porosimetria. Le analisi BET indicano mesoporosità nulla e area superficiale specifica molto bassa.
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: con EDX si sono rivelate la disomogeneità della composizione e la presenza di impurezze. Lo spettro Raman è dominato dalle bande attribuite ai modi vibrazionali di stretching dei legami dei metalli di transizione nei siti ottaedrici. In

assorbimento, oltre alle bande dei gruppi  $\text{MnO}_6$ , si osservano una banda a circa  $2900\text{ cm}^{-1}$  attribuita a legami O-H probabilmente dovuta alla idratazione e contributi a  $872\text{ cm}^{-1}$  e  $1435\text{ cm}^{-1}$  attribuibili alla formazione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  come conseguenza dell'instabilità del campione in atmosfera.

- Caratterizzazione elettrochimica: il profilo di carica e scarica ha un andamento regolare ma con dei valori di capacità prossimi allo zero e caduta ohmica molto pronunciata tra la carica e la scarica.

#### 7.3.2.4 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (MTI Corp.)

- Caratterizzazione morfologica: eseguita con SEM, porosimetria e granulometria. Le analisi BET indicano mesoporosità estremamente bassa. La granulometria mostra un particolato fine ed omogeneo indicativo di processi di macinazione post-sintesi.
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: il Raman mostra solo le bande relative al coating carbonioso delle particelle. In assorbimento si osservano picchi a  $578\text{ cm}^{-1}$  e  $627\text{ cm}^{-1}$  attribuibili a vibrazioni dei legami P-O e legami V-O rispettivamente; a più alta frequenza si osservano un intenso picco di assorbimento a  $1000\text{ cm}^{-1}$  e una spalla a  $1180\text{ cm}^{-1}$ , attribuibili all'anione  $(\text{PO}_4)^{3-}$ .
- Caratterizzazioni elettrochimiche: il profilo di carica e scarica ha un andamento regolare ma con dei valori di capacità molto più bassi dell'atteso con un fading pronunciato già dal II ciclo.

#### 7.3.2.5 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (MTI Corp.)

- Caratterizzazione morfologica: al SEM si osservano particelle molto diverse, aghiformi oppure sferoidali di composizione differente. L'analisi BET indica mesoporosità inesistente.
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: con EDX si osserva la presenza di due composti differenti. Con spettroscopia Raman si osservano due bande a  $580\text{ cm}^{-1}$  e  $650\text{ cm}^{-1}$  attribuibili al modo vibrazionale di stretching simmetrico del Mn-O con metallo in siti ottaedrici e a prodotti di degradazione del materiale rispettivamente. In assorbimento si osservano dei picchi stretti tra i  $500$  e i  $610\text{ cm}^{-1}$  attribuibili ai legami Mn-O nella struttura ottaedrica e due picchi a frequenze leggermente più alte,  $688\text{ cm}^{-1}$  e  $748\text{ cm}^{-1}$  ancora da attribuire.
- Caratterizzazioni elettrochimiche: il profilo di carica e scarica nella ciclazione galvanostatica ha un andamento regolare con almeno 4 plateau, ma con dei valori di capacità molto più bassi dell'atteso. Al IV ciclo la capacità specifica è un terzo di quella iniziale.

## 7.4 Caratterizzazione di materiali e componenti sviluppati all'interno del Progetto

I risultati dettagliati delle misure sono stati riportati nelle schede riassuntive per ciascuna tecnica. Sono stati caratterizzati:

### 7.4.1 Materiali anodici

#### 7.4.1.1 3 carboni prodotti nell'ambito del Progetto per pirolisi da lignina a $1100^\circ\text{C}$ a tempi variabili (2, 3 e 5 ore):

- Caratterizzazione morfologica: le immagini SEM mostrano una tendenza alla fusione/sinterizzazione all'aumentare del tempo di pirolisi. L'analisi BET mostra un dimezzamento dell'area superficiale passando da 2 a 3 ore di pirolisi ed un nuovo aumento del valore con il trattamento a 5 ore. La dimensione dei pori segue lo stesso andamento con il valore minimo medio di  $0.39\text{ nm}$  per il campione trattato per 2 ore. La granulometria mostra due distribuzioni di diametro centrate a  $10\text{ }\mu\text{m}$  e  $90\text{ }\mu\text{m}$  senza differenze sostanziali fra i campioni.
- Caratterizzazione termica e di stabilità: tramite SDT si evidenzia un aumento della instabilità con la crescita del tempo di pirolisi, con la formazione graduale di una nuova struttura che abbassa la temperatura di decomposizione di circa  $50^\circ\text{C}$ .

- Caratterizzazione strutturale e composizionale: con EDX si sono rilevate impurezze di Fe e Cr. Gli spettri Raman sono stati analizzati ricavando le bande associabili a legami su piani grafitici, difetti o impurità. Si è riscontrata una chiara evoluzione delle proprietà del materiale in funzione della durata del processo di pirolisi.
- Caratterizzazioni elettrochimiche: i campioni sono stati testati come anodi di batterie al sodio, mostrando una grossa capacità irreversibile al primo ciclo mentre i cicli successivi sono uniformi con valori di capacità specifica molto simili

#### 7.4.2 Materiali catodici

##### 7.4.2.1 LiFePO<sub>4</sub>

- Caratterizzazione morfologica: la granulometria del campione è fine ed omogenea con particelle distribuite tra 1 e 9  $\mu\text{m}$ .
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: gli spettri Raman evidenziano una larga banda tra 900  $\text{cm}^{-1}$  e 1100  $\text{cm}^{-1}$  attribuita ai modi intramolecolari di stretching dell'anione (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, e un gruppo di bande intorno a 400  $\text{cm}^{-1}$  e a 600  $\text{cm}^{-1}$  attribuito ai modi di bending. Nella regione sotto 400  $\text{cm}^{-1}$  sono invece presenti i modi vibrazionali attribuiti all'intero reticolo; in particolare, i picchi osservati a 214  $\text{cm}^{-1}$  e 274  $\text{cm}^{-1}$  possono essere attribuiti ai modi di librazione e traslazione dell'anione e a modi di traslazione del Fe<sup>2+</sup>. In assorbimento si osservano esclusivamente le bande attribuite ai modi dell'anione.
- Caratterizzazioni elettrochimiche: il materiale è stato caratterizzato con 10 cicli di carica e scarica tra 2.6 V e 4.0 V a C/10. Il materiale mostra una capacità specifica compresa tra 150 e 160 mAh/g, quindi vicina alle massime prestazioni teoriche (170 mAh/g a C/10).

##### 7.4.2.2 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>

- Caratterizzazione morfologica: le immagini SEM mostrano la presenza di particelle ed aggregati di forma e dimensioni differenti. La granulometria è piuttosto ampia con distribuzione degli agglomerati compresa tra 1 a 1000  $\mu\text{m}$ .
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: tramite EDX si evidenziano aree con arricchimento disomogeneo negli elementi presenti e verosimilmente la presenza di due composti differenti. Si osservano nello spettro Raman due bande a 490  $\text{cm}^{-1}$  e 630  $\text{cm}^{-1}$  indicative di una sostituzione randomica degli ioni Mn con ioni Ni e quindi caratteristiche di una struttura disordinata. Si osserva anche un picco intorno a 600  $\text{cm}^{-1}$  (stretching del legame MnO) indicativo di un sistema ordinato.
- Caratterizzazioni elettrochimiche: la capacità specifica del materiale sintetizzato è risultata di 120 mAh/g e paragonabile al valore della capacità specifica teorica (146.5mAh/g). La batteria cicla in maniera regolare e con una buona reversibilità (efficienza coulombica prossima a 1) dopo i primi cicli.

##### 7.4.2.3 NaLi<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>

- Caratterizzazione morfologica: si osserva la presenza di particelle ed aggregati di forma e dimensioni differenti.
- Caratterizzazione strutturale e composizionale: le mappe di composizione con EDX evidenziano aree con arricchimento disomogeneo negli elementi presenti. Da confermare la presenza di composti differenti. Gli spettri Raman evidenziano i modi vibrazionali del gruppo MnO<sub>2</sub> con disomogeneità nel grado di cristallinità.
- Caratterizzazioni elettrochimiche: effettuate con la ciclazione galvanostatica nell'intervallo tra 2.3V a 4.1V ad una corrente corrispondente a C/10. La capacità specifica risulta essere di 90 mAh/g, con andamento costante e stabile e molto vicina al valore della capacità specifica teorica (119 mAh/g). Il profilo elettrochimico è analogo a quanto riportato in letteratura: la curva di tensione risulta pressoché lineare tra 2.8 e 4.1 V sia in carica che in scarica, con due leggere variazioni di pendenza a 3.4 e 3.7 V, in carica, a 3.7 V e 3.2 V in scarica, indicando che l'intercalazione degli ioni sodio procede con un meccanismo di soluzione solida, senza trasformazione di fase.

### 7.4.3 Separatori

7.4.3.1 5 membrane polimeriche a base di copolimero poliacrilonitrile/policaprolattone (PAN/PCL) in proporzioni variabili (0/100, 50/50, 70/30, 90/10 e 100/0 in peso)

- Caratterizzazione strutturale e composizionale: gli spettri Raman, misurati con laser rosso (633 nm) o infrarosso (780 nm) per minimizzare l'emissione di luminescenza, sono stati analizzati attribuendo le bande osservate ai legami specifici dei due polimeri. Si sono evidenziate le informazioni ottenibili (rapporto fra contenuto dei polimeri, cristallinità). I campioni 90/10 e 50/50 sono stati analizzati anche dopo operazione in cella. L'analisi delle misure FTIR ha permesso di ricavare informazioni sulla cristallinità, sulla ciclizzazione e sul grado di deidrogenizzazione.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze nella Linea di Attività.