



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione morfologica di materiali elettrodi per batterie innovative

M. Pasquali, A. Dell'Era, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DI MATERIALI ELETTRODICI PER BATTERIE INNOVATIVE

M. Pasquali, A. Dell’Era, G. Tarquini, F.A. Scaramuzzo
(Sapienza Università di Roma, Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l’Ingegneria)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell’energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “Caratterizzazione morfologica di materiali elettrodici per batterie innovative”

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Università di Roma Sapienza: Prof. Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$	5
2.2 $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$	9
2.3 LiNaMnO_4	13
2.4 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	17
3 CONCLUSIONI	20
4 COMPOSTI CARBONIOSI.....	21
4.1 01-DPC	21
4.2 01-DPC-FIN.....	23
4.3 02-DPC	26
4.4 02-DPC-FIN.....	29
4.5 CV-01-FIN	31
4.6 ANALISI STRUTTURALE DEI CAMPIONI CARBONIOSI	35
5 CONCLUSIONI	36
6 BIBLIOGRAFIA	37

Sommario

Tramite tale studio è stata effettuata una caratterizzazione morfologica e strutturale di materiali elettrodi per batterie innovative. In particolare si è proceduto all'analisi morfologica e strutturale di quattro campioni di materiali catodici a base di sodio con formula $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$, LiNaNiMnO_4 , e $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ rispettivamente e di cinque campioni a base di carbonio denominati 01-DPC, 01-DPC-FIN, 02-DPC, 02-DPC-FIN e CV-01-FIN.

dall'analisi è risultato che tra i quattro campioni di materiali catodici a base di sodio, quello che presenta una struttura cristallina complessa è il campione che ha formulazione LiNaNiMnO_4 per il quale si può provare ad agire variando la composizione dei precursori, soprattutto il precursore di Ni, perché così com'è il nichel ha una funzione drogante, temperatura e i tempi di sintesi per vedere come questi parametri influenzano la struttura finale. A valle di tutto ci sono le prove elettrochimiche, che devono dare le indicazioni per ottimizzare la sintesi.

Infine è stato determinato che tutti i campioni carboniosi hanno una struttura turbostratica disordinata per cui le superfici dovrebbero presentare micro/nano-cavità che non sono però evidenti in tutti i campioni ma solo nel campione CV-01-FIN. Dalle foto SEM degli altri campioni si notano solo delle rugosità superficiali diffuse.

1 Introduzione

Sulla base dell'accordo di Collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di ROMA per una attività di ricerca dal titolo: "Caratterizzazione morfologica di materiali elettrodi per batterie innovative" si proceduto all'analisi morfologica e strutturale dei seguenti campioni:

quattro campioni di materiali catodici a base di sodio con formula $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ (19.01), $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ (Flussato), LiNaNiMnO_4 (1° preparazione), e $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ (1° preparazione) e cinque campioni di carboni denominati 01-DPC, 01-DPC-FIN, 02-DPC, 02-DPC-FIN e CV-01-FIN

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$

2.1.1 Analisi morfologica

Il materiale si presenta con una morfologia molto eterogenea come si può vedere dalla foto a 10000 ingrandimenti della Figura 01.

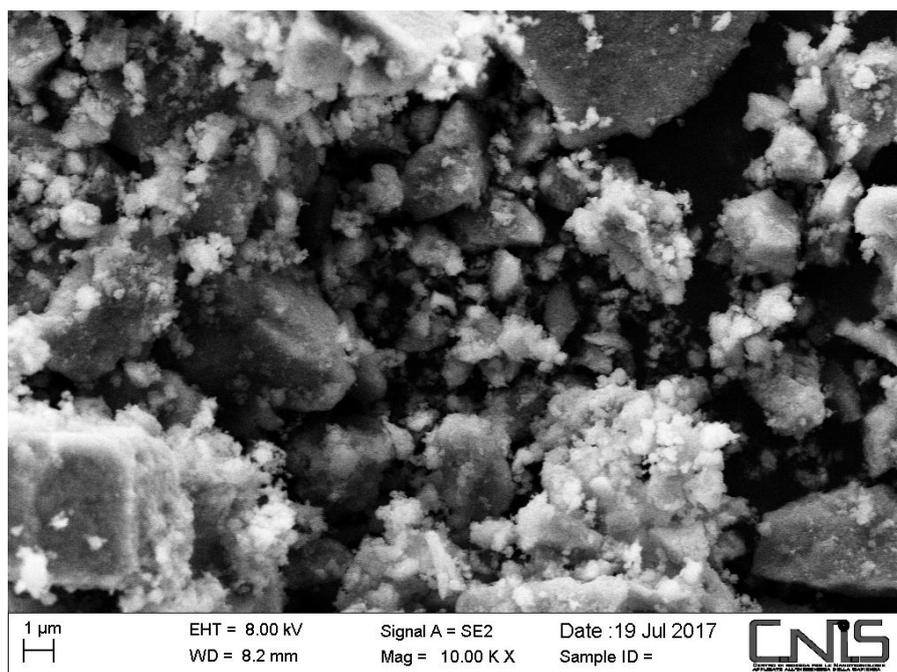


Figura 01: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ a 10000 ingrandimenti

A 50000 ingrandimenti in Figura 02 la disomogeneità e la frammentazione della polvere è più evidente.

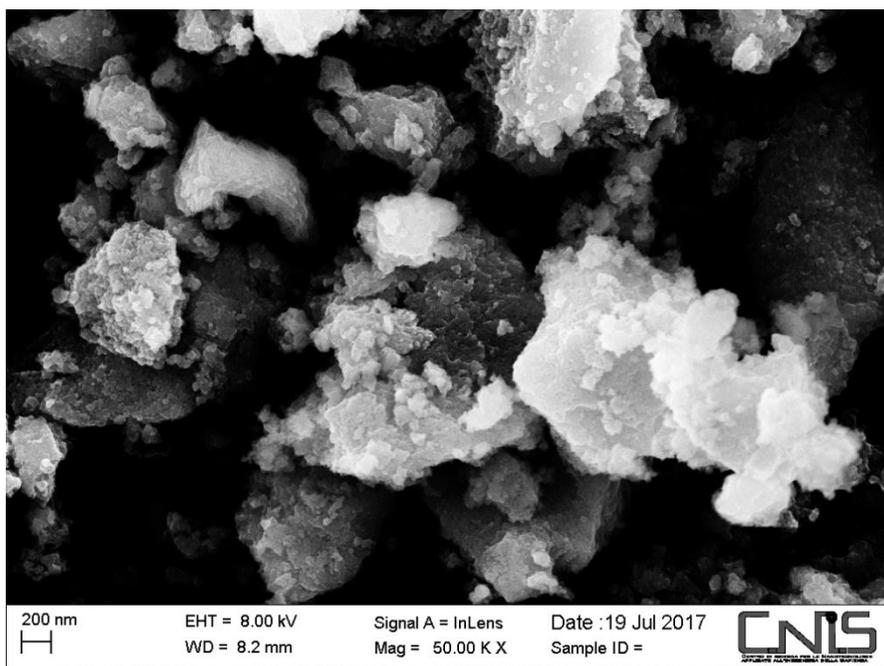


Figura 02: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ a 50000 ingrandimenti

Andando su con gli ingrandimenti (100000), Figura 03, si vede che le singole particelle sono costituite da particelle più piccole e molte di queste sono compattate.

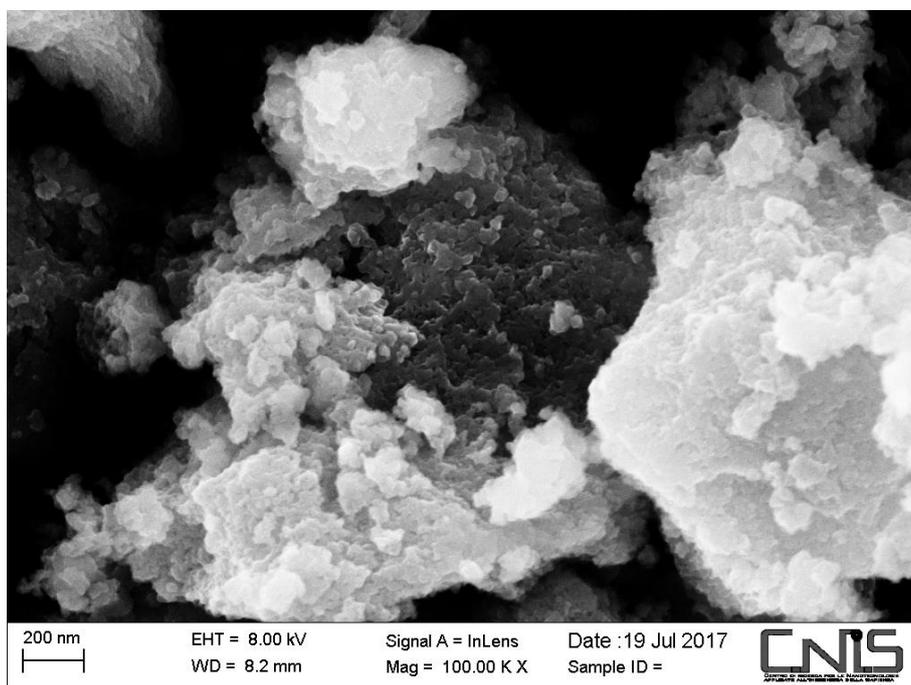


Figura 03: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ a 100000 ingrandimenti

Infatti, nella Figura 04 (300000 ingrandimenti) e ancor meglio nella figura 5 (600000 ingrandimenti) si vede l'esatta morfologia della superficie dei micrograni.

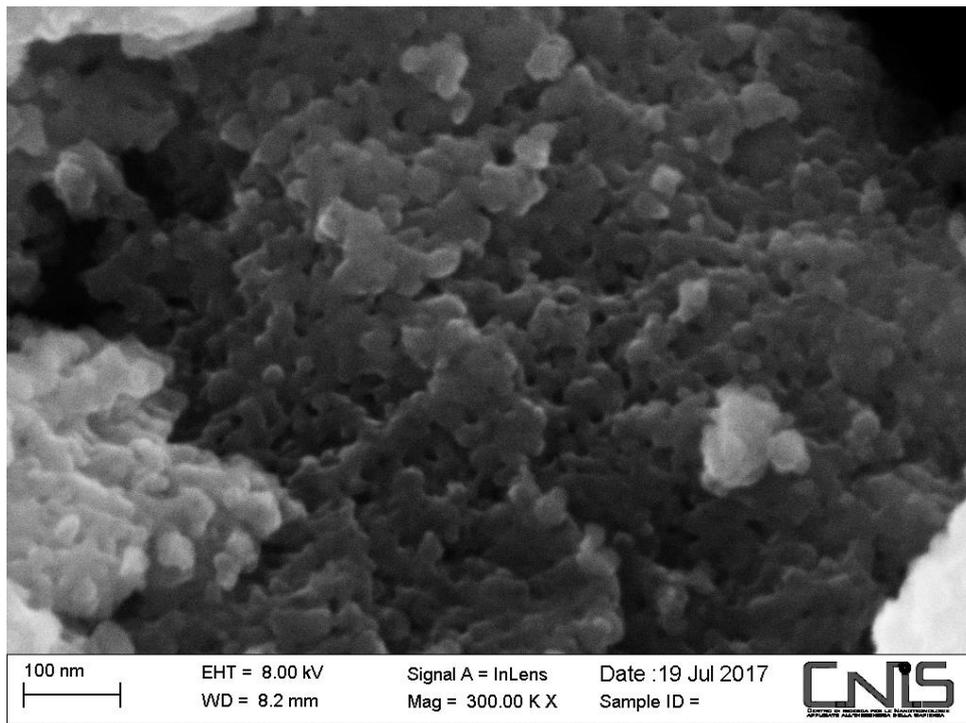


Figura 04: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ a 300000 ingrandimenti

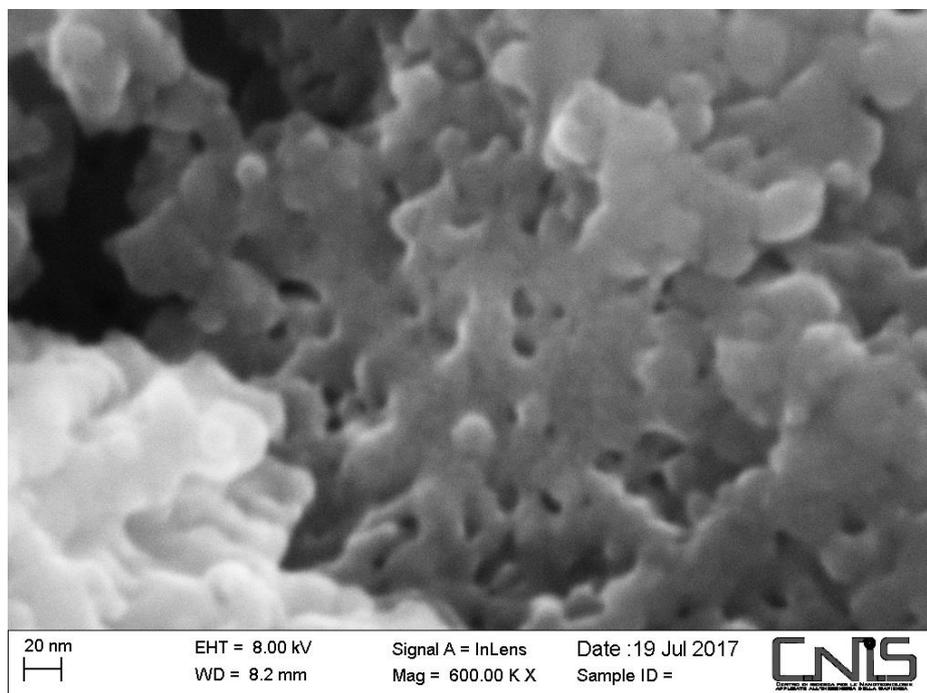


Figura 05: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ a 600000 ingrandimenti

Le particelle con dimensioni di 50-100 nm, si sono fuse dando una struttura porosa. Tale porosità è funzione della compattazione delle nanoparticelle e questo può dipendere dalle condizioni di sintesi.

2.1.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione, riportato nella figura 06, mostra quali elementi sono stati riconosciuti.

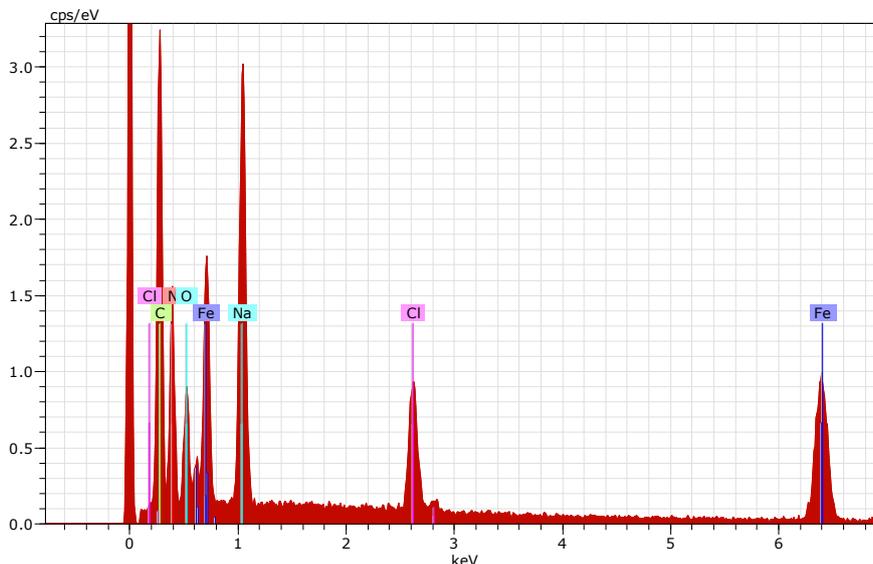


Figura 06: Analisi EDX sul campione $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ e riconoscimento dei singoli elementi

Abbiamo il carbonio, l'azoto, il sodio e il ferro e una certa quantità di ossigeno e cloro. Nella Tabella 01 sono riportati tutti i valori, e in particolare le percentuali atomiche normalizzate. Da questi si può vedere che il contenuto di sodio e ferro è praticamente lo stesso, così come quello del carbonio e dell'azoto con un leggero eccesso di carbonio che probabilmente è legato all'ossigeno. C'è una impurezza di cloro che non è stata interpretata non sapendo il trattamento subito dal campione. In definitiva, a parte l'impurezza di Cl, possiamo dire che la formulazione fornita ($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$) è stata ribattuta dall'analisi EDX.

Tabella 01 Risultato dell'analisi EDX del campione $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$.

Spectrum: CianNa2Fe2_15 keV_50 kX_60 um_112
 El AN Series un. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
 [wt.%] [wt.%] [at.%] [wt.%]

C 6 K-series	34.97	29.26	41.90	4.96
N 7 K-series	30.71	25.70	31.56	4.87
O 8 K-series	11.88	9.94	10.69	2.09
Na 11 K-series	12.06	10.09	7.55	0.79
Fe 26 K-series	25.91	21.68	6.68	0.85
Cl 17 K-series	3.98	3.33	1.62	0.17

Total:	119.51	100.00	100.00	

2.1.3 Analisi Strutturistica

L'analisi strutturistica è stata fatta con i raggi X e il diffrattogramma del campione $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ è riportato nella figura 07 in cui sopra abbiamo lo spettro del campione e sotto i riflessi del NaCl relativi alla scheda PDF-050628.

Come si può vedere sono state identificate due fasi cristalline una che appartiene esattamente all' $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, come riportato in letteratura [1] e sono ben riconoscibili i picchi dell'NaCl coincidenti con quelli riportati nella scheda PDF-050628.

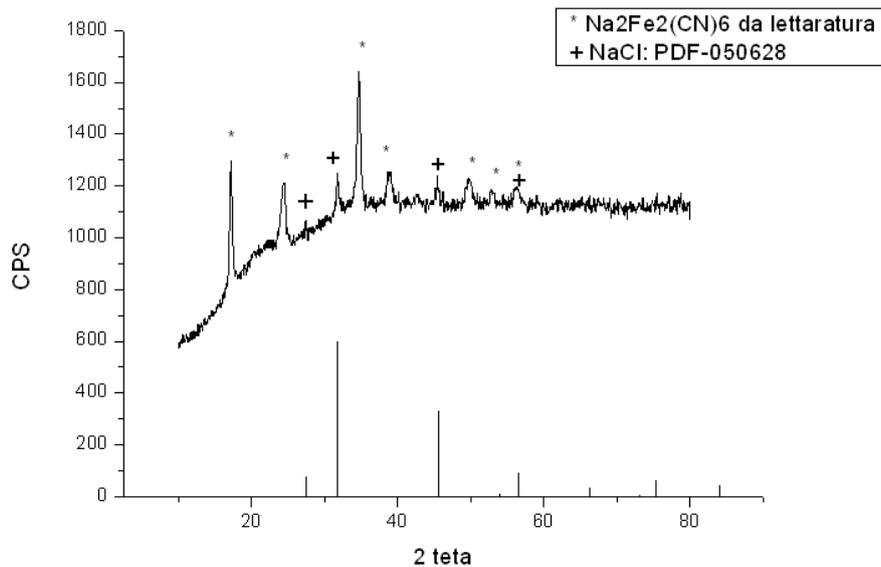


Figura 07: Analisi RX sul campione $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$. I picchi contrassegnati con (*) sono riconducibili al materiale $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, come riportato in letteratura [1], mentre i picchi contrassegnati con (+) sono riconducibili a NaCl

Sulla base di quanto osservato dai raggi X possiamo concludere che l'impurezza di Cl osservata con l'analisi EDX è sotto forma di NaCl.

2.2 $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$

2.2.1 Analisi morfologica

Il materiale si presenta con una morfologia molto omogenea come si può vedere dalla foto a 15000 ingrandimenti riportata nella Figura 08.

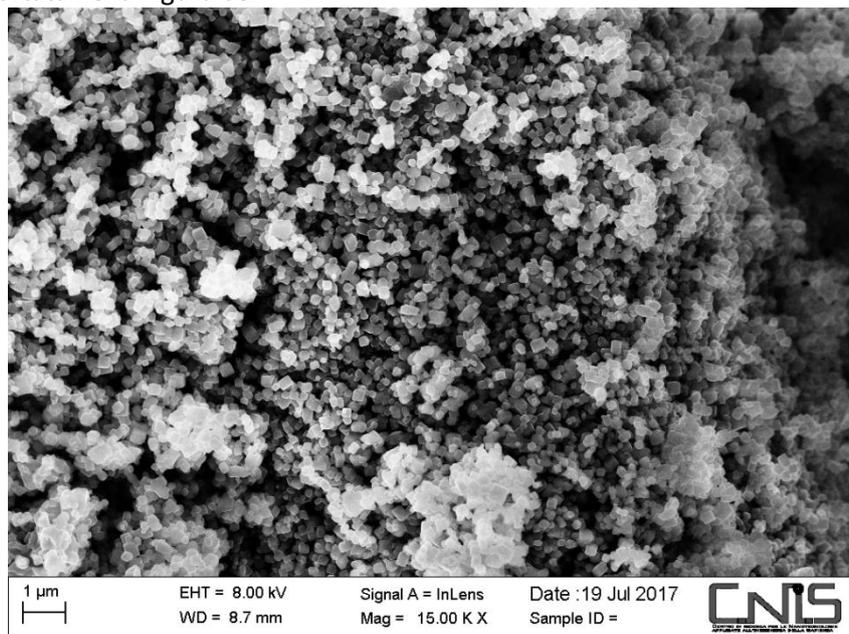


Figura 08: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ a 15000 ingrandimenti

A 50000 ingrandimenti si riesce ad apprezzare meglio le piccole differenze dimensionali delle particelle (Figura 09). La distribuzione dimensionale è compresa tra 150 e 300 nm.

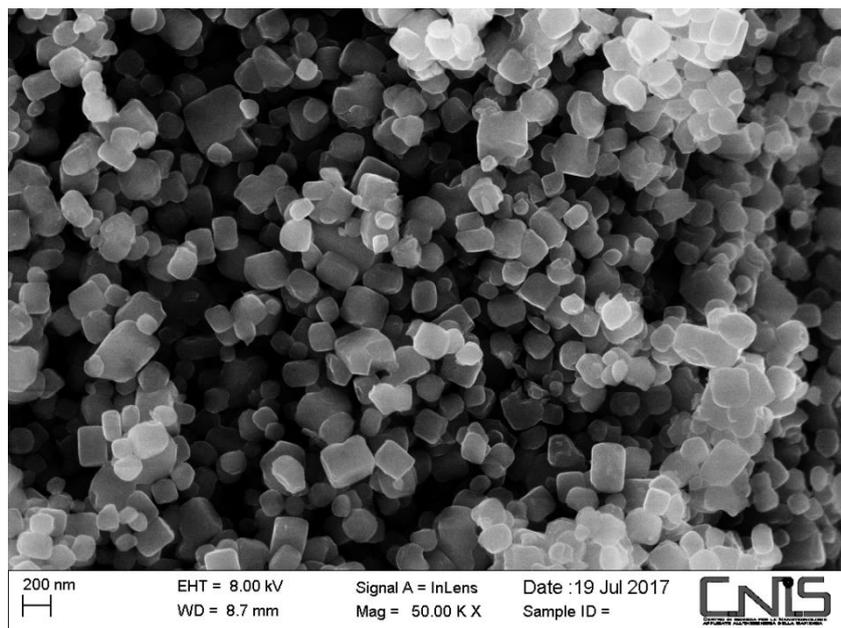


Figura 09: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ a 50000 ingrandimenti.

Tale distribuzione dimensionale (tra 150 e 300 nm) si può meglio apprezzare dalle foto con ingrandimenti maggiori (Figure 10-11).

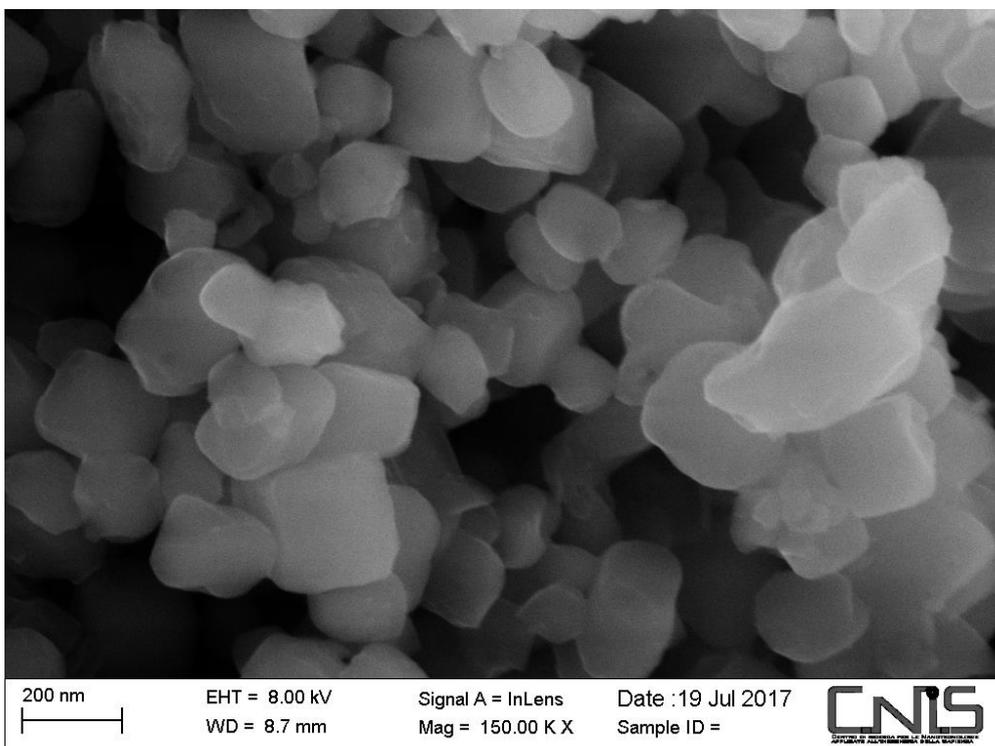


Figura 10: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ a 150000 ingrandimenti.

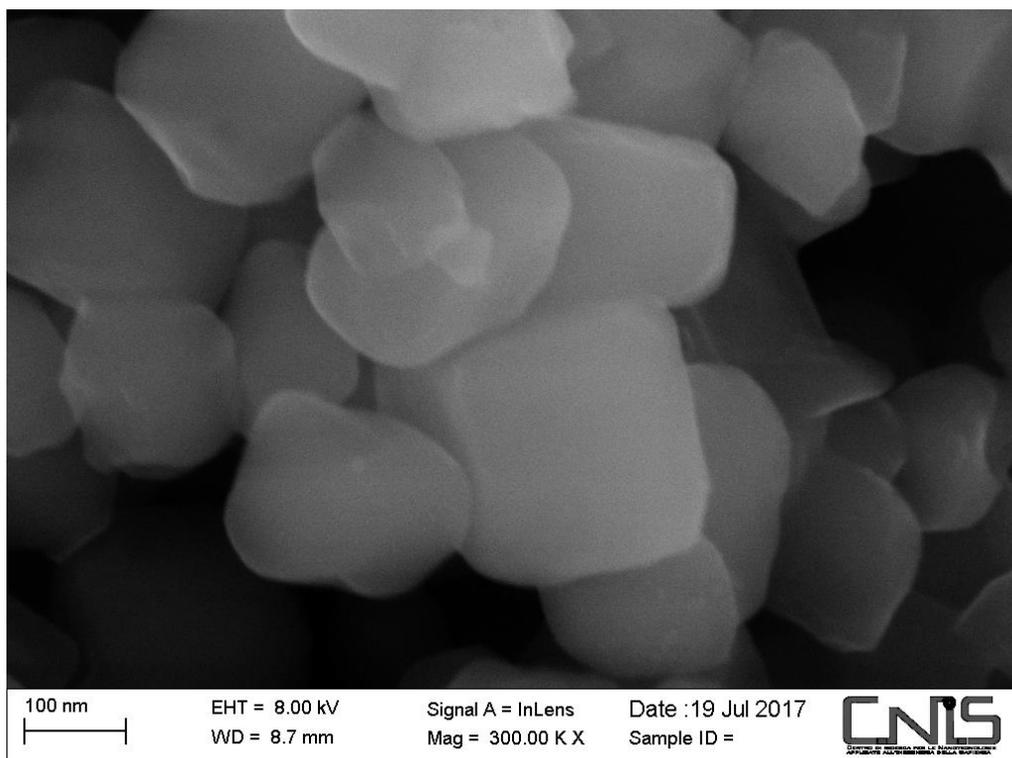


Figura 11: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ a 30000 ingrandimenti.

I singoli cristalli hanno superfici perfettamente lisce.

2.2.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione, riportato nella figura 12, mostra quali sono gli elementi presenti.

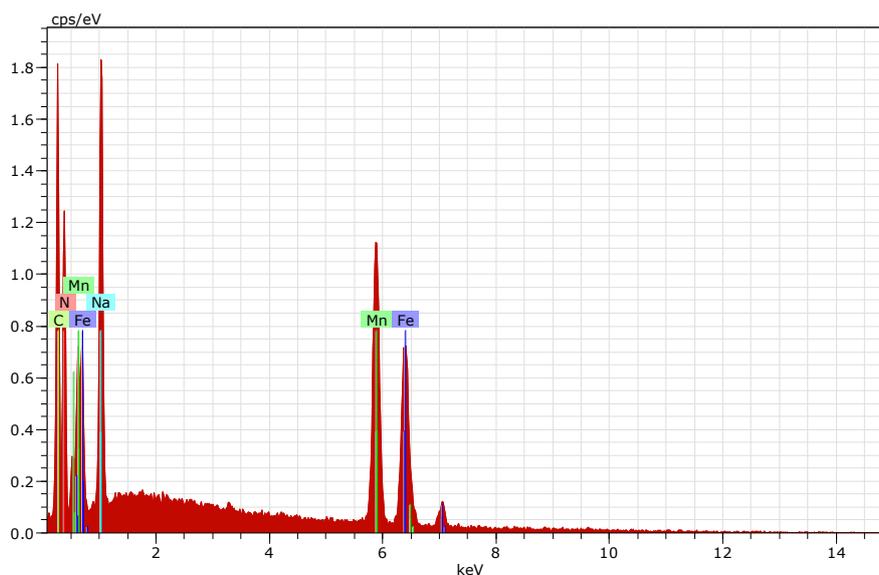


Figura 12: Analisi EDX sul campione $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ e riconoscimento dei singoli elementi

Abbiamo il carbonio, l'azoto, il sodio, il ferro e il manganese.

Nella Tabella 02 sono riportati tutti valori. Dalle percentuali atomiche normalizzate si può dedurre che il contenuto atomico di sodio e manganese sono praticamente uguali così come quello del carbonio e dell'azoto, il ferro è presente in percentuale atomica inferiore rispetto al Mn. In definitiva, possiamo dire che il campione è difettivo di Na rispetto alla formulazione data.

Tabella 02 Risultato dell'analisi EDX del campione $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$.

Spectrum: CianNaFeMn_15 keV_50 kX_60 um_ 112
 El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)
 [wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

	[wt.%)	[wt.%)	[at.%)	[wt.%)
C 6 K-series	19.80	20.93	37.48	3.08
N 7 K-series	21.80	23.04	35.38	3.55
Mn 25 K-series	24.43	25.82	10.11	0.79
Na 11 K-series	9.25	9.78	9.15	0.63
Fe 26 K-series	19.34	20.44	7.87	0.66
Total:	94.62	100.00	100.00	

2.2.3 Analisi Strutturistica

L'analisi strutturistica è riportata nel diffrattogramma del campione $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ della figura 13. Come si può vedere è stata identificata la fase cristallina che appartiene esattamente all' $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$, come riportato in letteratura [2].

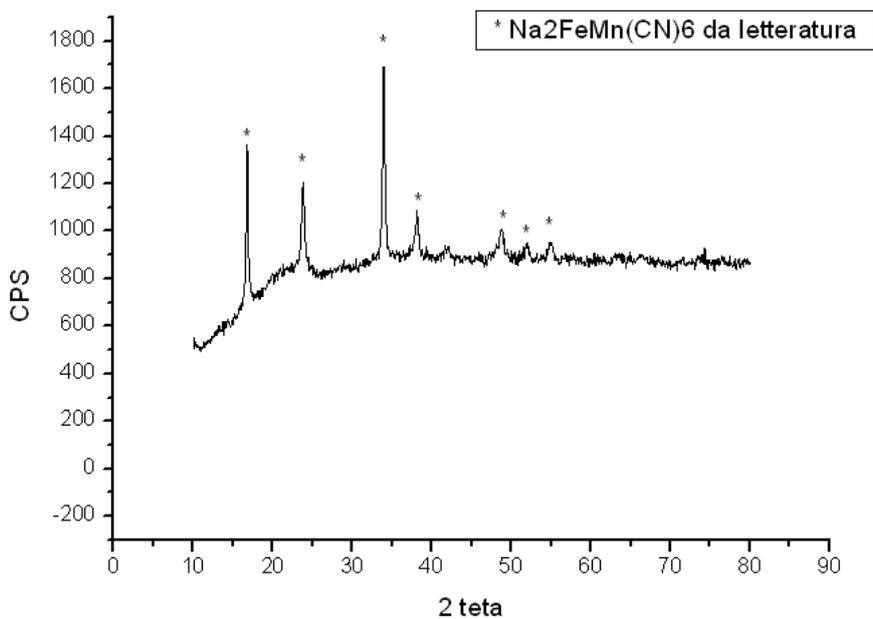


Figura 13: Analisi RX sul campione $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$. Tutti i picchi contrassegnati con * sono attribuiti al campione, come riportato in letteratura.

2.3 LiNaNiMnO_4

2.3.1. Analisi morfologica

Il materiale si presenta con una morfologia piuttosto eterogenea sia nelle dimensioni che nella forma come si può vedere dalla foto a 10000 ingrandimenti riportata nella Figura 14.

Ci sono delle parti agglomerate e delle parti allungate tipo bastoncini di diversa lunghezza e spessore.

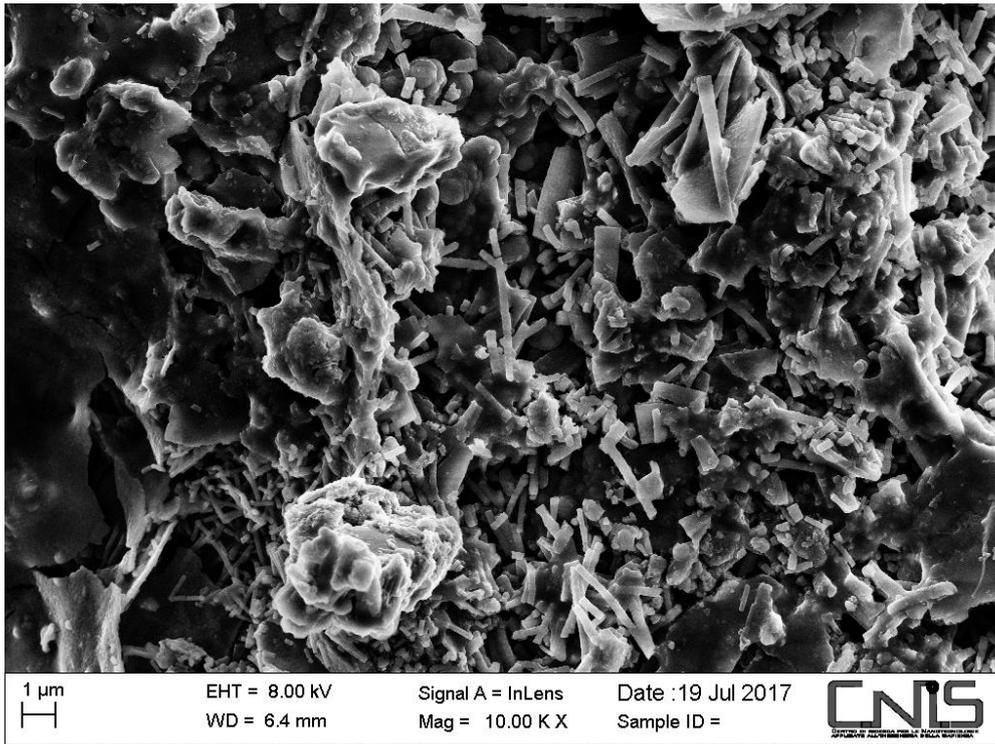


Figura 14: Foto SEM del composto LiNaNiMnO_4 a 10000 ingrandimenti.

Ad ingrandimenti maggiori sono meglio visibili le differenze (Fig 15 e 16).

Le parti che abbiamo detto agglomerate sembrano il risultato di una fusione di particelle allungate e/o spezzate (Fig. 15), e le conformazioni allungate hanno spessori che vanno dai 180 ai 280 nm, mentre le lunghezze possono essere anche superiori al micron.

Le superfici sono leggermente rugose e nelle conformazioni a bastoncino si notano delle strutture lamellari sovrapposte che si sviluppano nel verso della lunghezza (Fig. 16).

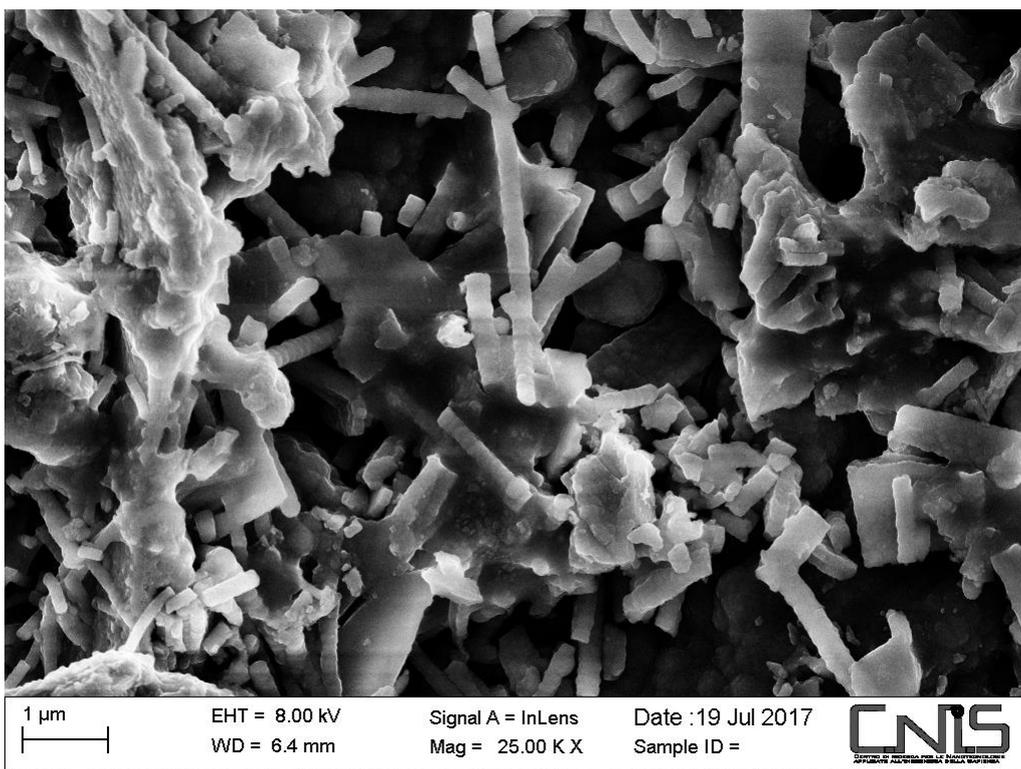


Figura 15: Foto SEM del composto LiNaNiMnO_4 a 25000 ingrandimenti.

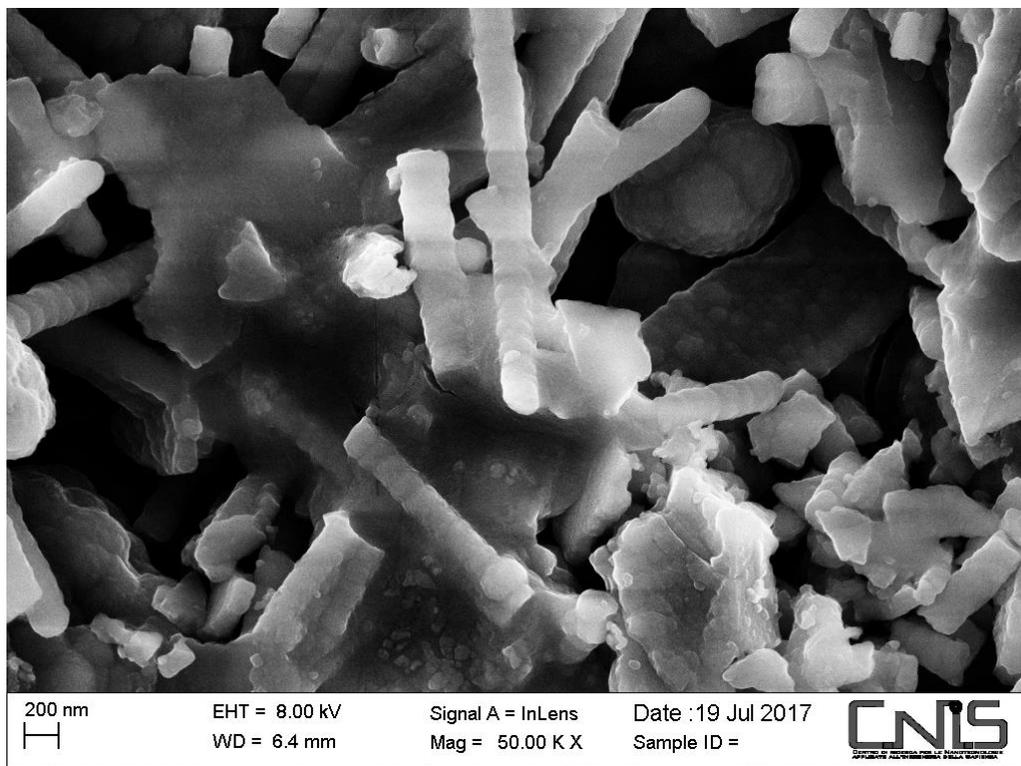


Figura 16: Foto SEM del composto LiNaNiMnO_4 a 50000 ingrandimenti.

2.3.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione, riportato nella figura 17, mostra quali sono gli elementi in esso riconosciuti.

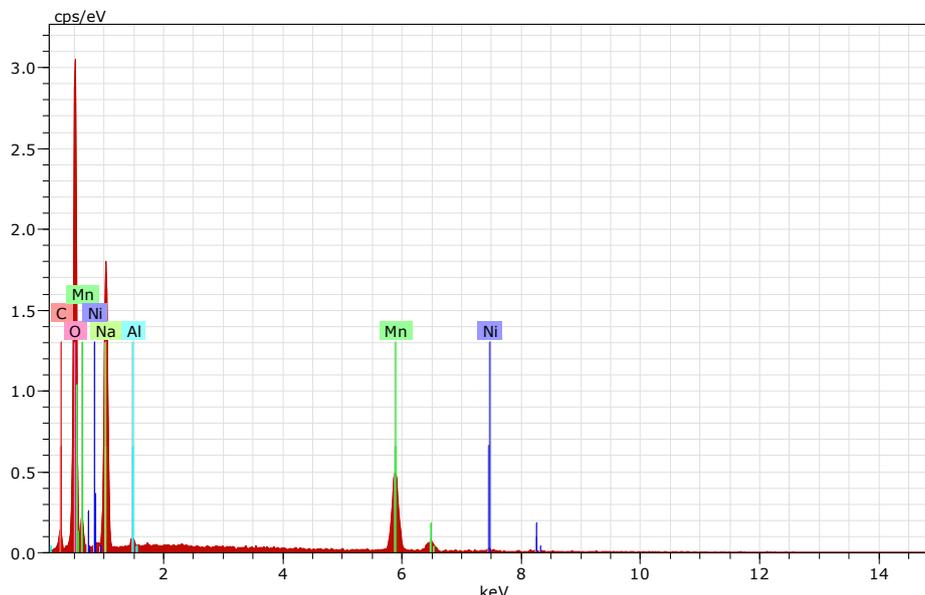


Figura 17: Analisi EDX sul campione LiNaNiMnO_4 e riconoscimento dei singoli elementi

Sono presenti il manganese, l'ossigeno, il sodio, il nichel, il carbonio e l'alluminio.

Nella Tabella 03 sono riportati tutti valori. Premesso che, non potendo con l'EDX determinare il litio in quanto elemento leggero, dalle percentuali atomiche normalizzate si può solo fare una stima sulla formula. Il contenuto atomico dell'ossigeno, che è abbondantemente superiore al manganese previsto con la formula, si può pensare legato al carbonio e presente come gruppi CO adsorbiti sulla superficie del materiale. Il sodio è maggiore mentre il nichel sembra essere difettivo. Per quanto riguarda l'alluminio si può pensare ad impurezze.

Tabella 03 Risultato dell'analisi EDX del campione LiNaNiMnO_4 .

Spectrum: MangLiNaNi_15 keV_50 kX_60 um_112

El AN Series un. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)

[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

O 8 K-series	38.20	39.73	54.51	5.34
Na 11 K-series	24.61	25.59	24.44	1.62
Mn 25 K-series	26.49	27.55	11.01	0.92
C 6 K-series	4.73	4.92	8.99	1.42
Ni 28 K-series	1.61	1.67	0.62	0.18
Al 13 K-series	0.51	0.53	0.43	0.07

Total: 96.15 100.00 100.00

Per questo campione è stata utilizzata l'analisi EDX per ricavare le mappature dei diversi elementi. Questo è stato fatto per essere sicuri che le due morfologie notate con le immagini SEM (agglomerate e allungate tipo bastoncini) hanno la stessa composizione chimica.

Le mappature dei vari elementi è stata fatta su una porzione di campione che è anch'essa mostrata nella figura 18 a) e 18 b).

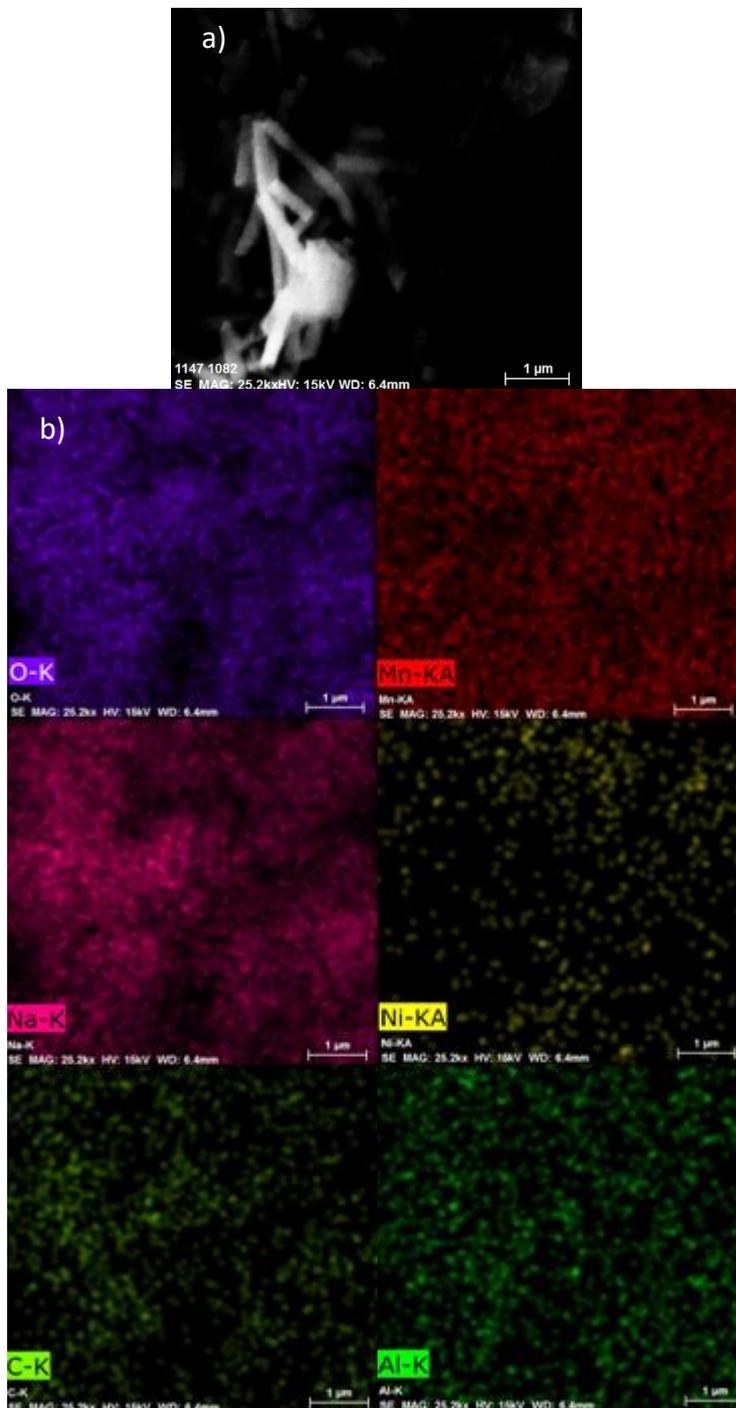


Figura 18: Mappatura della distribuzione degli elementi ottenuta mediante l'analisi EDX sul campione LiNaNiMnO_4

Le mappature dell'ossigeno e del sodio sono abbastanza simili e distribuite su tutto il campione, anche il manganese è omogeneamente distribuito, mentre il nichel è più disperso e sembra più presente dove scarseggia il sodio. Il carbonio è abbastanza distribuito così come anche l'alluminio.

2.3.3 Analisi Strutturistica

L'analisi strutturistica è riportata nel diffrattogramma del campione LiNaNiMnO_4 della figura 19.

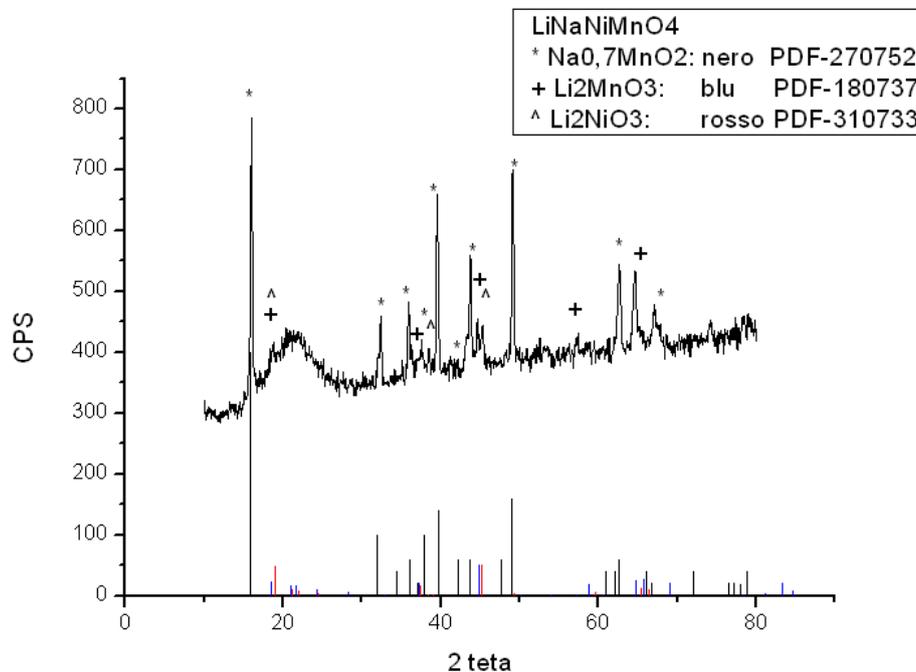


Figura 19: Analisi RX sul campione LiNaNiMnO_4 .

Come si può vedere il diffrattogramma è molto complesso. Il profilo in alto corrisponde al diffrattogramma del campione mentre in basso, con diversi colori sono stati riportati i riflessi ottenuti dalla letteratura che consentono di riconoscere alcune fasi. Il confronto con la letteratura, infatti, consente di individuare i picchi caratteristici (*) del $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ (scheda PDF-270752), (+) del Li_2MnO_3 (scheda PDF-180737) e quelli (^) del Li_2NiO_3 (scheda PDF-310733). Non si può assolutamente dire che sono presenti questi composti, e che possano essere attribuiti ad un grano, corrispondente ad una morfologia, rispetto ad un altro di morfologia differente; quello che invece può essere detto è che si sono nucleate strutture cristalline differenti in cui il rapporto atomico di combinazione è diverso avvicinandosi all'una o all'altra formulazione delle differenti strutture identificate dalla letteratura.

2.4 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$

2.4.1 Analisi morfologica

Il materiale sembra essere abbastanza omogeneo, come si può vedere dalla foto a 10000 ingrandimenti riportata nella Figura 20.

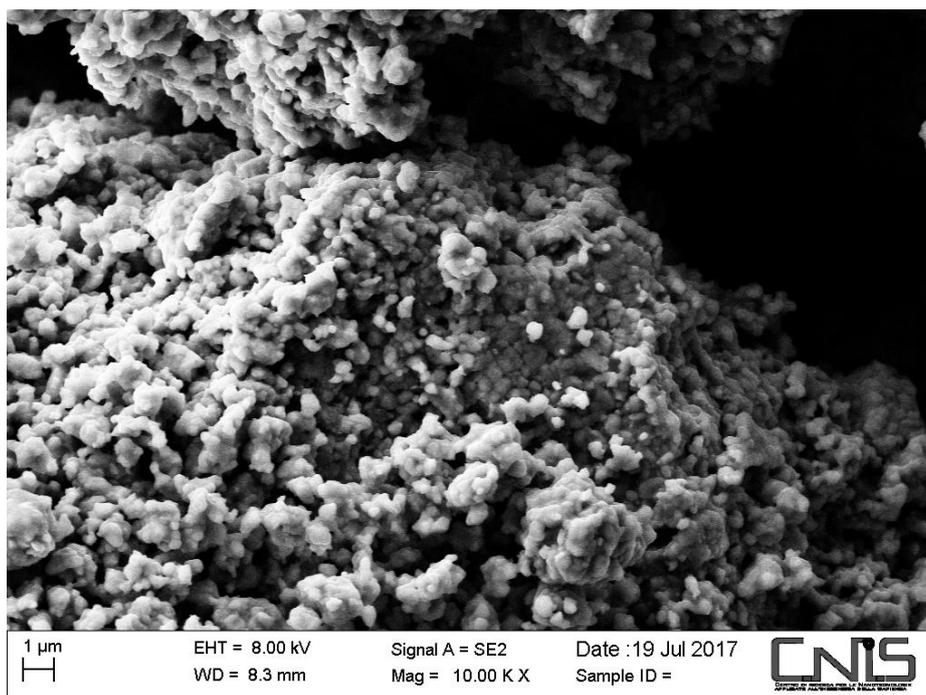


Figura 20: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a 10000 ingrandimenti.

Il materiale è costituito da particelle molto simili tra loro aggregate a formare grani più grandi. Nella figura 21, la foto mostra esattamente quanto appena detto. Si può anche osservare che sulla superficie sono presenti alcuni grani, di dimensione compresa tra i 100 e i 500 nm che sono staccati dalla struttura aggregata.

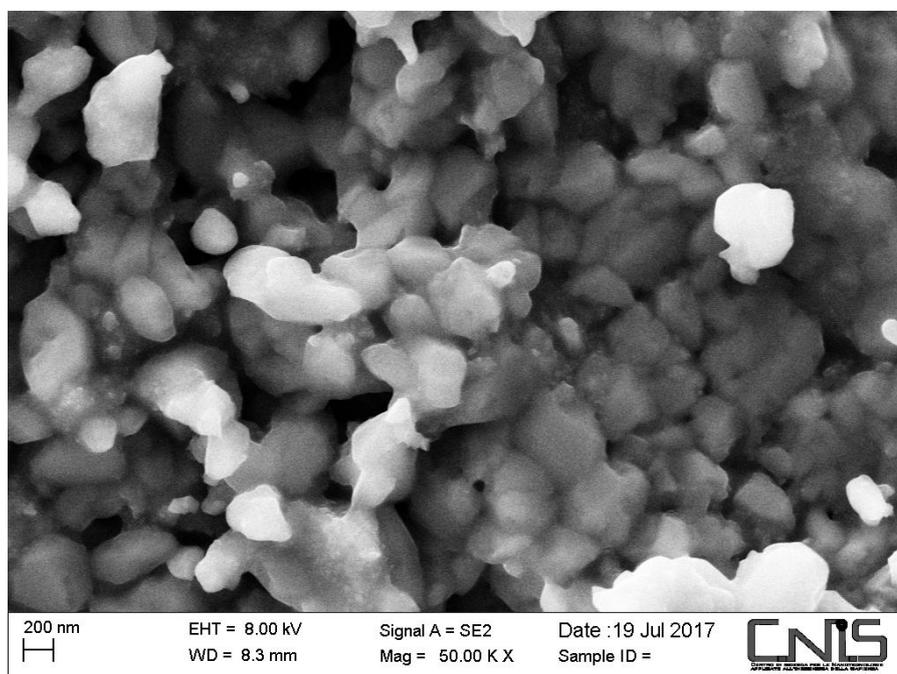


Figura 21: Foto SEM del composto $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ a 50000 ingrandimenti.

2.4.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX, riportata nella figura 22, mostra quali sono gli elementi presenti in questo campione.

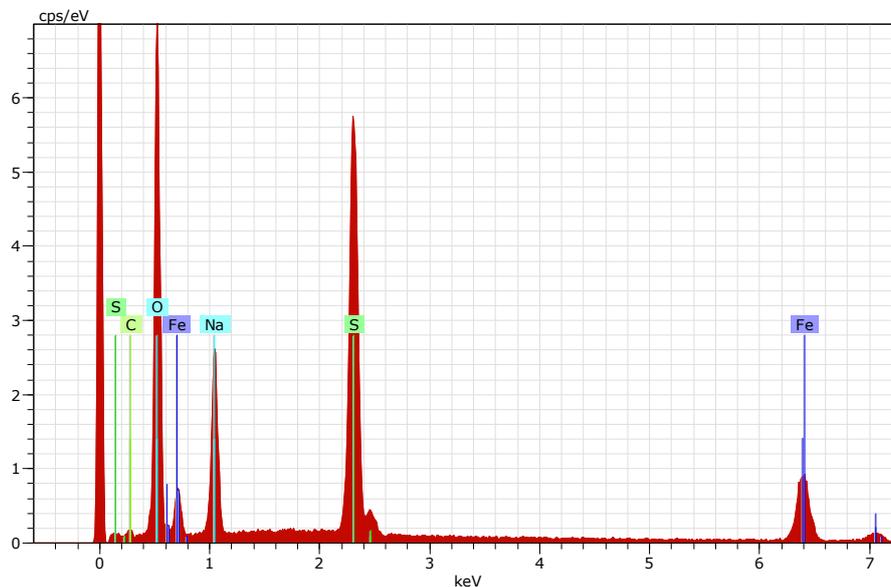


Figura 22: Analisi EDX sul campione $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ e riconoscimento dei singoli elementi

Sono presenti: lo zolfo, l'ossigeno il ferro e il sodio e un piccolo picco relativo alle transizioni elettroniche del carbonio.

Nella Tabella 04 sono riportati tutti valori. Le percentuali atomiche coincidono con la formulazione del campione. Il leggero eccesso di ossigeno e la presenza di carbonio, induce a pensare che vi siano dei gruppi CO adsorbiti sulla superficie del materiale.

Tabella 04 Risultato dell'analisi EDX del campione $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

Spectrum: SolfNa2Fe_15 keV_50 kX_60 um_112_
El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error (1 Sigma)

	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O 8 K-series	41.19	42.23	59.29	5.22
S 16 K-series	18.44	18.91	13.25	0.69
Na 11 K-series	11.17	11.45	11.19	0.74
Fe 26 K-series	23.24	23.83	9.58	0.77
C 6 K-series	3.49	3.58	6.70	1.00
Total:	97.53	100.00	100.00	

2.4.3 Analisi Strutturistica

L'analisi strutturistica è riportata nel diffrattogramma del campione $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ della figura 23. Come si può vedere è stata identificata la fase cristallina che appartiene esattamente all' $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, come riportato in letteratura. Nella figura 23 sopra abbiamo lo spettro del campione e sotto i riflessi ottenuti dal data base PDF-211360. Con l'asterisco sono evidenziati i picchi corrispondenti sul diffrattogramma.

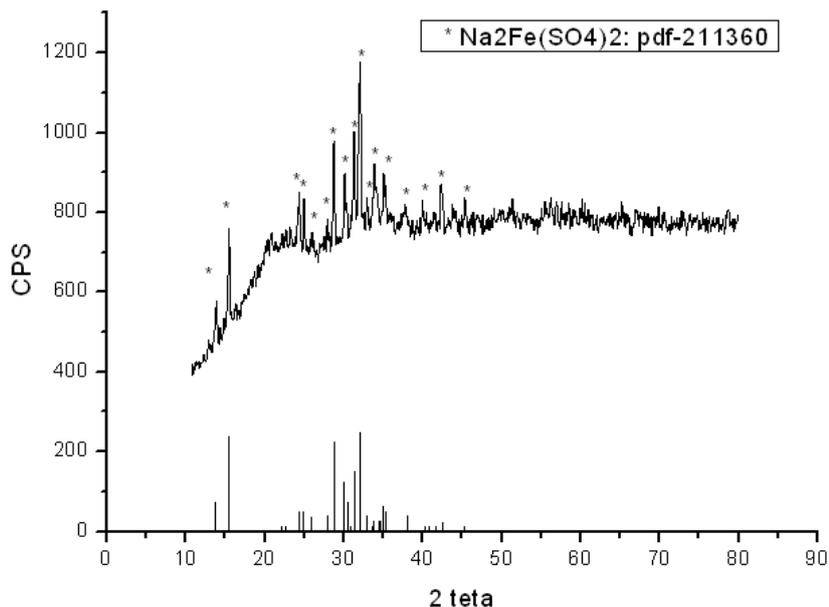


Figura 23: Analisi RX sul campione $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$.

3 Conclusioni

In conclusione possiamo dire che tra i campioni di materiali catodici a base di sodio con formula $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ (19.01), $\text{Na}_2\text{FeMn}(\text{CN})_6$ (Flussato), LiNaNiMnO_4 (1° preparazione), e $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ (1° preparazione), quello che presenta una struttura cristallina complessa è il campione che ha formulazione LiNaNiMnO_4 per il quale si può provare ad agire variando la composizione dei precursori, soprattutto il precursore di Ni, perché così com'è il nichel ha una funzione drogante, temperatura e i tempi di sintesi per vedere come questi parametri influenzano la struttura finale. A valle di tutto ci sono le prove elettrochimiche, che devono dare le indicazioni per ottimizzare la sintesi.

4 COMPOSTI CARBONIOSI

4.1 01-DPC

4.1.1 Analisi morfologica

Il materiale è costituito da blocchi derivanti da una frantumazione che presentano frammenti più grandi e più piccoli come si può vedere dalla foto a 25000 ingrandimenti riportata nella Figura 24.

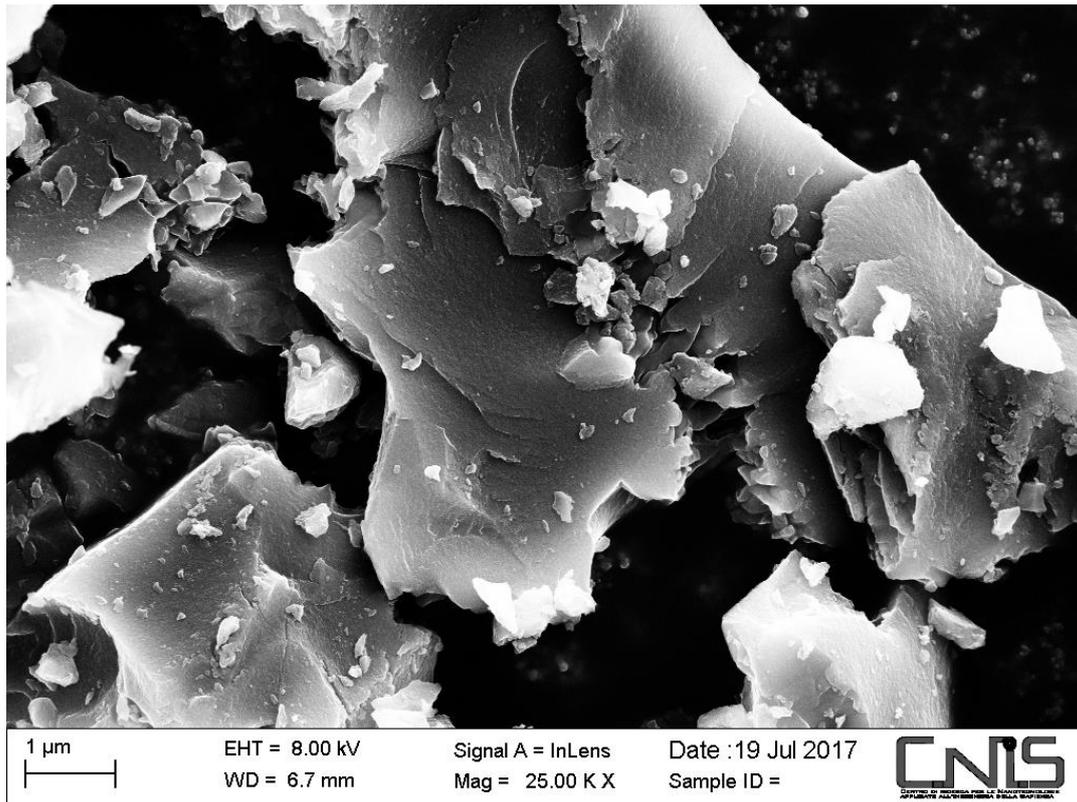


Figura 24: Foto SEM del campione 01-DPCa 25000 ingrandimenti.

La frammentazione produce frammenti a scaglie, come se fossero date dalla separazione di piani preesistenti come si può dedurre dalla foto SEM della Figure 25.

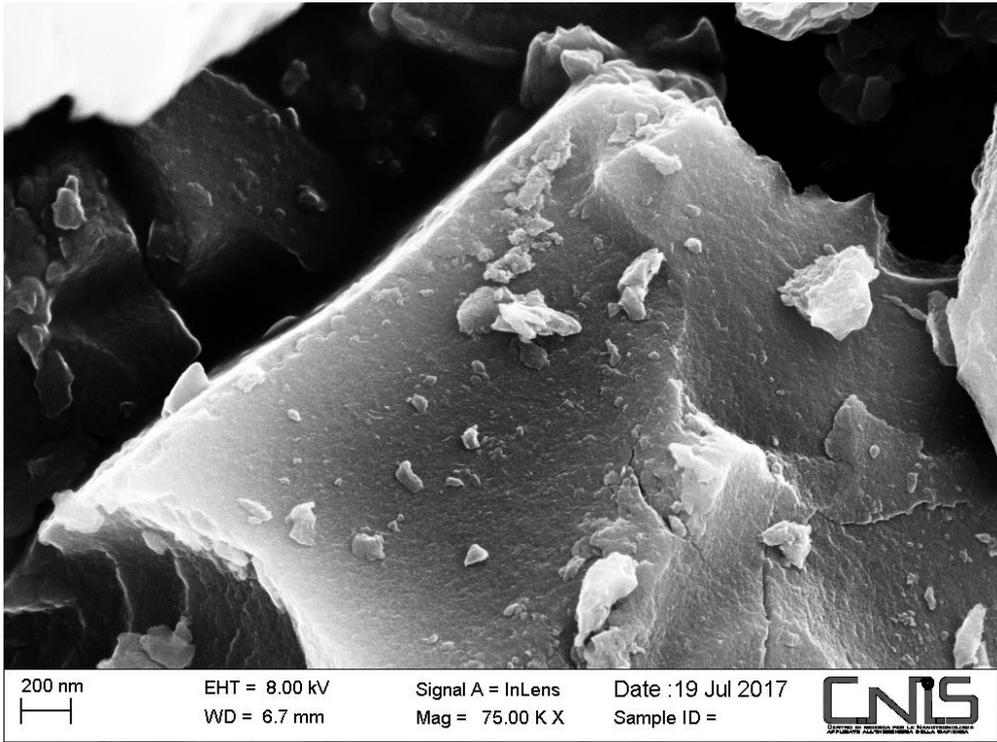


Figura 25: Foto SEM del campione 01-DPCa 75000 ingrandimenti.

Le foto con ingrandimenti superiori, 26 e 27, rivelano una superficie rugosa e compatta.

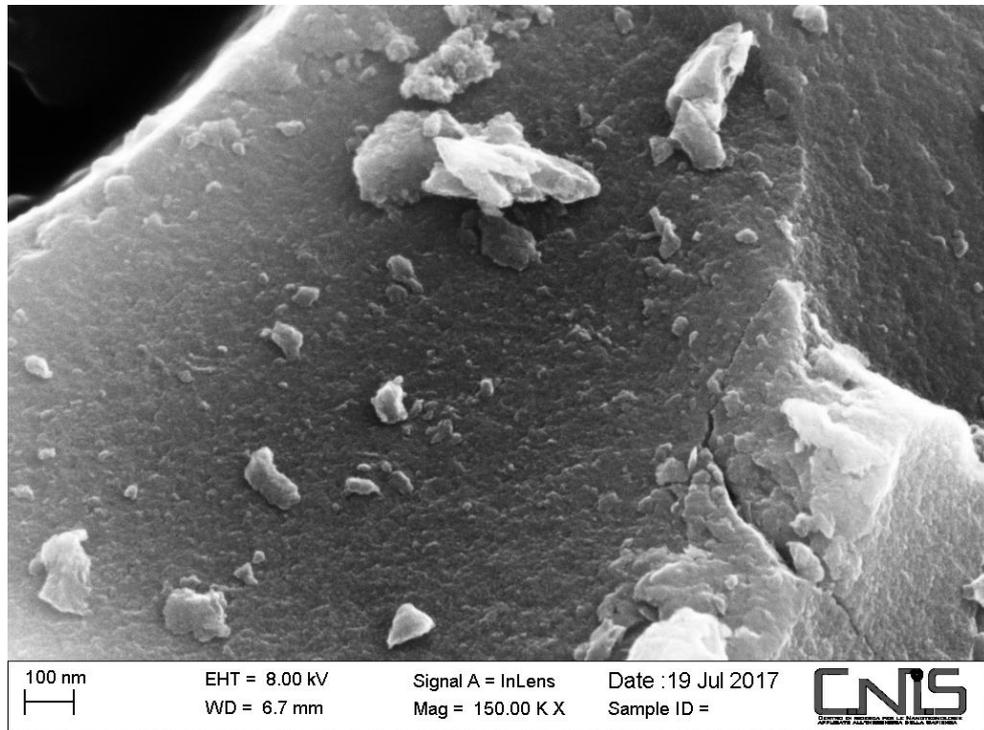


Figura 26: Foto SEM del campione 01-DPCa 150000 ingrandimenti.

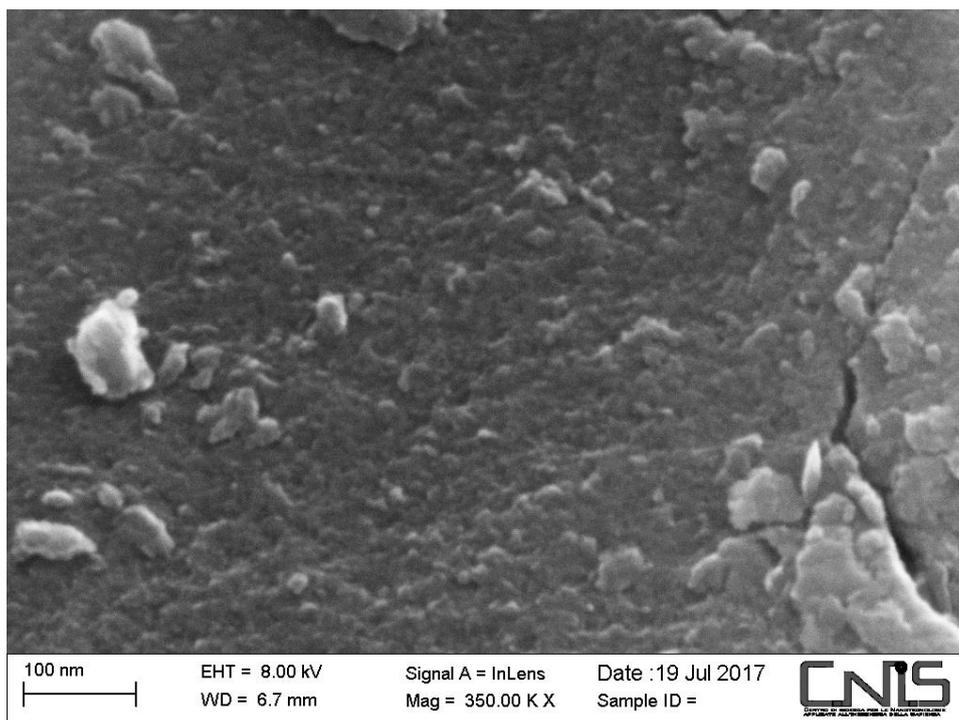


Figura 27: Foto SEM del campione 01-DPCa 350000 ingrandimenti.

A questi ingrandimenti viene da dire che la rugosità è data dall'agglomerazione di particelle più piccole.

4.1.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione 01-DPC, non viene riportata perché indica la sola presenza di carbonio.

4.2 01-DPC-FIN

4.2.1 Analisi morfologica

Il materiale è costituito da blocchi derivanti da una frantumazione con la classica presenza di frammenti più piccoli. Quello che si vede molto bene è la morfologia interna del frammento con cavità di diverse dimensioni, come si può vedere dalla foto a 20000 ingrandimenti riportata nella Figura 28.

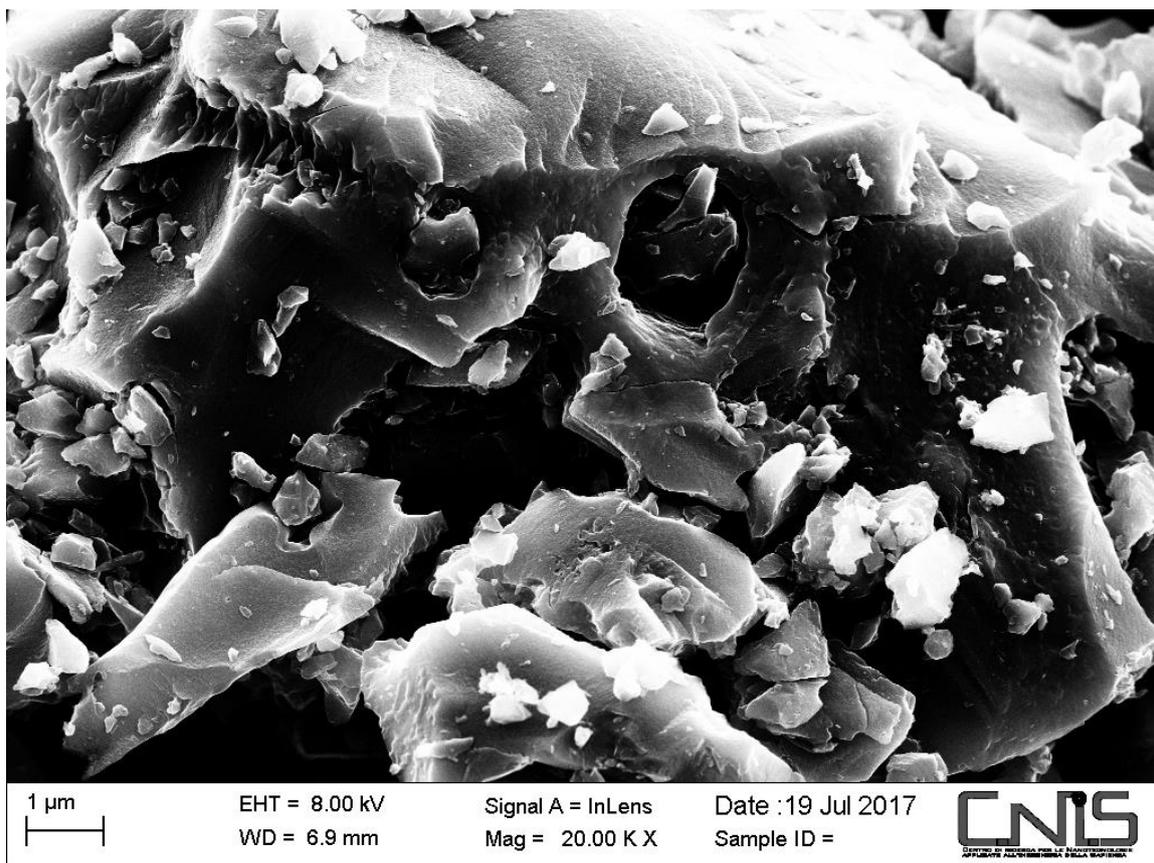


Figura 28: Foto SEM del campione 01-DPC-FINa 20000 ingrandimenti.

Dalle due foto a 75000 ingrandimenti, fatte su due zoni diverse del campione mostrato nella figura 28, si nota come anche questo campione è costituito da strutture stratificate, una molto compatta corrispondente alla zona mostrata dalla figura 29 e una meno compatta e pronta a scagliarsi come mostrato dalla figura 30.

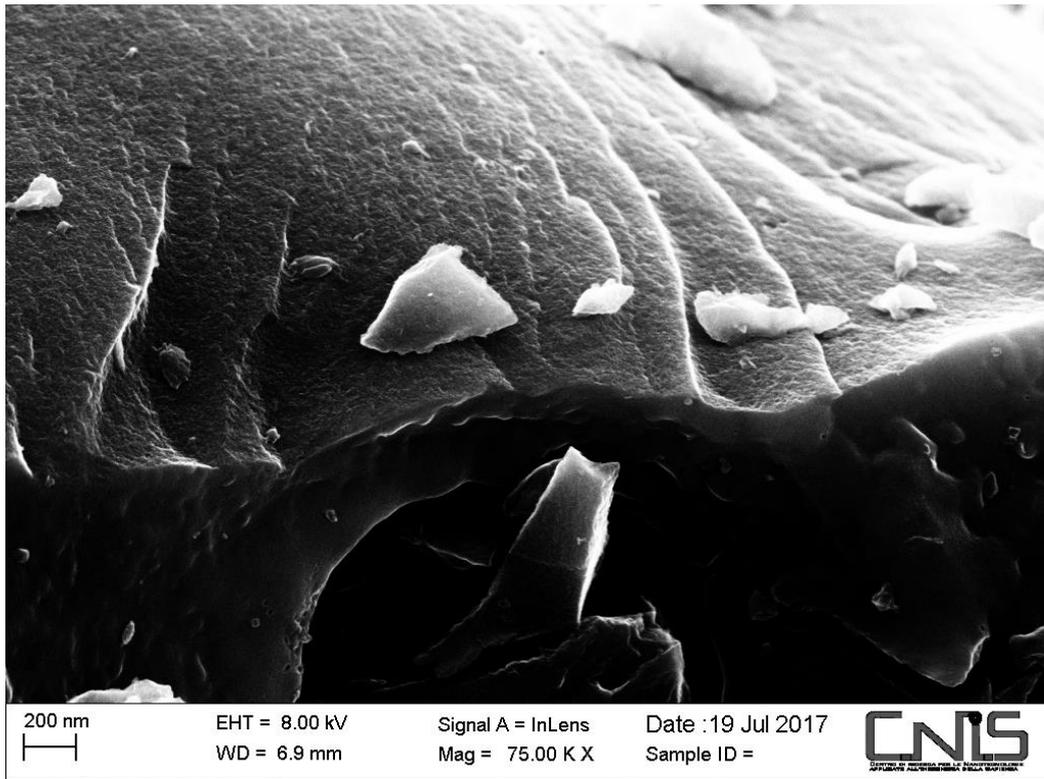


Figura 29: Foto SEM del campione 01-DPC-FINa 75000 ingrandimenti. Particolare della foto riportata nella figura 28

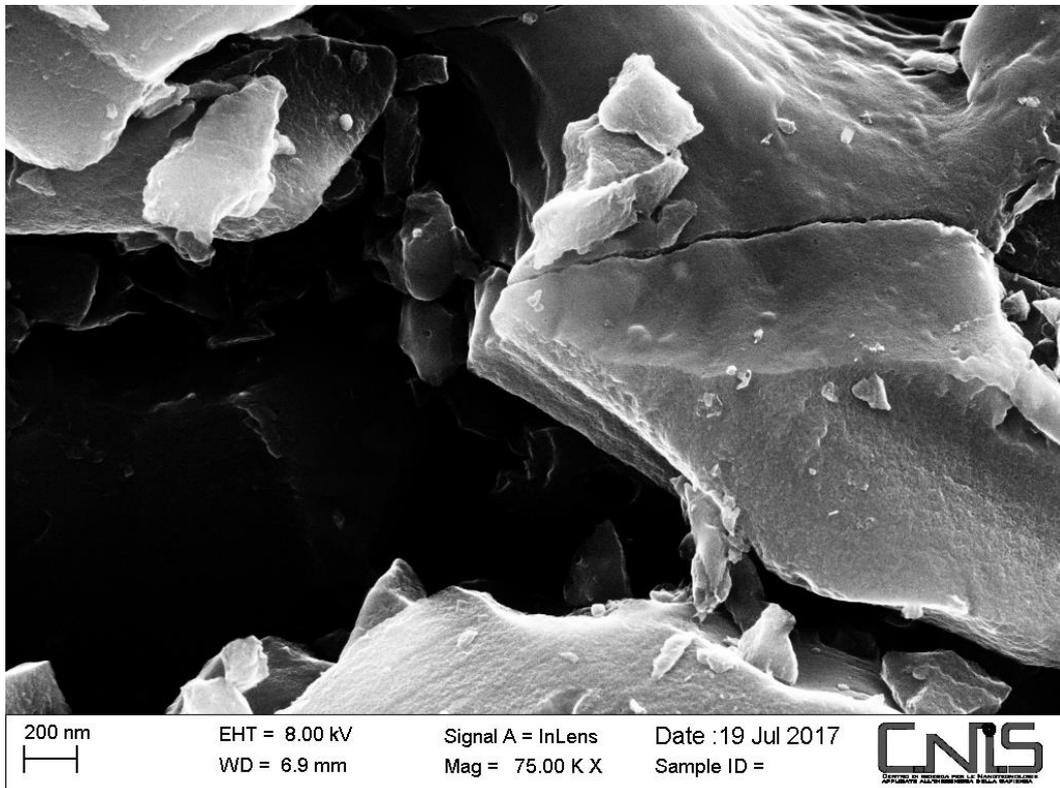


Figura 29: Foto SEM del campione 01-DPC-FINa 75000 ingrandimenti. Particolare della foto riportata nella figura 28

4.2.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione 01-DPC-FIN, non viene riportata perché indica la sola presenza di carbonio.

4.3 02-DPC

4.3.1 Analisi morfologica

Il materiale ha una morfologia piuttosto eterogenea. Prevalentemente è costituito da strutture allungate di diverse dimensioni sia di lunghezza che di sezione che di forma come mostrato dalla foto SEM a 1500 ingrandimenti riportata nella Figura 28.

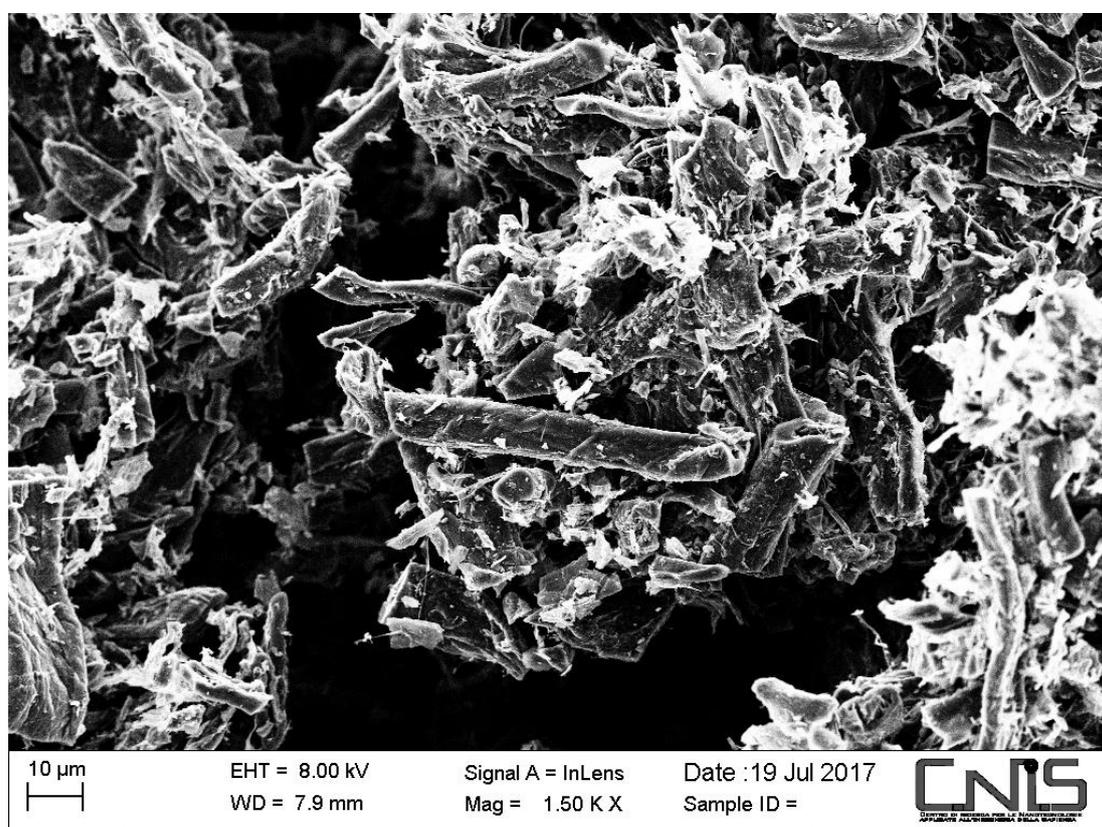


Figura 31: Foto SEM del campione 02-DPCa 1500 ingrandimenti.

Nella figura 32 è mostrato l'ingrandimento del particolare cilindrico al centro della foto della figura 31 che mostra come queste strutture allungate sono formate da strati compatti che stimolano però una sensazione di fragilità del materiale.

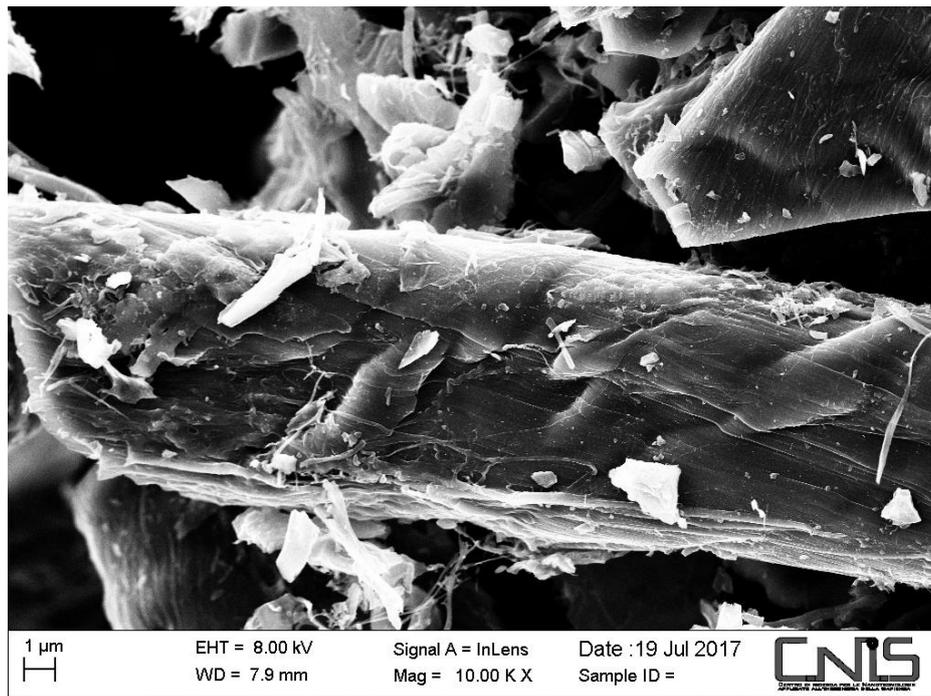


Figura 32: Foto SEM del campione 02-DPCa 10000 ingrandimenti.

Inoltre, gli strati sono sottilissimi, tanto che alcuni di questi sembrano quasi trasparenti (Figura 33).

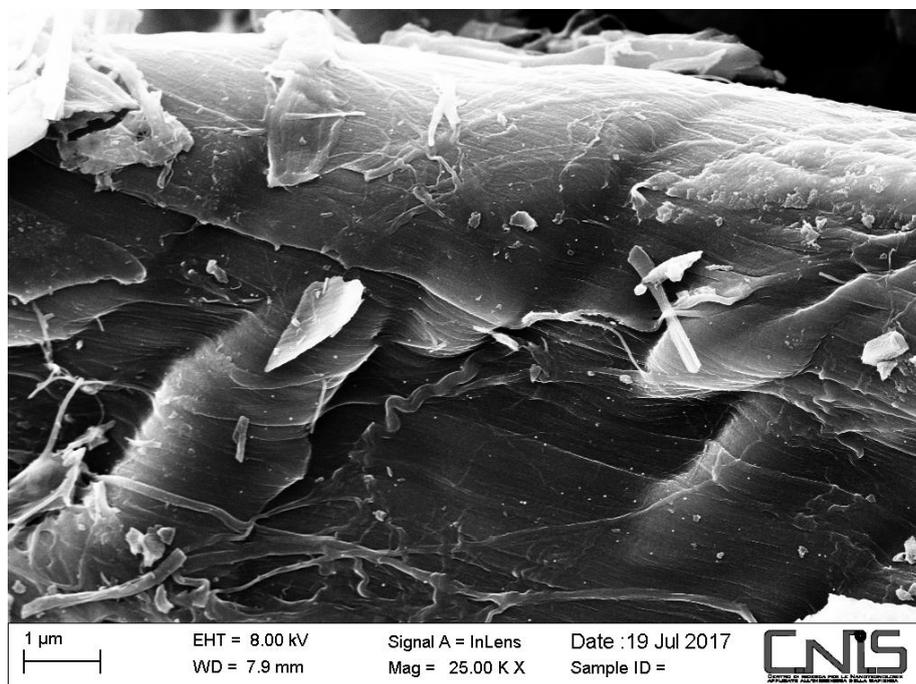


Figura 33: Foto SEM del campione 02-DPCa 25000 ingrandimenti.

Gli spessori degli strati possono essere stimati nell'ordine delle decine di nanometri come si può dedurre dalla foto SEM della figura 34.

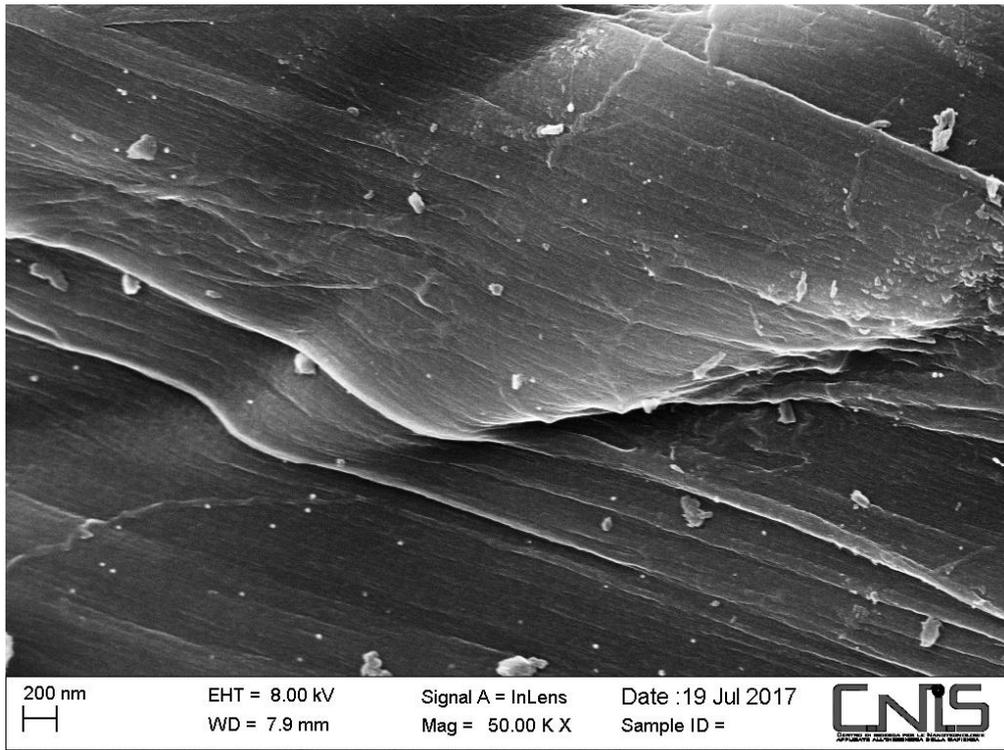


Figura 34: Foto SEM del campione 02-DPCa 50000 ingrandimenti.

4.3.2 Analisi Chimica

L'analisi EDX del campione 02-DPC, i cui risultati sono mostrati nella figura 35 rivela che il campione è costituito per la maggior parte da carbonio con alcune impurezze rilevate dalle transizioni elettroniche dell'ossigeno, del titanio del fluoro e del cloro

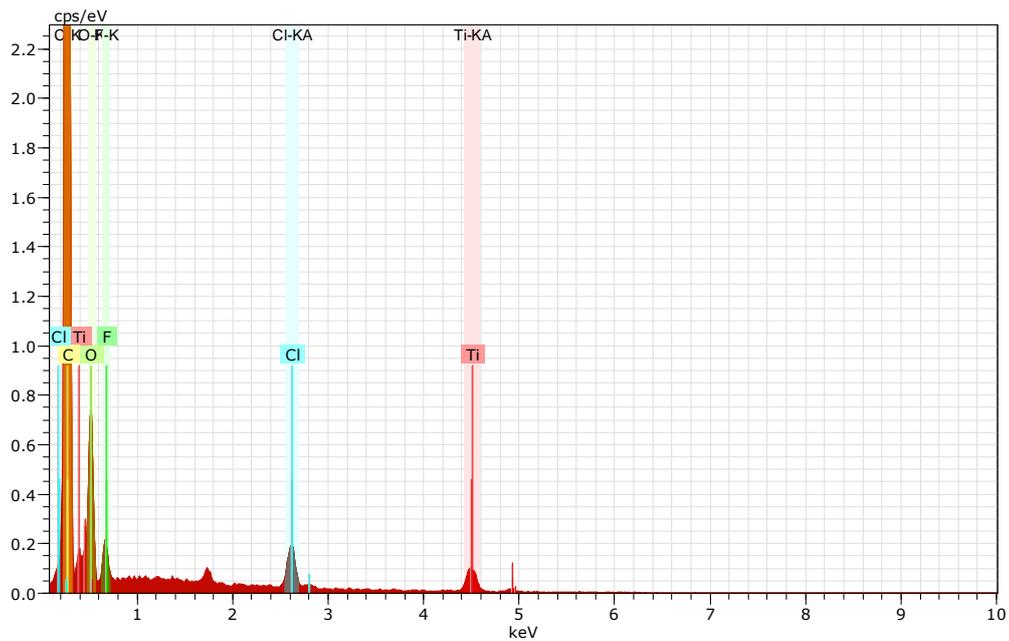


Figura 35: Analisi EDX sul campione 02-DPC e riconoscimento dei singoli elementi

4.4 02-DPC-FIN

4.4.1 Analisi morfologica

Il materiale ha una morfologia piuttosto eterogenea. Anche in questo campione (che dalla sigla sembra essere collegato al precedente), come per lo 02-DPC la morfologia è prevalentemente costituita da strutture allungate di diverse dimensioni sia di lunghezza sia di sezione così come le forme sono diverse. Nella foto SEM a 1500 ingrandimenti riportata nella Figura 36 si può osservare come si presenta il materiale.

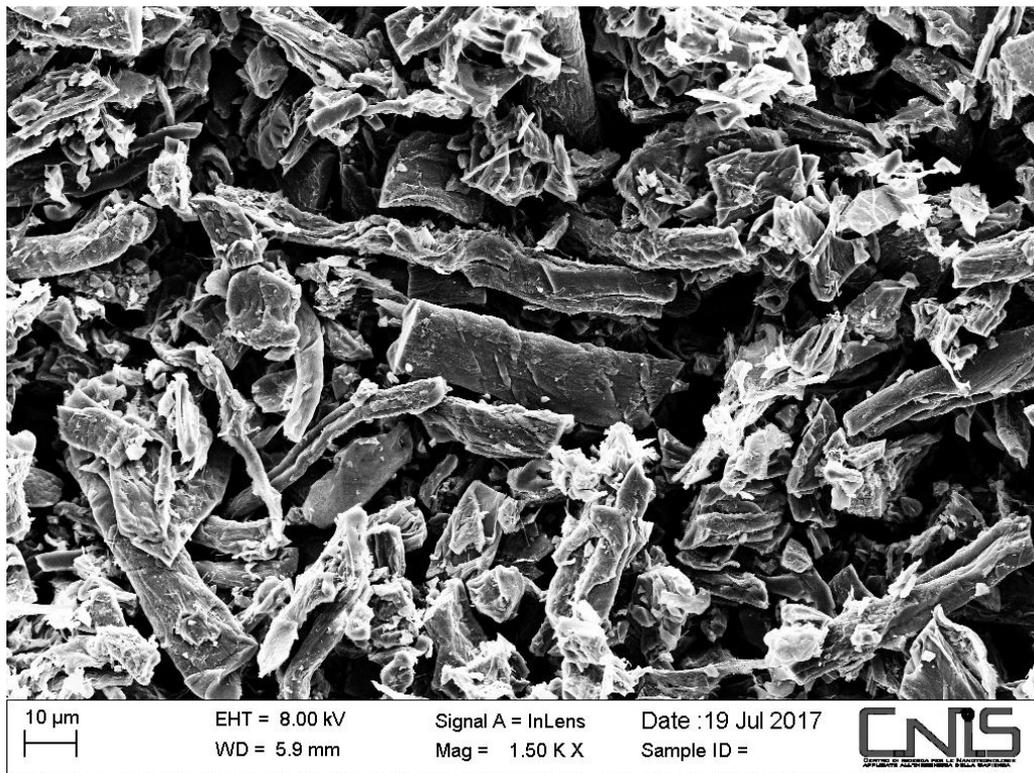


Figura 36: Foto SEM del campione 02-DPC-FIN a 1500 ingrandimenti.

In questo caso, a differenza dello 02-DPC, non si ha la percezione di un materiale fragile, anzi sembra molto compatto. Infatti, come si può vedere dalle foto a più alto ingrandimento del campione riportate nelle figure 37 e 38, siamo in presenza di una superficie compattata che lascia intravedere la morfologia sottostante e soprattutto vi sono delle strutture inglobate nella superficie che fanno pensare a dei frammenti originali.

Nella figura 39 è riportato un ulteriore ingrandimento della superficie.

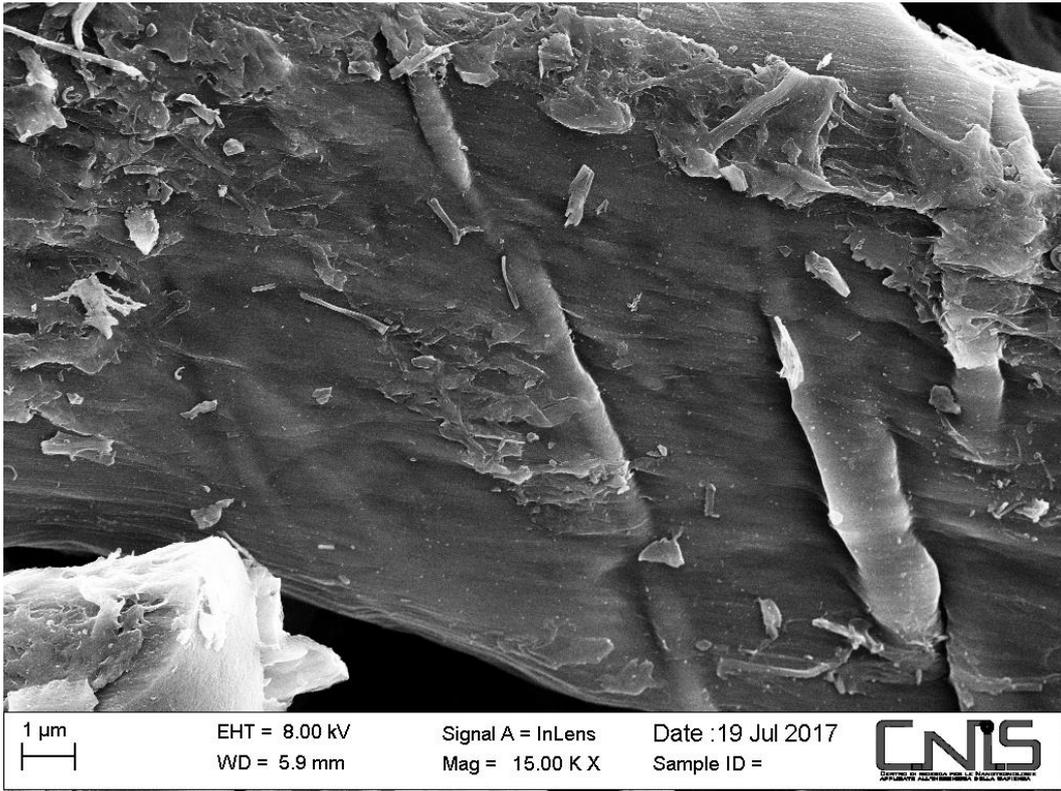


Figura 37: Foto SEM del campione 02-DPC-FINa 15000 ingrandimenti.

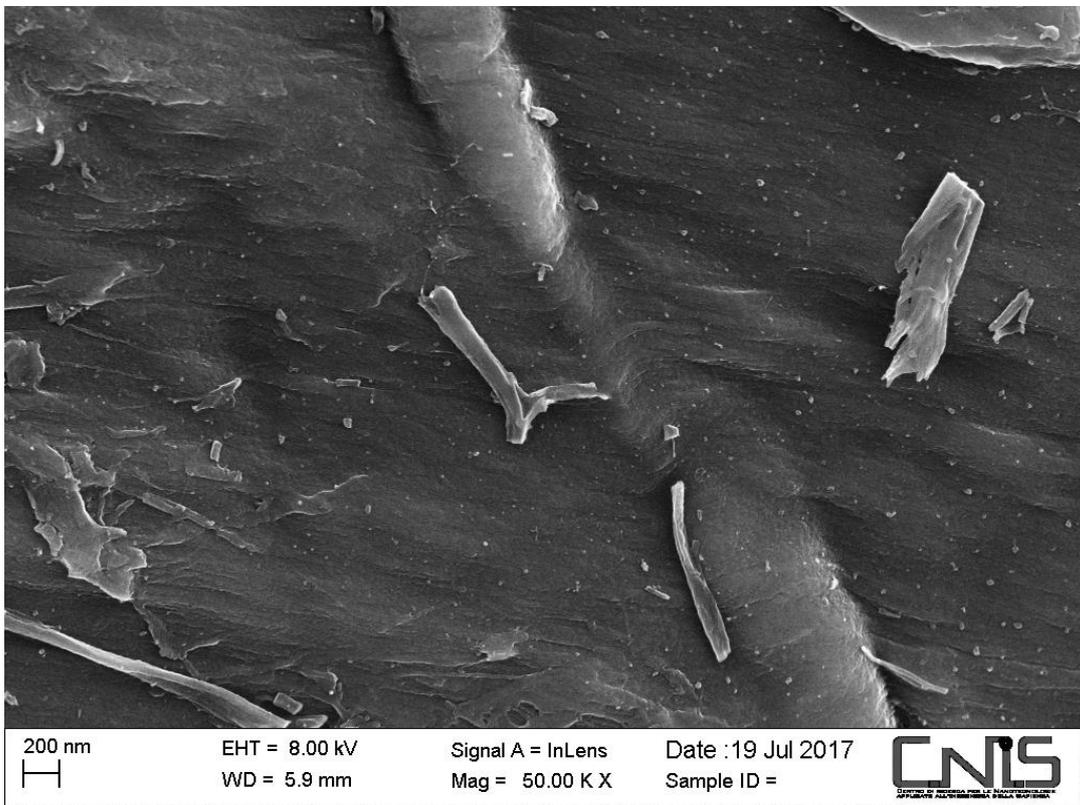


Figura 38: Foto SEM del campione 02-DPC-FINa 50000 ingrandimenti.

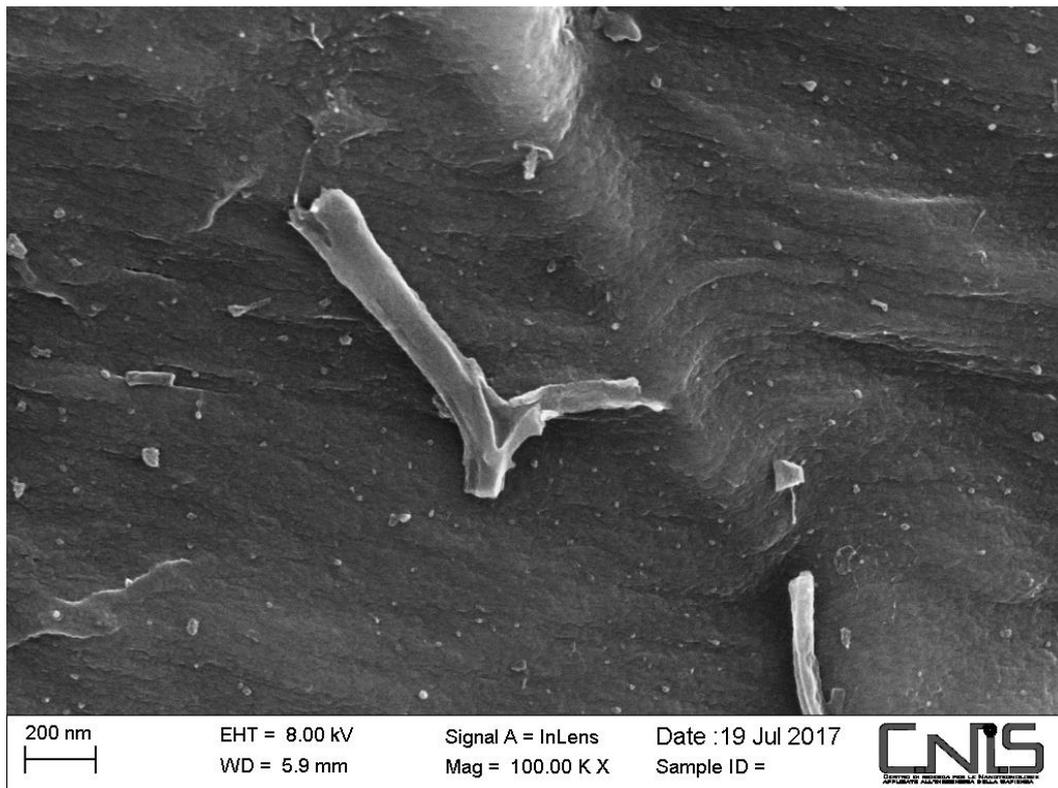


Figura 39: Foto SEM del campione 02-DPC-FINa 100000 ingrandimenti.

4.5 CV-01-FIN

4.5.1 Analisi morfologica

La polvere di questo campione si presenta con grani molto grossi e frammenti più piccoli. Dall'immagine SEM a 25000 ingrandimenti riportata nella figura 40 si può notare quanto appena detto e anche che la struttura è molto compatta in cui sono presenti delle cavità di circa 1 μ m e altre molto piccole.

Dall'analisi delle foto a 75000 ingrandimenti (Figure 41 e 42) si può affermare che le cavità presentano al loro interno pareti con superficie più liscia di quella esterna. Di solito questa morfologia si osserva quando durante la sintesi si formano dei gas. Per il resto, dove è sopravvenuta una frattura del materiale si nota una struttura compatta ma rugosa (figura 43).

Nella foto della figura 44, in cui si hanno 250000 ingrandimenti si vede un'impurezza e delle irregolarità superficiali.

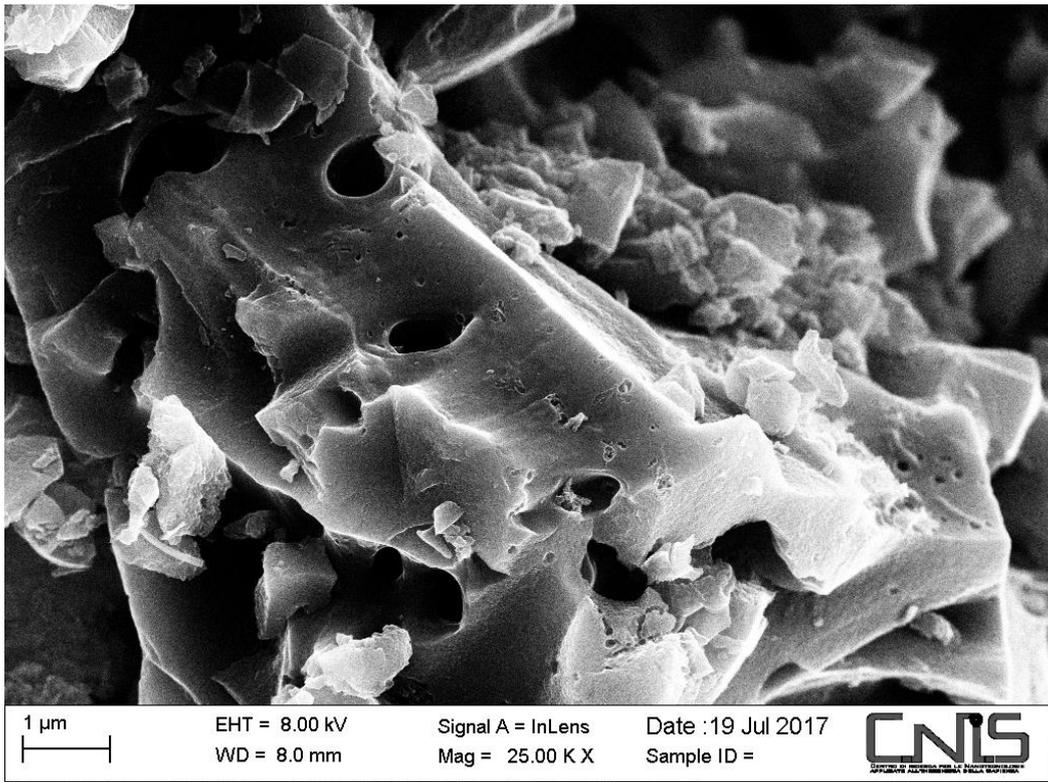


Figura 40: Foto SEM del campione CV-01-FINa 100000 ingrandimenti.

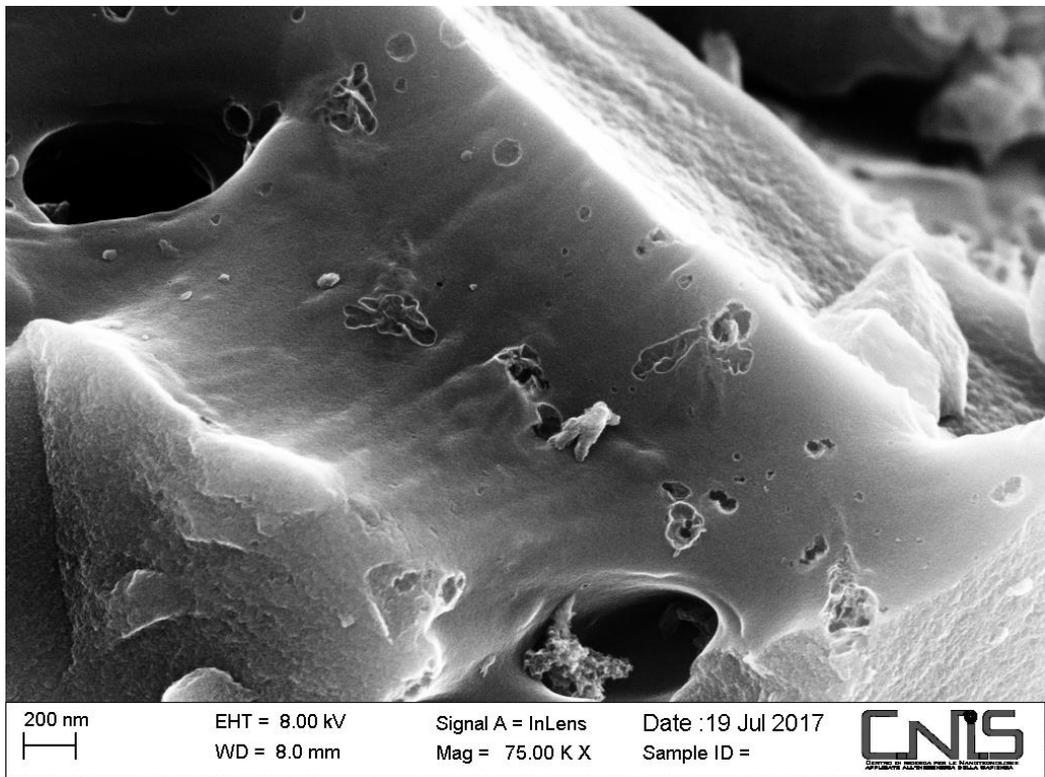


Figura 41: Foto SEM del campione CV-01-FINa 75000 ingrandimenti.

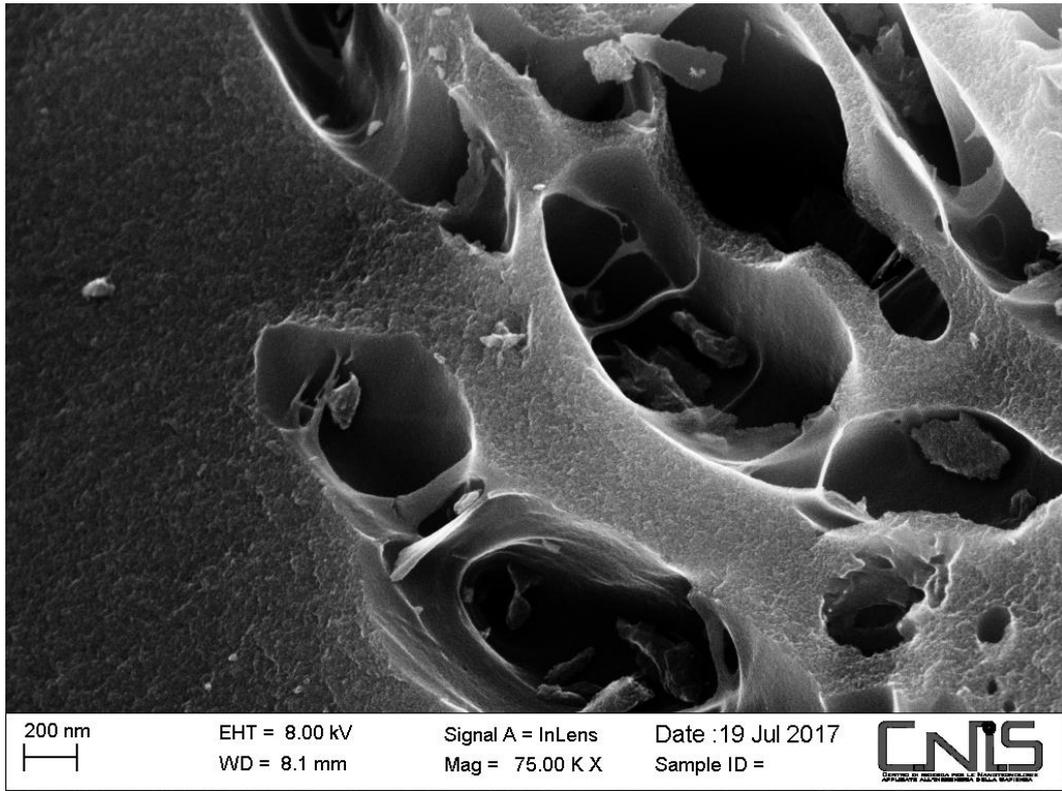


Figura 42: Foto SEM del campione CV-01-FINa 75000 ingrandimenti.

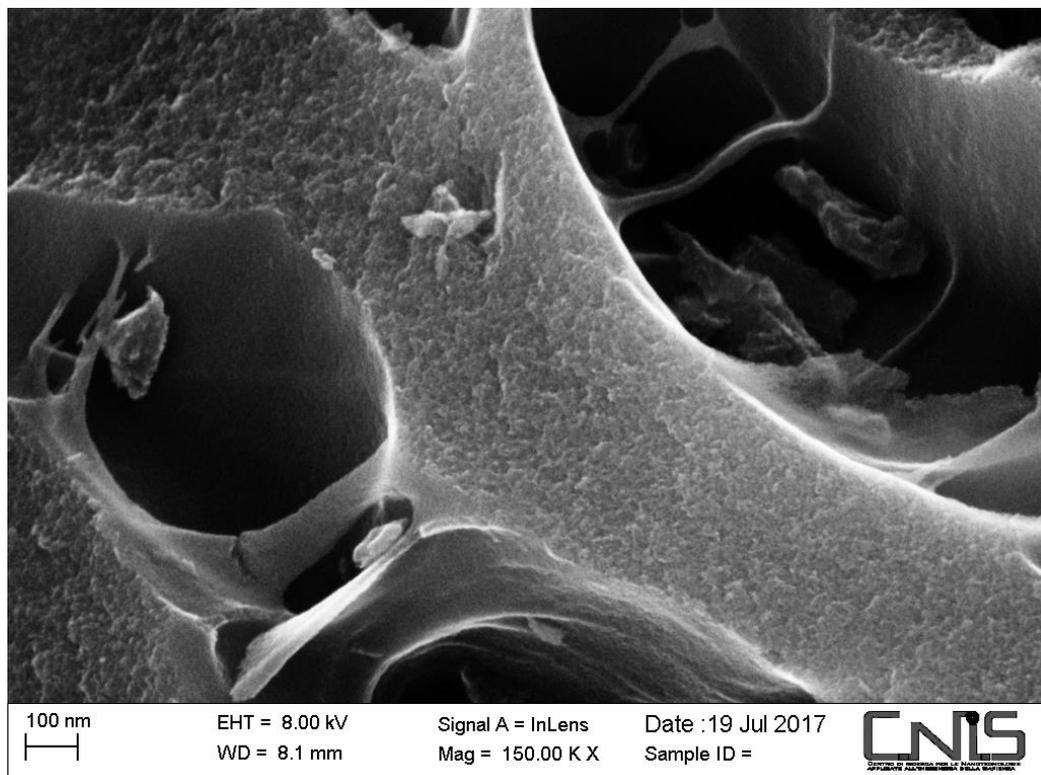


Figura 43: Foto SEM del campione CV-01-FINa 150000 ingrandimenti.

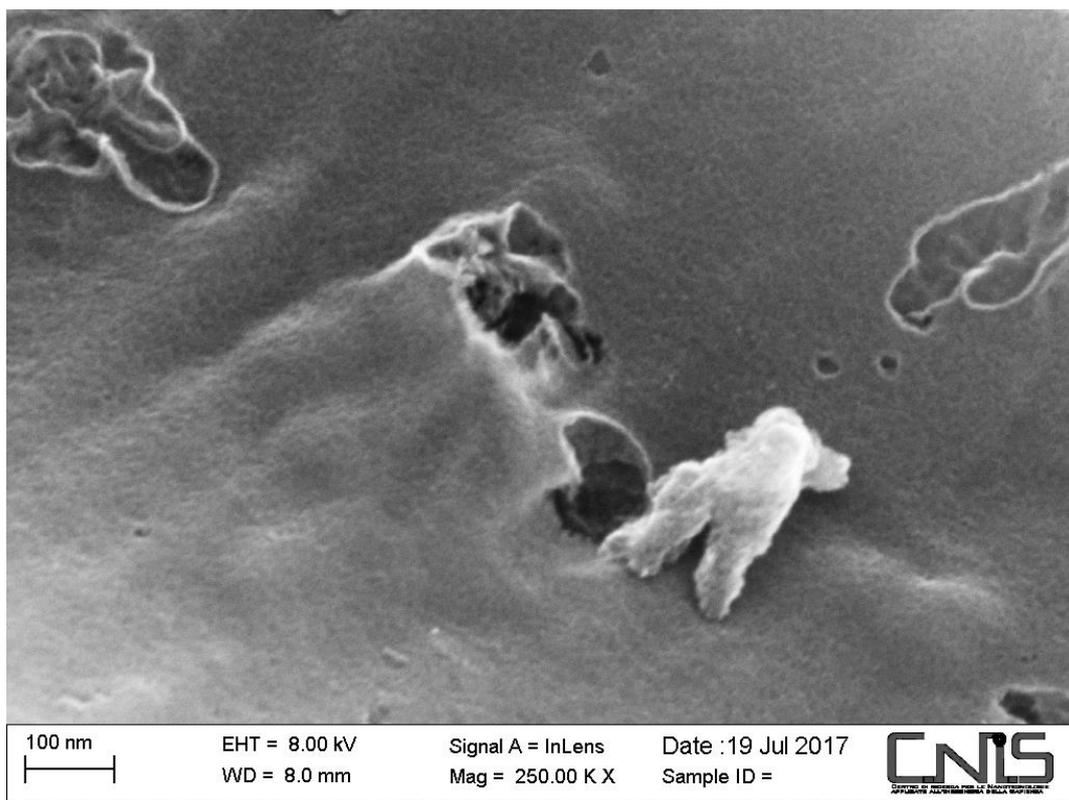


Figura 44: Foto SEM del campione CV-01-FINa 250000 ingrandimenti.

4.6 Analisi strutturale dei campioni carboniosi

I diffrattogrammi di tutti i composti carboniosi presentano due picchi molto allargati (come mostrato dalla figura 45) che sono indicizzati per i piani (002) e (101), che corrispondono al reticolo esagonale della grafite [3,4].

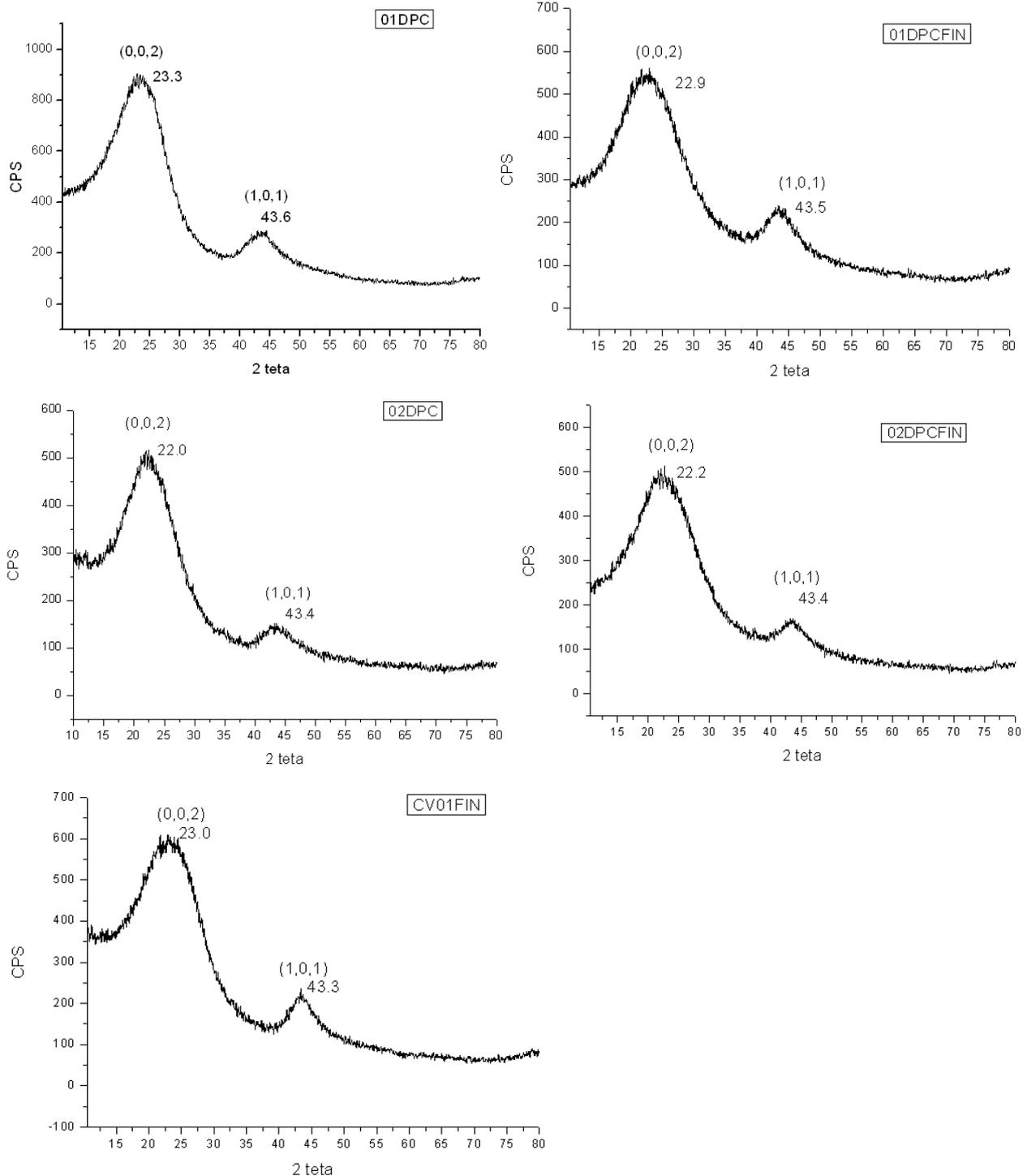


Figura 45: Analisi RX sui campioni 01-DPC, 01-DPC-FIN, 02-DPC, 02-DPC-FIN e CV-01-FIN .

L'allargamento dei due picchi indica un grado di grafittizzazione molto basso e la presenza di fase amorfa [3,4]. Nel nostro caso, i valori delle distanze "d" (002) sono riportate nella tabella 5.

samples d(002)	01DPC 3.81	01DPCFIN 3.88	02DPC 4.04	02DPCFIN 4.0	CV01FIN 3.86
-------------------	---------------	------------------	---------------	-----------------	-----------------

Tabella 5: Distanza del piano 002 per i diversi campioni

Franklin et al. hanno suggerito che la distanza "d" (002) per i carboni grafittici è 3.354 Å, mentre quella dei non-graftici è 3.44 Å [5]. Secondo l'equazione di Maire e Mering [6], il grado di grafittizzazione "g" è dato dalla seguente formula:

$$g = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354}$$

Quando la distanza relativa al piano (002) cambia da 3.440 a 3.354 Å, il grado di grafittizzazione cambia da 0 a 1 e quando d (002) è pari a 3.44 Å, il carbonio diventa turbostratico (*turbostratico*: impilamento disordinato degli strati). È stato dimostrato [5] che quando diminuisce "g", la capacità d'intercalare Li⁺ da parte dei materiali carboniosi diminuisce anche solo perché la struttura diventa turbostratica, raggiungendo un minimo a d (002) = 3.44Å. Tuttavia, per d (002) > 3.44 Å, come nel nostro caso, entrambe le microcavità e la probabilità di formare singoli piani di grafene aumentano.

Infatti, i carboni con struttura disordinata (con "d" (002) > 3.44 Å) sono caratterizzati da regioni in cui i piccoli piani "cristalliti" s'intersecano casualmente, creando micro e/o nano-cavità. Questa struttura altamente disorganizzata è caratterizzata dalla presenza di siti superficiali ai bordi dei cristalliti di carbonio disordinati che aumentano la capacità di stoccaggio dello ione litio.

5 Conclusioni

Lo studio fatto mediante l'analisi con i Raggi X ci porta alla conclusione che tutti campioni carboniosi hanno una struttura turbostratica disordinata per cui le superfici dovrebbero presentare micro/nano-cavità che non sono però evidenti in tutti i campioni ma solo nel campione CV-01-FIN. Dalle foto SEM degli altri campioni si notano solo delle rugosità superficiali diffuse.

6 Bibliografia

- [1] Wei-Jie Li - Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries - Chapter 9. A facile method to synthesize Na-enriched $\text{Na}_{1+x}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ frameworks as cathode with superior electrochemical performance for sodium-ion batteries
- [2] Wei-Jie Li - Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries - Chapter 8. Multifunctional conducting polymer coated $\text{Na}_{1+x}\text{MnFe}(\text{CN})_6$ cathode for sodium-ion batteries with superior performance via a facile and one-step chemistry approach.
- [3] D. Lingjuan, Z. Gang, W. Jianfang, K. Liping, L. Zong-Huai, Y. Zupei, W. Zenglin, J. Power Sources, 196, 24 (2011) 10782-10787.
- [4] A.D. Faisal, A.A. Aljubouri, Synthesis and Production of Carbon Nanospheres Using Noncatalytic CVD Method, Int. J. Adv. Mat Res. 2, 5 (2016) 86-91
- [5] K. Kinoshita, Advanced Anode Materials for Li-Ion Batteries, New trends in electrochemical technology: Energy Storage System for Electronics, T. Osaka and M. Datta Eds Gordon & Breach Science UK 1998
- [6] F.R. Feret, Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction, Analyst, 123 (1998) 595–600

Curricula

Mauro Pasquali

Professore Ordinario di “Fondamenti Chimici delle Tecnologie”
Università di Roma “La Sapienza”
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria
Via del Castro Laurenziano 7 – 00161 Roma

Note biografiche

- Nato il 10 Gennaio 1955 a Caprarola (VT) - Italia.
- Cittadinanza italiana
- Coniugato con 2 figli

Note Accademiche

Il prof. Mauro Pasquali, si è laureato, presso l'Università "La Sapienza" di Roma, il 14 Ottobre 1980 in Chimica con il massimo dei voti. Si è specializzato presso l'allora Centro di Elettrochimica e Chimica Fisica delle Interfasi del C.N.R. nell'accumulo e produzione elettrochimica dell'energia.

Il 7-9-1983, ha vinto il concorso libero per ricercatori per il gruppo di disciplina n. 105 ed è stato assunto come Ricercatore Universitario presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di Roma.

Il 1-11-1992 ha preso servizio presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Cagliari come Professore Associato essendo risultato vincitore del concorso nazionale a posti di Professore Associato nel raggruppamento CHIM07.

Il 1-11-1994, su chiamata della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Roma “La Sapienza”, è stato trasferito presso questo Ateneo dove tuttora è in servizio.

- Ha fatto parte del collegio dei docenti del Dottorato di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente.
- Fa parte del collegio dei docenti del dottorato di Ingegneria Elettrica, dei Materiali e delle nanotecnologie.

- Fa parte della giunta del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- È responsabile della sezione di Chimica del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- Ha fatto parte del Nucleo di Valutazione della Facoltà d'Ingegneria.
- Fa parte del Nucleo di Valutazione del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate all'Ingegneria.
- Fa parte del Comitato direttivo del CNIS

Attività scientifica

Temi di ricerca trattati:

- Sistemi elettrochimici non convenzionali di generazione ed accumulo di energia (Batterie al litio e litio-ione, fuel cell);
- Termodinamica dell'intercalazione di ioni alcalini in ossidi di metalli di transizione;
- Indagini strutturali su soluzioni solide di composti di ossidi di metalli di transizione;
- Polimeri conduttori;
- Elettrocatalisi e produzione elettrochimica e fotoelettrochimica di idrogeno;
- Accumulo di idrogeno su idruri metallici;
- Riciclaggio delle batterie al litio e litio ione;
- Recupero elettrochimico del Co e del Ni.

I risultati di queste attività sono documentati da più di 180, tra pubblicazioni su qualificate riviste scientifiche, articoli su libri, libri, brevetti e partecipazioni a congressi internazionali e nazionali.

- Ha fatto parte di due unità operative nell'ambito del secondo Progetto Finalizzato Energetica (sotto progetto Produzione ed Accumulo di Energia Elettrica) del C.N.R..
- Ha fatto parte di una unità operativa del Progetto Finalizzato "Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate" nella tematica "Elettronica Molecolare" con tema di ricerca "Polimeri conduttori per sensori e dispositivi tipo transistors" del C.N.R..
- È stato responsabile di unità operativa del Progetto Strategico Batterie Leggere per Auto Elettriche del C.N.R.
- È stato responsabile di una unità operativa del progetto finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate II del C.N.R.
- È stato responsabile di una unità di ricerca del progetto di ricerca "Materiali catodici per batterie al litio o litio-ione con elettrolita polimerico" MIUR-ENEA
- Ha fatto parte, come collaboratore italiano, del progetto bilaterale Italo-Bulgaro tra il CNR e l'Accademia Bulgara delle Scienze di Sofia.
- È stato responsabile scientifico di un progetto MSE-ENEA -Sistema elettrico nazionale- dal titolo Ricerca di materiali elettrodici nanostrutturati di batterie al litio e litio-ione per applicazioni di potenza.
- Ha diretto diversi progetti di Ateneo.
- Fa parte dell'ISMN - ISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI del CNR
- Fa parte del CNIS - CENTRO DI RICERCA PER LE NANOTECNOLOGIE APPLICATE ALL'INGEGNERIA, dell'Università di Roma "La Sapienza"
- È *Referee* di numerose riviste scientifiche internazionali ad alto impatto (Elsevier, ACS);
- È *Referee* di progetti di ricerca per il Ministero della Ricerca italiano;
- È stato membro di numerose commissioni per il dottorato di ricerca

Ha avuto ed ha collaborazioni di natura scientifica con istituzioni italiane:

- Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali e il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Cagliari;
- Dipartimento di chimica dell'Università "La Sapienza" di Roma;
- Istituto di Struttura della Materia; CNR Montelibretti - Roma

- ENEA Casaccia
- Istituto Nazionale per la Fisica della Materia CNR - Brescia

e con istituzioni straniere:

- Central Laboratory of Electrochemical Power Sources, Bulgarian Academy of Sciences (Sofia Bulgaria)
- Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (Pechino Cina)
- Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) (Pretoria, Sud Africa)

Francesca Anna Scaramuzzo

è nata a Cosenza nel 1983.

Nel 2004 ha conseguito la Laurea Triennale in Chimica con 110 e lode/110 presso l'Università degli Studi di Roma La Sapienza. Presso la stessa Università ha conseguito nel 2006 la Laurea Specialistica in Chimica con 110 e lode/110, discutendo la tesi: "Sintesi e Caratterizzazione di Nuove Molecole Linker per la Funzionalizzazione di Superfici di Au e Si utilizzate per la realizzazione di Biosensori".

Ha proseguito la sua formazione con un Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche in co-tutela tra l'Università La Sapienza e la University of Twente (Enschede, The Netherlands) sotto la supervisione dei Proff. M. Barteri e J. Huskens, discutendo la tesi "Functionalization of Inorganic Surfaces: from the Synthesis of New Monolayers to the Immobilization of Biological Material".

Successivamente ha svolto un periodo di post-dottorato presso l'Università di Padova occupandosi della sintesi di materiali auto assemblanti a base di trispiridil-metilammine per il riconoscimento molecolare. Nel 2012 è stata Visiting Post-doc Researcher presso il Nanoscience Center della University of Jyväskylä (Finland). Nel 2014 è stata titolare di una Borsa di Studio della Fondazione Donegani - Accademia Nazionale dei Lincei.

Dal 2013 lavora come post-doc nel gruppo del Prof. M. Pasquali presso il Dipartimento SBAI dell'Università La Sapienza, dove si occupa della sintesi di materiali nanostrutturati per applicazioni in ambito energetico, ottico e sensoristico.

Dal 2012 è iscritta all'Albo dell'Ordine dei Chimici e nel 2016 è risultata idonea al concorso per una posizione da Ricercatore di III livello nell'Area strategica Materiali Avanzati indetto dal Consiglio Nazionale delle Ricerche. È autrice di 19 pubblicazioni su riviste internazionali peer-reviewed indicizzate su Scopus, di 1 capitolo di un libro e di più di 30 presentazioni orali o poster a scuole e congressi nazionali e internazionali.

Alessandro Dell'Era

È laureato in Ingegneria Chimica presso l'Università di Roma "La Sapienza" e ha ottenuto il Dottorato in Ingegneria dei Materiali, delle Materie Prime, Metallurgia e Protezione Ambientale sempre presso l'Università di Roma, "La Sapienza", nel 2005. Dal 2005 al 2009, è stato assistente di ricerca e docente a contratto presso la medesima Università. Dal 2009, è stato ricercatore presso l'Università "Guglielmo Marconi". Attualmente è ricercatore presso l'Università di Roma, "La Sapienza", È autore di più di 50 articoli internazionali e i suoi interessi e campi di ricerca includono lo studio dei processi, dei sistemi e delle tecnologie elettrochimiche e termochimiche soprattutto in relazione alla capacità di produrre, convertire e stoccare energia sottoforma di idrogeno o elettricità.

Gabriele Tarquini

Titoli di studio:

- 2011 Laurea triennale in Chimica presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza"

- 2012 Laurea magistrale in Chimica analitica presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza"
- 2017 Conclude il triennio del Dottorato di Ricerca in *INGEGNERIA ELETTRICA, DEI MATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE - Curriculum INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE MATERIE PRIME (30 CICLO)* presso l'Università degli studi di Roma "La Sapienza" presentando la tesi finale dal titolo: "Materiali catodici a base di zolfo per batterie Li-S ad alte prestazioni+

Attività di ricerca:

Studio su sistemi di accumulo elettrochimico in particolare relativo a nuovi materiali elettrodi, catodici e anodici nanostrutturati per le batterie litio-ione. Sintesi e caratterizzazione morfologica strutturale ed elettrochimica. Studio su elettroliti innovativi e materiali elettrodi per batterie S-ione.