

# Ricerca di Sistema elettrico



Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di materiali  
innovativi per applicazioni energetiche (LA5.5)

Claudio Mele, Sonia Bagheri

## Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di materiali innovativi per applicazioni energetiche

Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di materiali innovativi per applicazioni energetiche (LA5.5)

C. Mele, S. Bagheri – Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione, Università del Salento, Lecce

Dicembre 2024

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: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: 5.5

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Maria Federica De Riccardis

Responsabile Linea di Attività: Università del Salento - Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione

Mese inizio previsto: Luglio 2023

Mese inizio effettivo: Luglio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: "Studio elettrochimico e spettroelettrochimico di materiali innovativi per applicazioni energetiche"

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti .....	4
3	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	4
4	Sintesi delle attività svolte .....	4
5	Dettaglio delle attività svolte .....	5
5.1	Indagine Raman su polveri di PANI .....	5
5.2	Valutazione ECSA delle membrane in PVDF funzionalizzate con PANI .....	6
5.2.1	Materiali e metodi .....	6
5.2.1.1	Valutazione ECSA mediante misure CV.....	6
5.2.1.2	Valutazione ECSA mediante misure EIS.....	7
5.2.1.3	Valutazione ECSA mediante microscopia AFM.....	7
5.2.2	Risultati e discussione.....	7
5.2.2.1	Valutazione ECSA mediante misure CV.....	7
5.2.2.2	Valutazione ECSA mediante misure EIS.....	9
5.2.2.3	Valutazione ECSA mediante microscopia AFM.....	10
5.2.3	Conclusioni .....	11
5.3	Valutazione attività elettrocatalitica delle membrane funzionalizzate con PANI.....	11
5.4	Conclusioni .....	13
5.5	Riferimenti bibliografici.....	13
6	Eventi di disseminazione .....	14

## Indice delle figure

Figura 1 – Spettri Raman delle polveri di PANI tal quale e trattate termicamente. ....	5
Figura 2 – Intensità relativa del picco C≡N negli spettri Raman delle polveri di PANI tal quale e trattate termicamente. ....	6
Figura 3 – Curve CV a diverse velocità di scansione ottenute in NaClO <sub>4</sub> 1 M con le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale (A) e dopo trattamento termico a 300°C (B), 650°C (C) e 750°C (D). ....	8
Figura 4 – Δi in funzione della velocità di scansione per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a 300°C, 650°C e 750°C. ....	8
Figura 5 – Valori ECSA ricavati dalle CV per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI. ...	9
Figura 6 – Curve di Nyquist ottenute da misure EIS con le membrane di PVDF con PANI. ....	9
Figura 7 – Valori ECSA ricavati dalle misure EIS con le membrane di PVDF con PANI.....	10
Figura 8 – Immagini AFM delle membrane di PVDF con PANI.....	10
Figura 9 – Valori ECSA derivati dalle immagini AFM sulle membrane di PVDF con PANI. ....	11
Figura 10 – Curve LSV delle membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a 300°C in HClO <sub>4</sub> .....	12
Figura 11 – Curve di Koutecký-Levich ottenute dai dati RDE sulle membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a 300°C in HClO <sub>4</sub> .....	13

## Indice delle tabelle

Tabella 1 – Valori ECSA ricavati dalle CV per le membrane di PVDF con PANI.....	8
Tabella 2 – Valori ECSA ricavati dalle misure EIS con le membrane di PVDF con PANI. ....	9
Tabella 3 – Valori ECSA derivati dalle immagini AFM sulle membrane di PVDF con PANI. ....	11

## 1 Risultati attesi

Lo scopo di questa linea di attività è quello effettuare uno studio elettrochimico e spettroelettrochimico mediante caratterizzazioni avanzate a supporto dello sviluppo degli elettrocatalizzatori, oggetto delle LA 5.1 e 5.2. In particolare, tale ricerca si basa sull'applicazione di tecniche di indagine elettrochimica (voltammetria ciclica e spettroscopia di impedenza elettrochimica), spettroelettrochimica (spettroscopia Raman) e microscopica (microscopia a forza atomica), con lo scopo di individuare, tra i materiali preparati, in particolare quelli autoportanti, quelli potenzialmente più performanti come elettrocatalizzatori carboniosi, e secondariamente verificare i meccanismi di elettrocatalisi attraverso reazioni a 2 o a 4 elettroni. Le proprietà chimico-fisiche delle strutture di tali materiali e la loro capacità elettrocatalitica, infatti, dipendono fortemente dalla loro composizione chimica, dalla struttura cristallografica e dalle loro forma e dimensioni, che influenzano la disponibilità dei siti elettrocatalitici.

## 2 Risultati ottenuti

Sono stati riportati i dettagli delle procedure di misura e dei criteri di elaborazione dei dati adottati per testare i materiali sviluppati nelle LA 5.1 e 5.2. L'attenzione si è concentrata sullo studio di elettrocatalizzatori a base di polianilina (PANI), studiando il comportamento di polveri di PANI e membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale (TQ) e dopo trattamento termico in azoto. La scelta dei materiali è ricaduta sulla PANI, un polimero con interessanti proprietà, tra cui la stabilità ambientale, la semplicità di sintesi e l'elevata conduttività a temperatura ambiente. Materiali derivati da PANI e drogati con azoto, sembrano interessanti per il loro potenziale impiego in batterie, supercondensatori e come elettrocatalizzatori a base di metalli non preziosi per celle a combustibile [1-4].

In particolare, mediante spettroscopia Raman sono state ottenute informazioni sulle strutture vibrazionali dei materiali utilizzati. Mediante misure di voltammetria ciclica, spettroscopia di impedenza elettrochimica ed analisi microscopica a forza atomica sono state ottenute informazioni sull'area superficiale elettrochimicamente attiva delle membrane autoportanti sviluppate, individuando così le condizioni operative più performanti tra quelle investigate. E' stata quindi valutata l'attività catalitica per reazioni ORR, elaborando le misure LSV acquisite con elettrodo a disco rotante (RDE), al variare della velocità di rotazione, applicando il modello di analisi di Koutecký-Levich, idoneo ad elettrocatalizzatori con molteplicità di siti attivi, ottenendo informazioni sui meccanismi di reazione.

## 3 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti dal punto di vista tecnico rispetto a quanto previsto; inoltre, non sono state riscontrate criticità particolari relative ai possibili rischi previsti.

## 4 Sintesi delle attività svolte

In questa LA sono stati investigati elettrocatalizzatori sviluppati realizzando membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico in azoto. E' stata effettuata un'indagine Raman su polveri di PANI, verificando l'effetto della temperatura del

trattamento termico sulla struttura chimica del materiale (sezione 5.1). E' stata valutata l'area superficiale elettrochimicamente attiva (ECSA) delle membrane autoportanti sviluppate, utilizzando tre diversi metodi, basati su misure di voltammetria ciclica, spettroscopia di impedenza elettrochimica ed analisi microscopica a forza atomica, valutando le condizioni operative più performanti tra quelle investigate (sezione 5.2). E' stata infine valutata l'attività elettrocatalitica delle membrane funzionalizzate con PANI risultate più performanti, elaborando misure LSV acquisite con elettrodo rotante, applicando il modello di analisi di Koutecký-Levich, ottenendo informazioni sui meccanismi di reazione (sezione 5.3).

## 5 Dettaglio delle attività svolte

### 5.1 Indagine Raman su polveri di PANI

Per ottenere informazioni sull'effetto del trattamento termico sulla natura chimica delle polveri di PANI impiegate nelle attività descritte nelle LA 5.1 e 5.2, è stato effettuato uno studio mediante spettroscopia Raman, utilizzando un sistema confocale LabRam, con un'eccitazione a 633 nm fornita da un laser He-Ne, che eroga 7 mW sulla superficie del campione e un obiettivo 10x. Sono stati studiati i seguenti materiali: polvere di PANI tal quale (TQ) e trattata termicamente in azoto a diverse temperature: 300, 650 e 750 °C. In Figura 1 sono riportati i relativi spettri Raman. Le bande principali osservate sono quelle a circa 1320 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ , contrassegnate con D e G, rispettivamente, indicative della componente carboniosa presente nel composito [5,6]. Oltre alle due bande principali, è presente un picco a circa 2327  $\text{cm}^{-1}$ , attribuito alla vibrazione di stretching simmetrico  $\text{C}\equiv\text{N}$  [7]. L'intensità di questo picco può essere utilizzata come un indicatore per determinare la temperatura di trattamento ottimale. Maggiore è l'intensità del picco, normalizzata rispetto alla banda D, presa come riferimento, potenzialmente migliori saranno le prestazioni catalitiche del materiale. In Figura 2 è riportata l'intensità della banda alle diverse temperature di trattamento, rivelando come la temperatura di 300 °C sia quella corrispondente al massimo, tra le condizioni investigate.

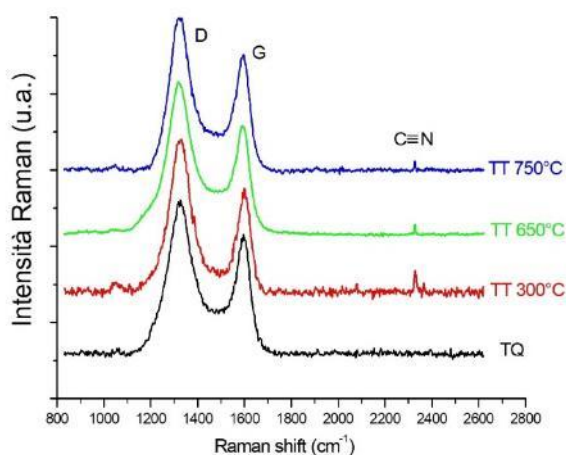


Figura 1 – Spettri Raman delle polveri di PANI tal quale e trattate termicamente.

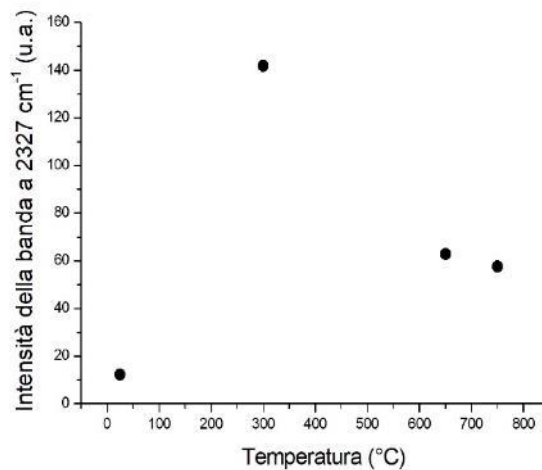


Figura 2 – Intensità relativa del picco C≡N negli spettri Raman delle polveri di PANI tal quale e trattate termicamente.

## 5.2 Valutazione ECSA delle membrane in PVDF funzionalizzate con PANI

### 5.2.1 Materiali e metodi

Sono stati investigati i materiali, preparati nel corso delle linee di attività LA 5.1 e 5.2, costituiti da membrane di PVDF funzionalizzato con polveri di PANI tal quale (TQ) e trattate termicamente in N<sub>2</sub> a diverse temperature (300°C, 650°C e 750°C). Per queste membrane è stata valutata l'area superficiale elettrochimicamente attiva (ECSA), un parametro che, in generale, può fornire importanti informazioni sulle prestazioni catalitiche e sull'efficienza dei materiali, in particolare nell'elettrocatalisi, nelle celle a combustibile e nelle batterie. L'ECSA misura l'area superficiale di un elettrodo che partecipa effettivamente alle reazioni elettrochimiche: maggiore è l'ECSA, maggiore sarà il numero di siti attivi e questo potrà essere collegato a migliori proprietà elettrocatalitiche [8-12].

In questo studio è stata valutata l'ECSA mediante tre diversi metodi, parallelamente, basati rispettivamente su misure di voltammetria ciclica (CV), sulla spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e sulla microscopia a forza atomica (AFM). Con i primi due metodi la stima dell'ECSA è stata effettuata tramite la valutazione della capacità del doppio strato (C<sub>dl</sub>), effettuando dei test elettrochimici con un potenziostatico/galvanostatico Parstat 2273 ed una convenzionale cella a tre elettrodi. In ciascuna misura la membrana oggetto di studio era l'elettrodo di lavoro, elettrodi di platino e Ag/AgCl sono stati impiegati come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento, rispettivamente. Tutti i potenziali sono riportati rispetto ad Ag/AgCl. L'elettrolita era una soluzione 0.1 M di NaClO<sub>4</sub>.

#### 5.2.1.1 Valutazione ECSA mediante misure CV

Con il primo metodo sono state effettuate misure di CV a diverse velocità di scansione  $v$  (20, 40, 60, 80 e 100 mV/s) nell'intervallo di potenziale da -0,3 V a 0,3 V. Sulla base delle curve CV, C<sub>dl</sub> può essere ottenuto come

$$C_{dl} = \frac{\Delta i}{v}$$

dove

$$\Delta i = \frac{i_a - i_c}{2}$$

con  $i_a$  e  $i_c$  che sono i valori di corrente anodica e catodica al centro della finestra di potenziale delle curve CV.  $C_{dl}$  rappresenta la pendenza della curva che può essere ottenuta plottando  $\Delta i$  in funzione di  $v$ .

L'ECSA può essere ottenuto da:

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s}$$

dove  $C_s$  rappresenta la capacità di una superficie piana ideale del catalizzatore. Un valore tipicamente utilizzato per  $C_s$  in una soluzione di  $\text{NaClO}_4$  è  $35 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [11].

### 5.2.1.2 Valutazione ECSA mediante misure EIS

Con il secondo metodo, le misure EIS sono state eseguite a OCP con un'ampiezza AC di 10 mV nell'intervallo di frequenza da 1 MHz a 10 mHz. È stato applicato un modello circuitale equivalente per stimare la capacità del doppio strato, che risulta pari a:

$$C_{dl} = \frac{(Y_0 \cdot R_{ct})^{1/n}}{R_{ct}}$$

dove  $R_s$  è la resistenza dell'elettrolita,  $R_{ct}$  è la resistenza al trasferimento di carica,  $Y_0$  e  $n$  sono i parametri che caratterizzano il CPE: quando  $n=1$ , CPE è un condensatore ideale e  $Y_0$  rappresenta la sua capacità. Dal valore del  $C_{dl}$  è stata quindi ottenuta poi l'ECSA.

### 5.2.1.3 Valutazione ECSA mediante microscopia AFM

Con il terzo metodo, l'ECSA può essere stimata utilizzando la microscopia a forza atomica (AFM), una tecnica che consente di misurare la topografia superficiale dei materiali ad alta risoluzione. Mediante AFM è possibile integrare le differenze di altezza sulla superficie per calcolare l'area superficiale effettiva ( $A_{eff}$ ). Il rapporto tra l'area superficiale effettiva e l'area proiettata (geometrica) è definito fattore di rugosità ( $R_f$ ).

La topografia superficiale dei campioni e la rugosità superficiale sono state studiate utilizzando un microscopio a forza atomica (AFM) Bruker Multimode 8 mediante la modalità "nanomeccanica quantitativa in aria". Sono state ottenute delle immagini di dimensioni  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  con velocità di scansione di 0,6 Hz. Si è utilizzato un cantilever RTESPA-300 con una frequenza di risonanza di circa 300 kHz e una costante elastica di 40 N/m. Per l'elaborazione dei dati, è stato applicato il software Nanoscope Analysis versione 1.5.

## 5.2.2 Risultati e discussione

### 5.2.2.1 Valutazione ECSA mediante misure CV

Le curve CV della membrana PVDF funzionalizzate con PANI TQ e dopo trattamento termico a  $300^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ , sono riportate in Figura 3. L'intervallo di potenziale selezionato si trova all'interno della regione non faradica, indicando l'assenza di reazioni redox e suggerendo che le correnti osservate sono fondamentalmente attribuibili a processi capacitivi.

In Figura 4 è riportato l'andamento di  $\Delta i$  in funzione della velocità di scansione per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico. Le pendenze delle rette rappresentano  $C_{dl}$  e, da questi valori, sono state ricavati i valori di ECSA, come riportato in Tabella 1. I valori ECSA per le membrane, come ottenuti in Tabella 2, sono rappresentati graficamente in Figura 5. Si vede così chiaramente l'effetto del trattamento termico sull'attività elettrochimica, indicando come la temperatura di  $300^\circ\text{C}$  rappresenti la condizione migliore tra quelle applicate.

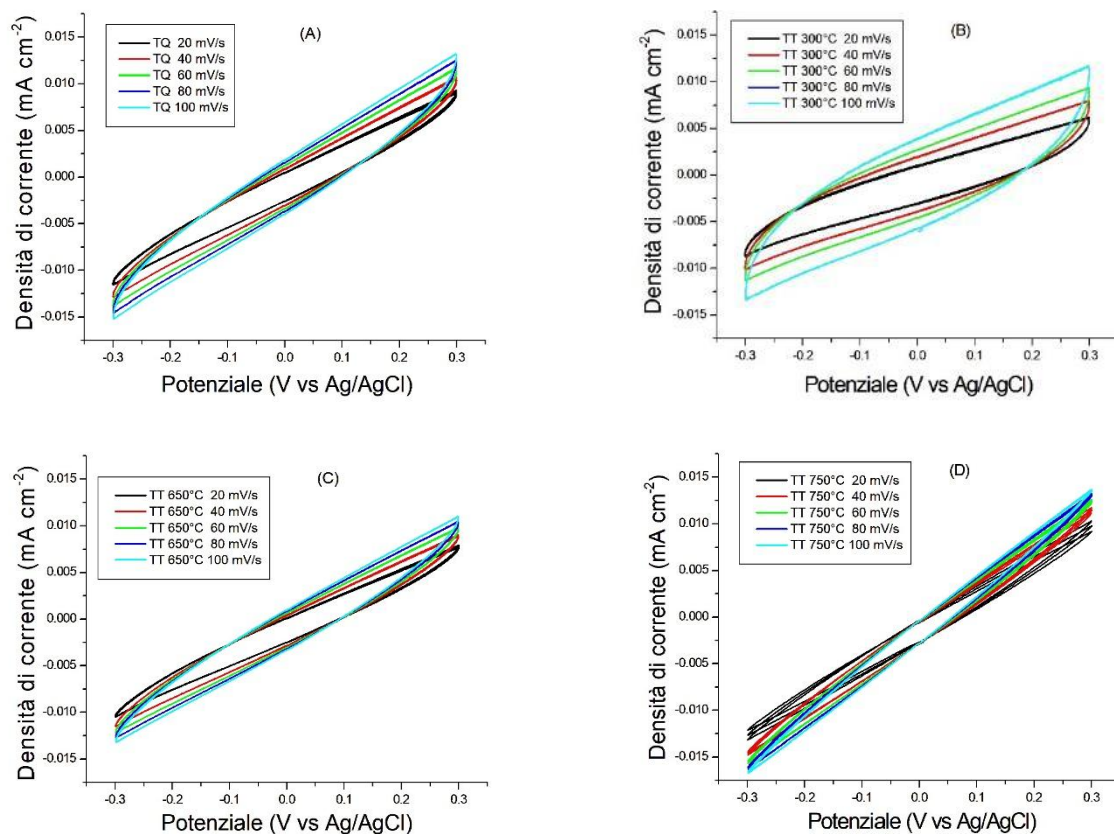


Figura 3 - Curve CV a diverse velocità di scansione ottenute in  $\text{NaClO}_4$  1 M con le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale (A) e dopo trattamento termico a  $300^\circ\text{C}$  (B),  $650^\circ\text{C}$  (C) e  $750^\circ\text{C}$  (D).

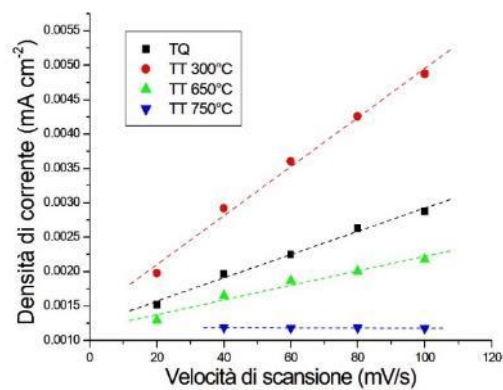


Figura 4 -  $\Delta i$  in funzione della velocità di scansione per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a  $300^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$ .

Campione	$C_{dl}$ (F)	ECSA ( $\text{cm}^2$ )
TQ	1.690 E-5	0.483
TT $300^\circ\text{C}$	3.565E-5	1.020
TT $650^\circ\text{C}$	1.054 E-5	0.301
TT $750^\circ\text{C}$	1.750E-7	0.005

Tabella 1 - Valori ECSA ricavati dalle CV per le membrane di PVDF con PANI.

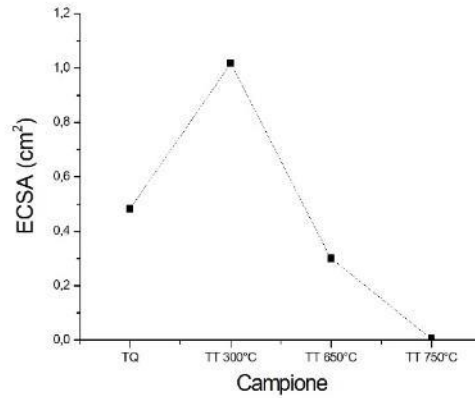


Figura 5 - Valori ECSA ricavati dalle CV per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI.

### 5.2.2.2 Valutazione ECSA mediante misure EIS

In Figura 6 sono riportate le curve di Nyquist per le membrane di PVDF funzionalizzate con PANI ed il modello circuitale equivalente impiegato per fittare i dati sperimentali. In Tabella 2 e in Figura 7 sono riportati i valori di ECSA stimati in seguito al fit dei dati EIS.

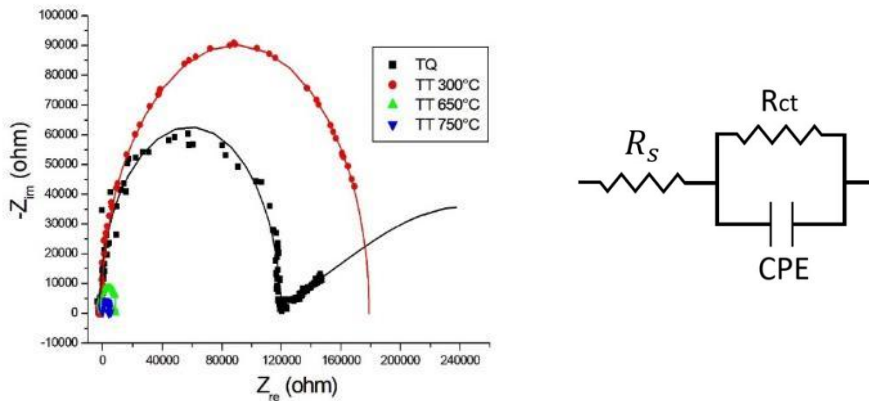


Figura 6 - Curve di Nyquist ottenute da misure EIS con le membrane di PVDF con PANI.

Campione	$C_{dl}$ (F)	ECSA (cm <sup>2</sup> )
TQ	3.700 E-5	1.060
TT 300°C	7.260 E-5	2.070
TT 650°C	3.499E-5	1.000
TT 750°C	3.068E-5	0.877

Tabella 2 - Valori ECSA ricavati dalle misure EIS con le membrane di PVDF con PANI.

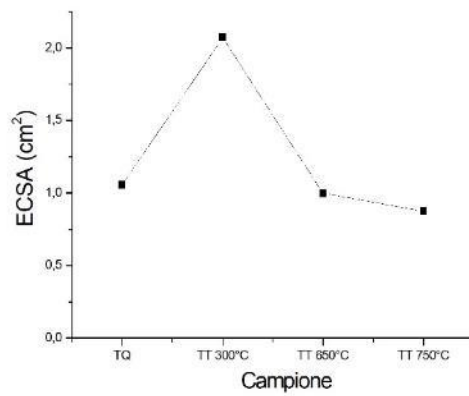


Figura 7 – Valori ECSA ricavati dalle misure EIS con le membrane di PVDF con PANI.

### 5.2.2.3 Valutazione ECSA mediante microscopia AFM

In Figura 8 sono riportate le immagini AFM ottenute sulle membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico. Dalle immagini sono stati estratti la rugosità superficiale e i valori di ECSA e sono stati riportati in Tabella 3 e in Figura 9.

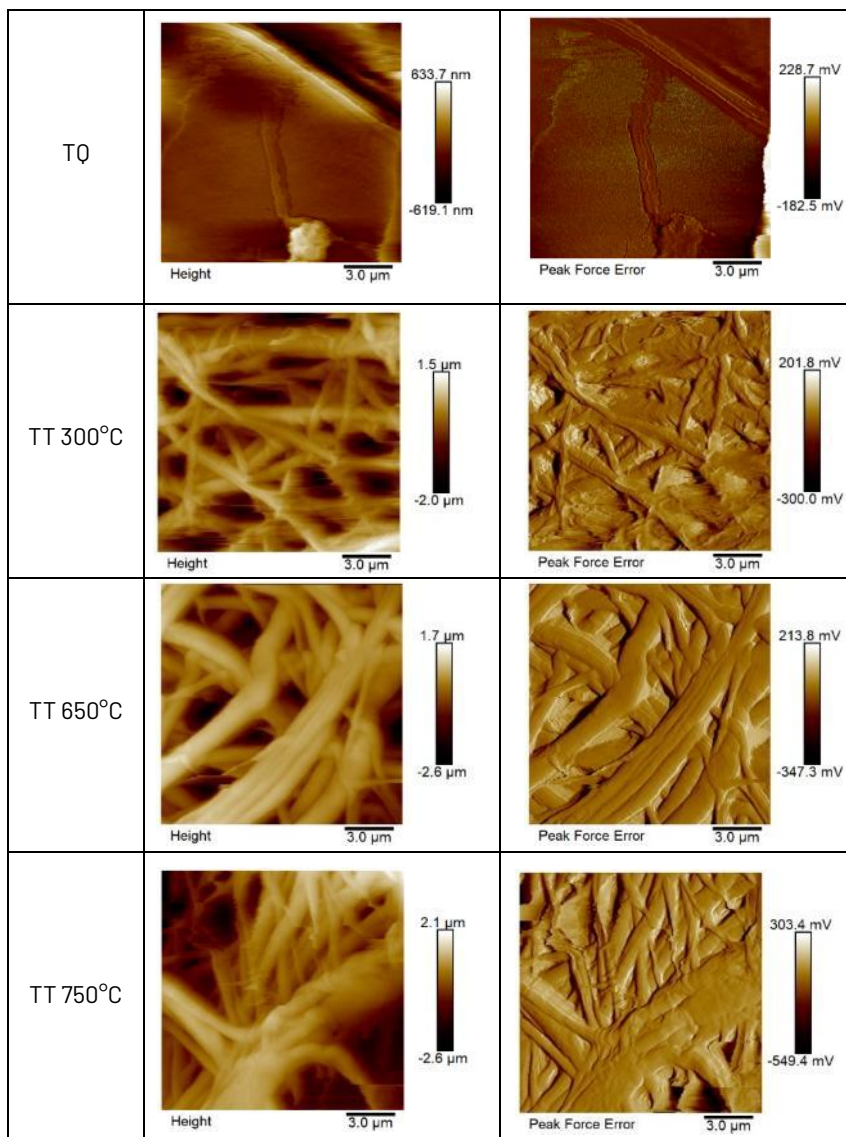


Figura 8 - Immagini AFM delle membrane di PVDF con PANI.

Campione	ECSA ( $\mu\text{m}^2$ )	$R_q$ (nm)
TQ	391	499
TT 300°C	375	609
TT 650°C	359	768
TT 750°C	311	423

Tabella 3 - Valori ECSA derivati dalle immagini AFM sulle membrane di PVDF con PANI.

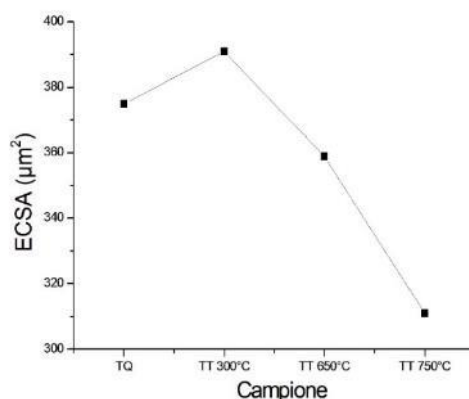


Figura 9 - Valori ECSA derivati dalle immagini AFM sulle membrane di PVDF con PANI.

### 5.2.3 Conclusioni

L'obiettivo degli esperimenti descritti era quello di verificare le condizioni ottimali di temperatura di trattamento termico, per le quali risultasse ottimizzata l'ECSA delle membrane di PVDF con PANI, in modo da ottenere le migliori prestazioni elettrocatalitiche. I risultati ottenuti tramite CV, EIS e AFM, sono risultati concordi nell'affermare che la temperatura di 300° C risulta essere quella ottimale tra le condizioni operative investigate. Come prevedibile, i valori numerici di ECSA ricavati derivati dalle tre tecniche variano a causa delle differenze nelle metodologie di misurazione, ma il trend complessivo dei risultati rimane coerente in tutti gli esperimenti. Questi risultati forniscono quindi importanti informazioni sui dettagli della temperatura del trattamento da applicare.

### 5.3 Valutazione attività elettrocatalitica delle membrane funzionalizzate con PANI

Le proprietà elettrocatalitiche delle membrane funzionalizzate con PANI e preparate nel corso delle linee di attività LA 5.1 e 5.2, sono state valutate calcolando il numero di elettroni scambiati nella reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR) in una soluzione di HClO<sub>4</sub> 0.1 M. Le membrane valutate sono state i mat di PVDF funzionalizzato con PANI tal quale (TQ) e dopo trattamento termico a 300°C (TT 300°C). Il calcolo è stato eseguito applicando l'equazione di Koutechý-Levich alle curve di voltammetria a scansione lineare (LSV) acquisite con un elettrodo a disco rotante (RDE) a diverse velocità di rotazione, in una cella a tre elettrodi, con un elettrodo di platino come elettrodo ausiliario e Ag/AgCl come elettrodo di riferimento (Figura 10).

Secondo l'equazione di Koutechý-Levich;

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_k}$$

dove,  $i$  è la densità di corrente misurata,  $i_L$  è la densità di corrente limite diffusiva, controllata dal trasporto di materia e  $i_k$  è la densità di corrente limite cinetica, controllata dalla reazione all'elettrodo.

In particolare,

$i_L$  è data da:

$$i_L = 0.62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}$$

con

$n$  = numero di elettroni scambiati nella reazione

$D$  = coefficiente di diffusione di  $O_2$  in  $HClO_4$

$\nu$  = viscosità cinematica dell'elettrolita

$F$  = costante di Faraday

$C$  = concentrazione bulk di  $O_2$

Per le costanti indicate sono stati utilizzati i seguenti valori, facendo riferimento ai dati di letteratura [13]:

$$D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$C = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

Tenendo conto delle costanti, la relazione di Koutechý-Levich, può essere riscritta come:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{i_k}$$

Riportando quindi i valori di  $1/i$  in funzione di  $\omega^{-1/2}$ , si ottiene una retta, dalla cui pendenza si può estrarre il valore di  $n$  (Figura 11).

Così, per i sistemi TQ e TT 300°C, si sono ottenuti i valori di  $n$  pari a 3.66 e 3.78 rispettivamente. Il valore di  $n$  ottenuto (poco meno di 4), per la reazione ORR, indica che il meccanismo predominante è la riduzione diretta dell' $O_2$  a  $H_2O$ , senza passare attraverso il perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ) come intermedio stabile. Questo è il meccanismo più efficiente e desiderato nelle celle a combustibile ed è indizio di un'alta efficienza elettrocatalitica.

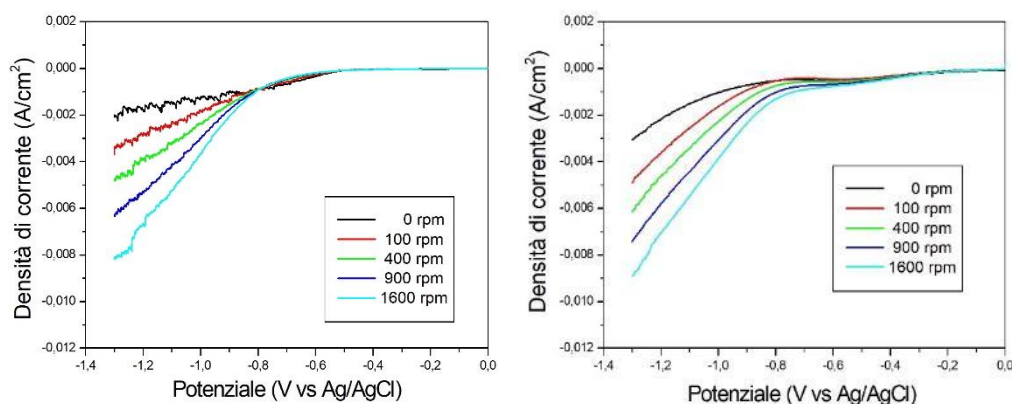


Figura 10 - Curve LSV delle membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a 300°C in  $HClO_4$

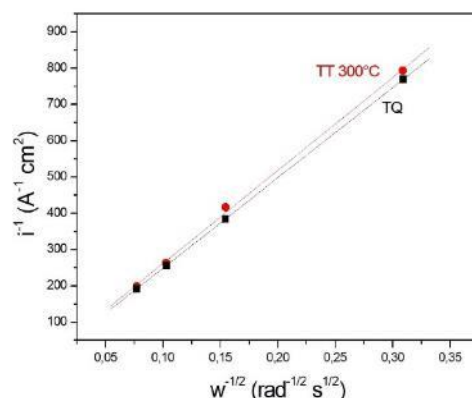


Figura 11 – Curve di Koutecký-Levich ottenute dai dati RDE sulle membrane di PVDF funzionalizzate con PANI tal quale e dopo trattamento termico a 300°C in HClO<sub>4</sub>

## 5.4 Conclusioni

Le attività svolte hanno dimostrato che i materiali sviluppati sono potenzialmente adatti come elettrocatalizzatori. Sono state ottenute informazioni sulla loro struttura chimica, sull'area superficiale elettrochimicamente attiva delle membrane realizzate e sulla loro attività catalitica per reazioni ORR.

## 5.5 Riferimenti bibliografici

- [1] V.H. Nguyen, J.J. Shim, Green synthesis and characterization of carbon nanotubes/polyaniline nanocomposites, *J. Spectrosc.* 2015 (2015).
- [2] M.A. Nassar, A.A. Ward, R.A. Baseer, Synthesis and characterization of polyaniline nanocomposites, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 66 (2013) 39–46.
- [3] H. Wang, J. Lin, Z.X. Shen, Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 1 (2016) 225–255.
- [4] A. Kumar, V. Kumar, K. Awasthi, Polyaniline–Carbon Nanotube Composites: Preparation Methods, Properties, and Applications, *Polym. – Plast. Technol. Eng.* 57 (2018) 70–97.
- [5] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, *C* 1 (2015) 77–94.
- [6] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [7] R.K. Khanna, M.A. Perera-Jarmer, M. J. Ospina, Vibrational infrared Raman spectra of dicyanoacetylene, *Spectrochim. Acta*, 43A (1987) 421–425.
- [8] P. Connor, J. Schuch, B. Kaiser, W. Jaegermann, The Determination of Electrochemical Active Surface Area and Specific Capacity Revisited for the System MnO<sub>x</sub> as an Oxygen Evolution Catalyst, *Zeitschrift Fur Phys. Chemie* 234 (2020) 979–994.
- [9] E. Cossar, M.S.E. Houache, Z. Zhang, E.A. Baranova, Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures, *J. Electroanal. Chem.* 870 (2020) 114246.
- [10] C. Wei, S. Sun, D. Mandler, X. Wang, S.Z. Qiao, Z.J. Xu, Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 2518–2534.
- [11] Z. Li, Y. Yang, A. Relefors, X. Kong, G.M. Siso, B. Wickman, Y. Kiros, I.L. Soroka, Tuning morphology, composition and oxygen reduction reaction (ORR) catalytic performance of manganese oxide particles fabricated by  $\gamma$ -radiation induced synthesis, *J. Colloid Interface Sci.* 583 (2021) 71–79.

[12] C.C.L. McCrory, S. Jung, I.M. Ferrer, S.M. Chatman, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking Hydrogen Evolving Reaction and Oxygen Evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, *J. Am. Chem. Soc.* 137(2015) 4347–4357.

[13] J. Wang, C.X. Zhao, J.N. Liu, D. Ren, B.Q. Li, J.Q. Huang, Q. Zhang. Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective. *3*(2021) 313–318.

## 6 Eventi di disseminazione

Partecipazione al 40° Convegno Nazionale AIM (Associazione Italiana di Metallurgia), Napoli 11-13 Settembre 2024. Comunicazione orale "Compositi di carbonio mesoporoso/polianilina come materiali elettrodici per supercondensatori", autori C. Mele, S. Bagheri, M. F. De Riccardis, M. Re, D. Carbone.