



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione morfologica di materiali elettrodici per batterie innovative

M. Pasquali, M. Ottaviani, F.A. Scaramuzzo, A. Dell'Era,
P.P. Prosini, L. Della Seta, M. Moreno, P. Gislon

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DI MATERIALI ELETTRICI PER BATTERIE INNOVATIVE

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

L. Della Seta, M. Moreno, P. Gislou, P.P. Prosini (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

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 e strutturale di materiali elettrochimici per batterie innovative”

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Mauro Pasquali

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI:.....	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICO-COMPOSIZIONALE DEI NANOFILI DI SILICIO CRESCIUTI SU CARBON-PAPER (CAMPIONI ORIGINARI).....	8
2.2.1 Campione CP27.....	8
2.2.2 Campione CP30.....	10
2.2.3 Campione CP36.....	11
2.2.4 Campione CP37.....	12
2.2.5 Campione CP39.....	14
2.2.6 Campione CP40.....	14
2.2.7 Campione CP46.....	15
2.2.8 Campione CP49.....	16
2.3 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICO-COMPOSIZIONALE E STRUTTURALE DEI CAMPIONI DOPO CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA IN CELLA (AFTER CICLATION - AC).	21
2.3.1 Campione CP27_AC	22
2.3.2 Campione CP30_AC	29
2.3.3 Campione CP36_AC	32
2.3.4 Campione CP37_AC	35
2.3.5 Campione CP39_AC	38
2.3.6 CP40_AC	40
2.3.7 Campione CP46_AC	43
2.3 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI CAMPIONI DI CARBON-PAPER SUL QUALE SONO STATI CRESCIUTI I NANOFILI DI SILICIO, PRIMA E DOPO LA CICLAZIONE GALVANOSTATICA "POST-MORTEM".	46
3 CONCLUSIONI.....	48
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	50
5 ALLEGATI	51
5.3 ALLEGATO I (CAMPIONE CP49)	51
5.4 ALLEGATO II (CAMPIONE CP27_AC).....	54
5.5 ALLEGATO III (CAMPIONE CP30_AC).....	56
5.6 ALLEGATO IV (CAMPIONE CP39_AC)	57
5.7 ALLEGATO V (CAMPIONE CP40_AC)	59
5.8 ALLEGATO VI (CAMPIONE CP46_AC)	63

Sommario

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 chimico fisica dei materiali elettrodici nanostrutturati". L'attività di ricerca ha riguardato i materiali anodici a base di silicio nanostrutturato con morfologia di nanofili cresciuti su un supporto di carbon-paper. L'analisi morfologica ha riguardato i nanofili di silicio tal quali dopo preparazione e dopo ciclazione in cella elettrochimica. Molto interessante si è dimostrato lo studio post-mortem delle pile.

1 Introduzione

Attualmente la maggior parte dei dispositivi elettronici portatili utilizzano le batterie litio-ione e la tecnologia oggi in commercio prevede l'uso della grafite come materiale anodico.

La grafite presenta una capacità teorica specifica di 370 mAh/g, valore ormai considerato basso rispetto alle esigenze dei moderni dispositivi elettronici che necessitano di capacità sempre più elevate. Pertanto, l'attenzione della comunità scientifica, già da tempo, si è focalizzata sulla ricerca di materiali alternativi alla grafite, con valori di capacità specifica più elevati.

Tra questi, al momento, il silicio rappresenta sicuramente l'alternativa più attraente per molteplici fattori.

Tale materiale, infatti, risulta essere il secondo elemento più abbondante sulla terra, con una capacità specifica teorica molto alta (≈ 3500 mAh/g) di un ordine di grandezza superiore a quella della grafite ed è, inoltre, un materiale a basso impatto ambientale.

Nonostante questi aspetti sicuramente positivi, presenta anche delle problematiche che, ad oggi non sono state completamente risolte. Un esempio è la rapida degradazione del materiale attivo, determinata dalla grande variazione di volume a seguito dell'alligazione litio-silicio (maggiore del 300% del volume iniziale). Il materiale viene sottoposto, infatti, ad intensi stress di natura meccanica che, nei cicli, determina una diminuzione della capacità specifica [1].

Per cercare di ovviare a tale problema, da tempo, si stanno studiando diversi tipi di nanostrutture di silicio e tra queste i nanofili risultano essere tra le più promettenti. La presenza di spazio vuoto tra i fili fa in modo che il materiale nel suo insieme riesca a sopportare meglio le variazioni di volume e a resistere maggiormente alle sollecitazioni indotte dall'alligazione [2,3]. La diretta connessione tra i nanofili e il collettore di corrente permette di mantenere un buon contatto elettrico e la conformazione morfologica di tali strutture fa sì che l'asse del filo sia un corridoio conduttivo efficace in cui il trasporto di carica avviene in modo veloce. Come già detto, le nanostrutture mostrano una maggiore resistenza alle sollecitazioni meccaniche determinate dall'alligazione e pertanto risultano meno facilmente deteriorabile rispetto ai corrispondenti materiali bulk [2,3]. I campioni che sono stati analizzati sono nanofili di silicio cresciuti tramite la tecnica del Chemical Vapor Deposition (CVD), mediante il meccanismo Vapor Liquid Solid (VLS). Tale meccanismo consiste nella deposizione di un metallo catalizzatore sul substrato che, una volta posto in contatto con il silicio, proveniente dalla dissociazione del gas precursore (silano SiH_4), forma una lega eutettica (metallo/Si). La gocciolina viene riscaldata, all'interno di un forno con temperatura e pressione controllate, e quando la lega eutettica diventa satura di silicio, cristallizza formando il filo [4]. Nel caso in esame, come metallo catalizzatore è stata utilizzata una sospensione di nanoparticelle di rame depositata su un substrato di carbon-paper. I campioni sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico utilizzando: un microscopio elettronico a scansione (SEM) un microscopio elettronico a trasmissione TEM e un diffrattometro.

Le immagini al SEM sono state acquisite sia con un rivelatore di elettroni secondari (SE) che fornisce principalmente informazioni morfologiche che con un rivelatore di elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electrons, BSE) che fornisce informazioni di tipo composizionale sulla natura chimica degli elementi presenti nel campione. Ulteriori informazioni sulla composizione chimica del campione sono state ottenute dalle misure EDS associate al SEM. Il termine spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) o spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) indica una metodica analitica strumentale associata al SEM. Il fascio elettronico accelerato, usato per l'analisi SEM, provoca transizioni elettroniche da parte degli atomi del campione dalle quali si genera l'emissione di raggi X, l'analisi delle radiazioni X riconducono agli elementi che li hanno generati e quindi ad una analisi chimica del campione.

Nei campioni dopo la sintesi (denominati campioni originari), le informazioni ottenute dal SEM sono state finalizzate ad evidenziare eventuali correlazioni tra i parametri di crescita e le morfologie ottenute e la distribuzione spaziale dei nanofili sui substrati mentre le immagini TEM hanno permesso di avere informazioni sulla struttura interna dei nanofili. La caratterizzazione morfologica preliminare, così come la tecnica di crescita, sono descritte in maniera dettagliata nel rapporto tecnico redatto dal gruppo di ENEA-Frascati della Dottorssa Montereali (FSN-TECFIS-MNF). Da tali analisi, sui campioni originari, si è evidenziato che, i nanofili oggetto dello studio, presentano un diametro caratteristico di 200-300 nm e una lunghezza media >5 μm e sono distribuiti sulle fibre di carbon paper in maniera uniforme con elevata

densità (2-5 mg/cm²). La loro struttura interna è costituita da un core di Si cristallino e una shell di Si amorfo, come si può osservare in figura 1; tale tipo di struttura core-shell presenta il duplice vantaggio di godere di una buona conducibilità nella parte interna, grazie alla struttura cristallina del silicio, e al contempo di facilitare l'alligazione Li-Si nella parte più esterna, grazie alla struttura amorfa del silicio [4]. I campioni sono stati successivamente caratterizzati da un punto di vista elettrochimico testando la capacità specifica di scarica e carica, la reversibilità del processo e il comportamento del materiale in funzione del numero di cicli attività portata avanti dal gruppo di accumulo elettrochimico di ENEA-Casaccia (DTE-PCU-SPCT). Per effettuare le analisi elettrochimiche i campioni sono stati assemblati in celle di tipo a bottone (Coin Cell), in configurazione a semicella, utilizzando come controlettrodo un disco di litio metallico e come soluzione elettrolitica un solvente bicomponente costituito da *EtilenCarbonato (EC)* e *DimetilCarbonato (DMC)* in rapporto 1:1 in volume e un sale di litio (LiPF₆) in concentrazione 1 M che sono state sottoposte a ciclagioni galvanostatiche e voltammetrie cicliche. I dettagli delle prove elettrochimiche sono descritti in altri rapporti tecnici.

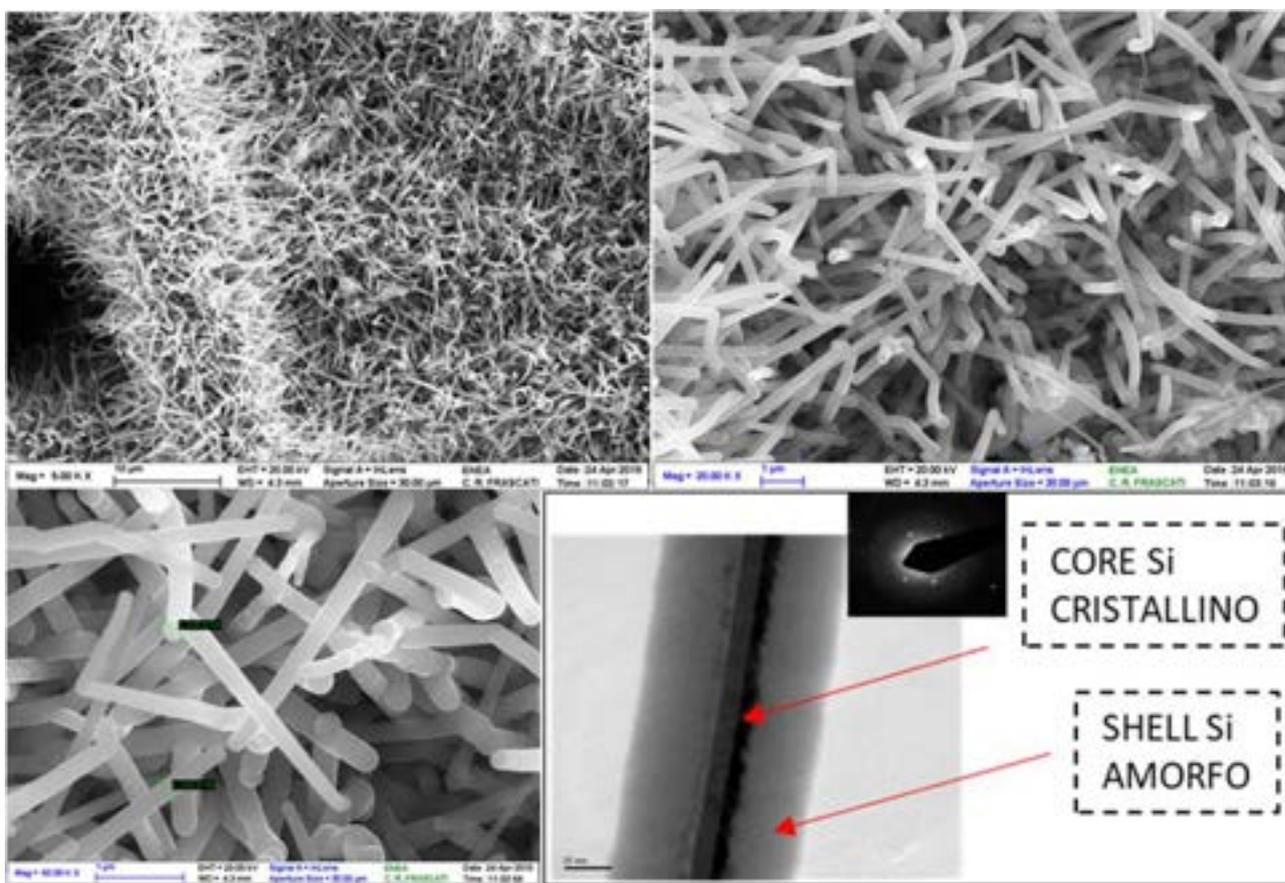


Figura 1. Immagini SEM e TEM (in basso a destra) dei campioni originari fornite dal gruppo della Dott.ssa Montereali di ENEA Frascati.

Terminate le prove elettrochimiche è stato eseguito un intensivo studio morfologico, strutturale e composizionale sui materiali a fine vita (analisi post-mortem), cercando eventuali correlazioni tra le modifiche morfologico-strutturali dei campioni e la perdita di capacità osservata durante la ciclazione.

Nell'occasione di tale lavoro si è creata una sinergia positiva tra i molti gruppi coinvolti nello studio sui nanofili di silicio, che ha reso possibile uno scambio continuo di informazioni, ipotesi e suggerimenti per ottimizzare le prestazioni del materiale in esame.

Tale tipo di studio verrà descritto nel dettaglio nei paragrafi seguenti di questo rapporto tecnico.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il materiale ottenuto dopo la sintesi, denominato come già detto “originario” è il nostro punto di partenza. Il silicio cresce sul substrato carbonioso come nanofili orientati, le cui dimensioni amplificano le potenzialità di questo materiale che tuttavia mantiene come aspetto negativo, non ancora completamente risolto, l’espansione di volume (300%) a cui è sottoposta la struttura quando si raggiunge la sua completa litiazione. In tali condizioni si forma la lega $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a cui corrisponde, a temperatura ambiente, una capacità di 3579 mAh/g (8340 mAh/cm³) [5]. Differenti strategie sono state sviluppate per limitare o eliminare del tutto gli effetti negativi determinati dall’espansione di volume sulla stabilità a ciclazione delle celle. Ad esempio, si può limitare la finestra di potenziale con cui operare in modo da non completare l’alligazione e riducendo così le sollecitazioni meccaniche a cui viene sottoposta la struttura del materiale attivo [6].

Nel momento in cui l’elettrodo viene messo in contatto con l’elettrolita o quando un potenziale negativo viene applicato all’anodo (prima carica), sulla sua superficie si innescano una serie di reazioni competitive di riduzione a carico della soluzione elettrolitica che coinvolgono il litio, che formano uno strato passivante detto *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) [6-7].

Tale strato è comunque un conduttore ionico che consente il passaggio degli ioni Li^+ verso il materiale attivo, ed ha inoltre l’enorme vantaggio di contenere l’espansione di volume del silicio e di essere prodotto naturalmente durante la prima carica senza bisogno di utilizzare dei leganti aggiuntivi. E’ fondamentale che la prima carica sia condotta in modo opportuno per ottenere un SEI ben compatto, al fine di limitare ulteriori reazioni di passivazioni del materiale sottostante. Risulta, quindi, estremamente importante controllare quanto più possibile i processi che concorrono alla formazione di tale strato, evitando ad esempio di formare un SEI con uno spessore eccessivo che rallenti o impedisca completamente il passaggio degli ioni. Levau et al. [6] (2015) hanno mostrato che alcune ciclazioni preliminari molto lente (a bassa corrente), consentono di avere uno strato di elettrolita solido molto stabile in grado di aumentare molto il numero di cicli di scarica e carica. Altri studi [8-9] hanno evidenziato come l’aggiunta di additivi, per esempio il Fluoro Etilen Carbonato (FEC), alle soluzioni elettrolitiche che utilizzano alchil carbonati come solventi, concorra in maniera determinante alla creazione di un SEI con proprietà ottimali, tali da aumentare le prestazioni dell’elettrodo. Per tali motivi è stato dato in questo studio un ampio risalto all’analisi morfologico composizionale dei campioni post-mortem, cercando eventuali correlazioni tra il comportamento elettrochimico del silicio (perdita di capacità con la ciclazione), la morfologia dello strato di passivazione e la variazione strutturale e morfologica dei nanofili.

2.1 Preparazione dei campioni:

I campioni originali (così chiameremo i substrati di Carbon Paper su cui è avvenuta la crescita di nanofili di Silicio) sono stati osservati tal quali dopo la preparazione. Per effettuare la caratterizzazione morfologica dei campioni testati elettrochimicamente (after cyclation – AC) è stato invece necessario, per i motivi di sicurezza legati alla manipolazione del litio, disassemblare (fig.2) le celle a bottone all’interno di una glove box con atmosfera inerte di Argon o all’interno di una camera secca con una temperatura di 20°C e un contenuto di umidità inferiore allo 0.1%. Per osservare in modo più efficace le superfici mediante la microscopia elettronica SEM, gli elettrodi utilizzati per le prove elettrochimiche sono stati lavati più volte in Dimetilcarbonato (DMC) in modo da eliminare i residui del sale presente nell’elettrolita (LiPF_6) e del separatore di lana di vetro che è difficile separare dalla superficie dell’elettrodo a fine vita. Le operazioni di pulizia delle superfici devono avvenire in condizioni tali da eliminare il più possibile le fibrille di lana di vetro (composte di silicati) fortemente coese al residuo di elettrolita diffuso uniformemente sulla superficie elettrodica senza asportare lo strato di SEI formatosi durante il funzionamento della cella.

Inizialmente è stato eseguito un singolo lavaggio che consiste nel tenere per 20 min l’elettrodo a bagno in 15 ml di DMC, ma come risulta evidente in figura 2 A questo tipo di lavaggio non è stato in grado di eliminare i residui fibrosi del separatore di lana di vetro utilizzato (Whatman Grade GF/A della Sigma Aldrich) che interferisce nelle successive osservazioni e analisi in quanto composto da fibre di silicati che possono confondersi con il silicio depositato sulla superficie. Successivamente, per migliorare la pulizia degli elettrodi sono stati effettuati tre lavaggi successivi ciascuno di 15 min, utilizzando 15 ml di DMC. I lavaggi multipli hanno consentito di ottenere un miglioramento per quanto riguarda i residui derivanti dal

separatore di lana di vetro (fig.2B), anche se non si riesce ad asportarli completamente. Per risolvere tale interferenza nelle misure post-mortem è stato successivamente utilizzato, in accordo con il gruppo che effettua la caratterizzazione elettrochimica, un separatore microporoso di polipropilene (Celgard 2325). Anche questi elettrodi sono stati sottoposti a lavaggi per eliminare i residui di elettrolita (LiPF_6). La figura 2C mostra che la superficie era in questo caso priva di residui macroscopici anche se le analisi al SEM ed all'EDS hanno mostrato una presenza residua del solvente che rimane strettamente legato ai nanofili di silicio come si può ben vedere nella figura 57. L'immagine SEM-BSE mostra chiaramente i nanofili di silicio, più chiari nell'immagine, avvolti da una massa informe più scura (il residuo di elettrolita).

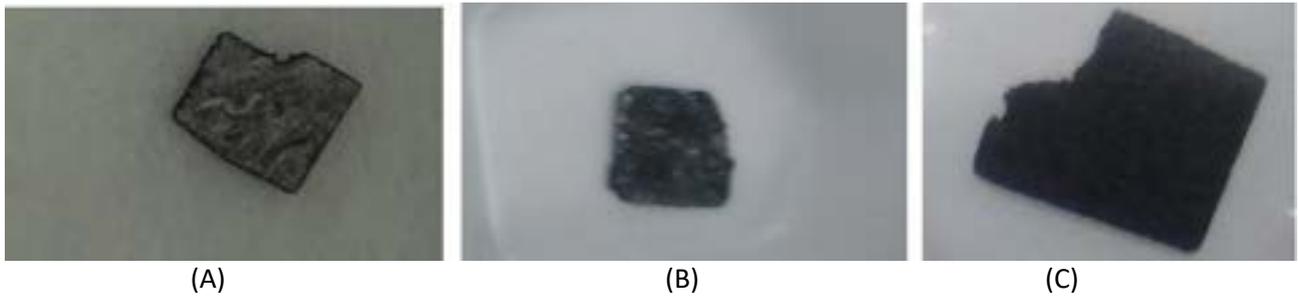


Figura 2. Aspetto dei campioni che hanno ciclato dopo differenti procedure di risciacquo. Elettrodi montati con separatore di lana di vetro rispettivamente, dopo un singolo lavaggio (A) e dopo 3 lavaggi (B). Elettrodo assemblato con Celgard dopo 3 lavaggi successivi con DMC (C).

2.2 Caratterizzazione morfologico-composizionale dei nanofili di silicio cresciuti su carbon-paper (campioni originari)

2.2.1 Campione CP27

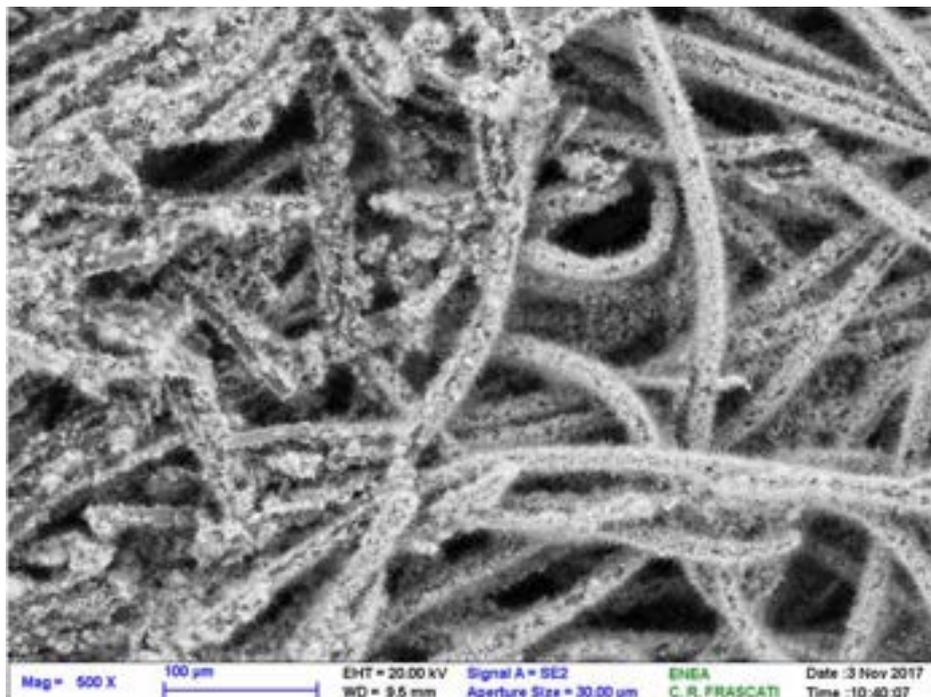


Figura 3. Foto SEM, a basso ingrandimento, del campione originario CP27.

Il campione identificato con la sigla CP27 presenta, ad un ingrandimento 500x (figura 3), una differente ricopertura delle fibre di carbon paper, che nella parte destra dell'immagine si presenta omogenea a regolare mentre al contrario di quanto appare nella parte sinistra.

In figura 4 sono riportati alcuni ingrandimenti della zona più omogenea del campione in cui si evidenzia la completa ricopertura del substrato.

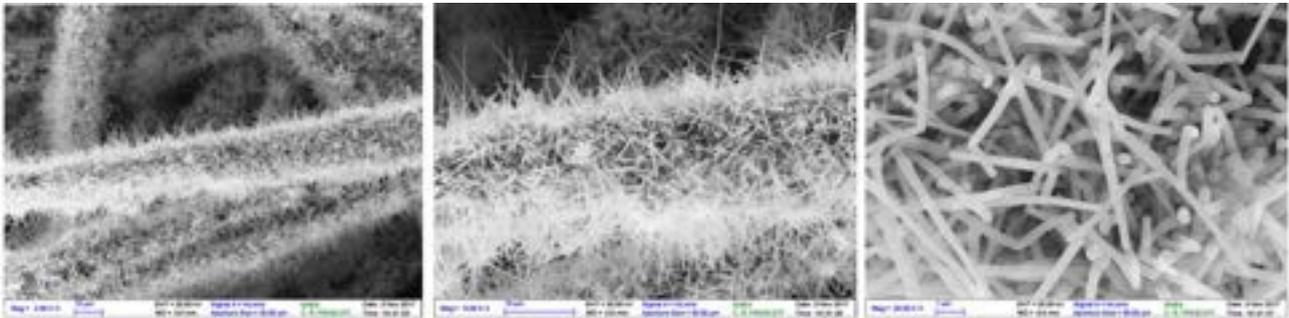


Figura 4. Ingrandimenti del campione originario CP27 - zona alta densità. Da sinistra, 2000x, 5000x e 20000x.

La lunghezza dei nanofili varia in un ampio range, fino a raggiungere la decina di micron, mentre le sezioni sono tutte pressoché uguali con diametri attorno ai 300 nm, come misurato in figura 5 (misure solo parzialmente mostrate). Dalla stessa immagine si evidenzia come i nanofili crescano a diametro costante ed abbiano struttura regolare mantenuta su tutta la lunghezza del filo.

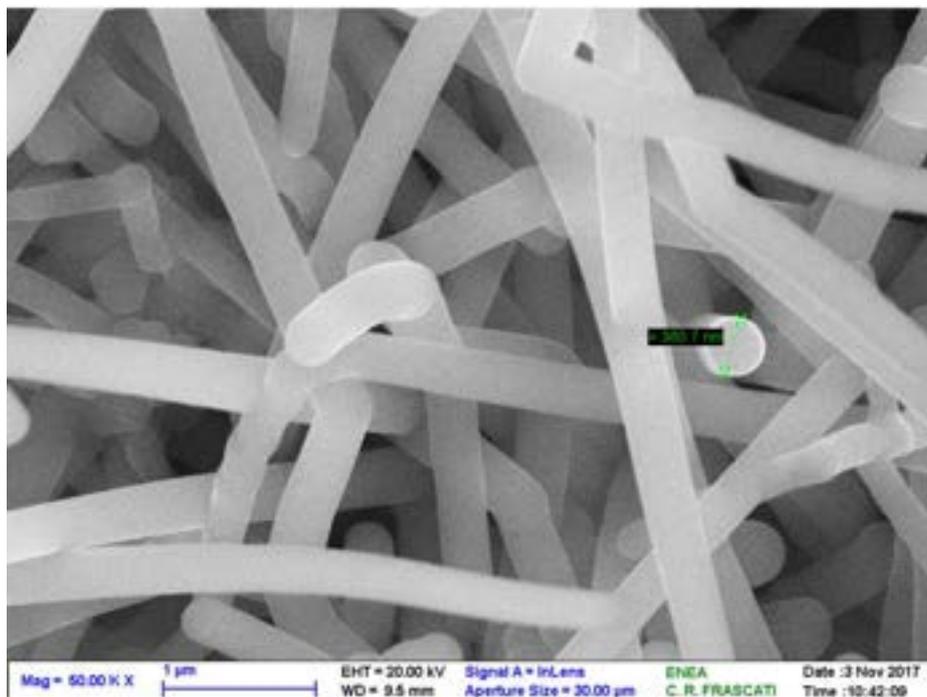


Figura 5. Ingrandimento 50000x del campione originario CP27 - zona alta densità.

Nelle immagini che seguono (figura 6) relative alla parte di campione in cui la crescita dei fili è meno uniforme, si possono osservare zone localizzate di scarsa copertura del substrato e le zone coperte mostrano fili di silicio cresciuti con una aggregazione "a cespuglio".

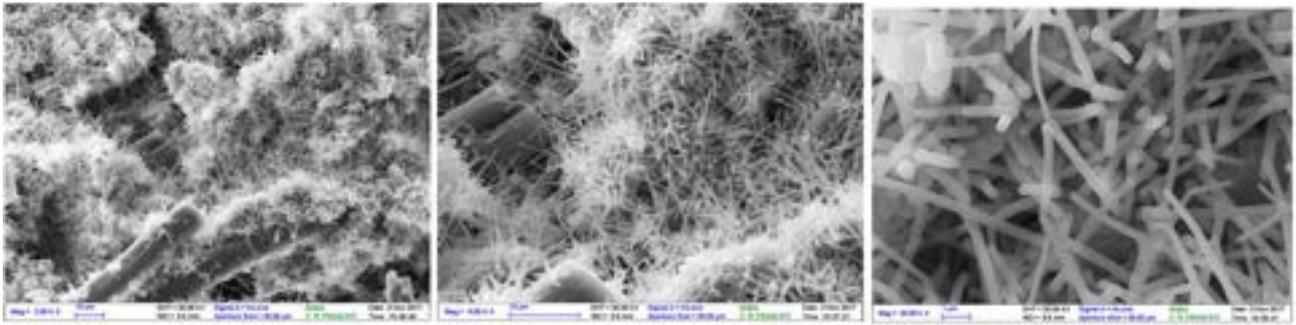


Figura 6. Ingrandimenti del campione originario CP27 - zona bassa densità. Da sinistra, 2000x, 5000x e 20000x.

L'alto ingrandimento della zona a bassa densità (figura 7) mostra come nelle zone di crescita i fili abbiano le stesse caratteristiche su scala nanometrica e la loro struttura non vari. Le uniche differenze apprezzabili sono su scala micro e riguardano il grado di copertura e la distribuzione spaziale dei fili.

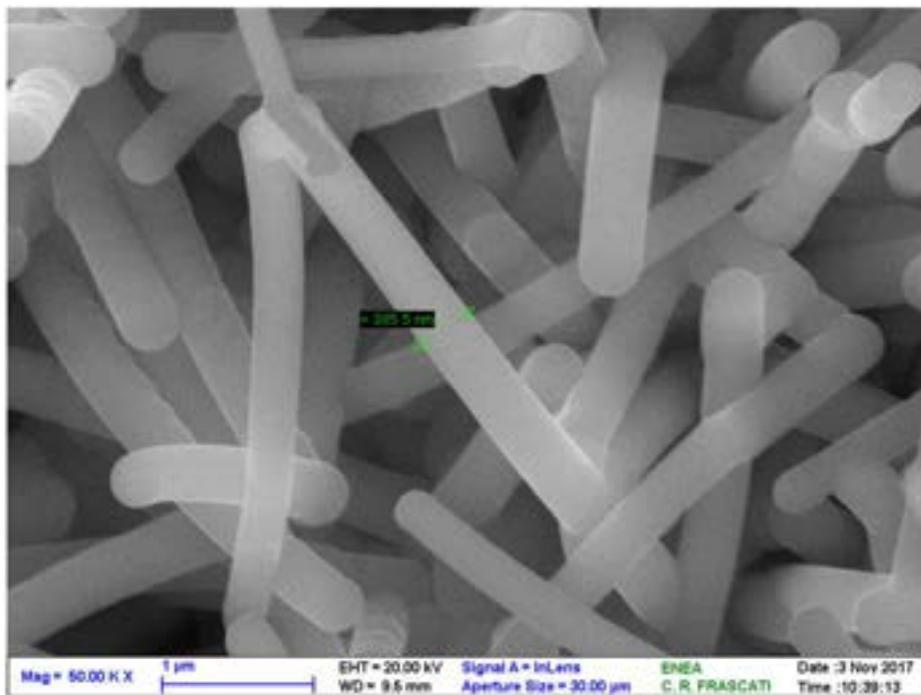


Figura 7. Ingrandimento 50000x del campione originario CP27 - zona bassa densità.

2.2.2 Campione CP30

Il campione identificato con la sigla CP30, mostra, ad un ingrandimento di 2000x, una crescita di nanofili abbastanza irregolare soprattutto nella forma dei fili. Da questa immagine e da quelle ad ingrandimenti maggiori (figura 9) si osserva come i fili cresciuti su questo campione siano più sottili (circa 150 nm), più corti (raramente superiori al micron) e soprattutto tra i fili spiccano molti aggregati sferoidali.

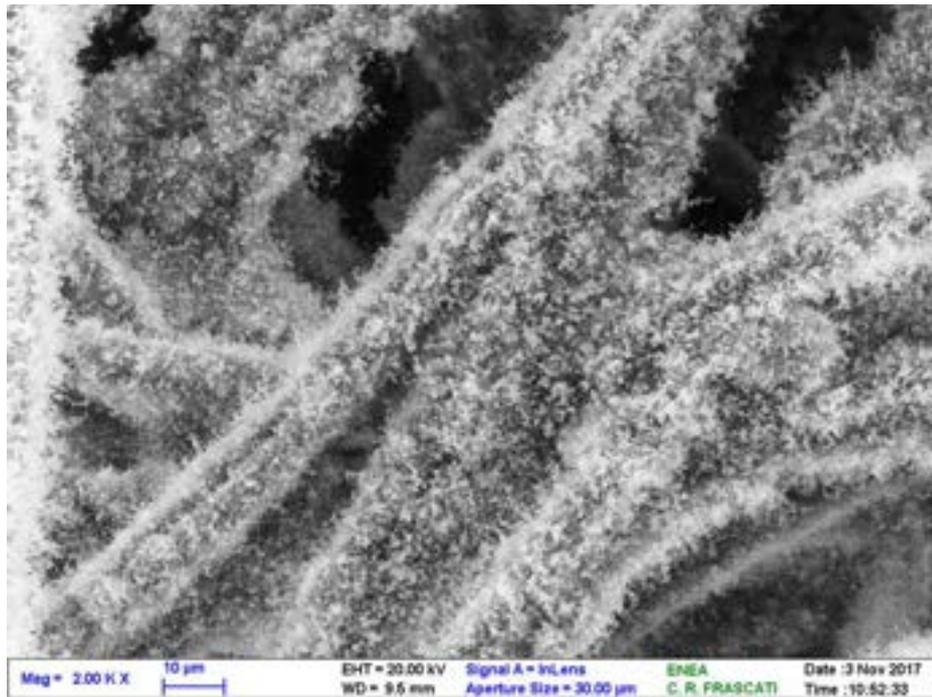


Figura 8. Foto SEM del campione originario CP30.

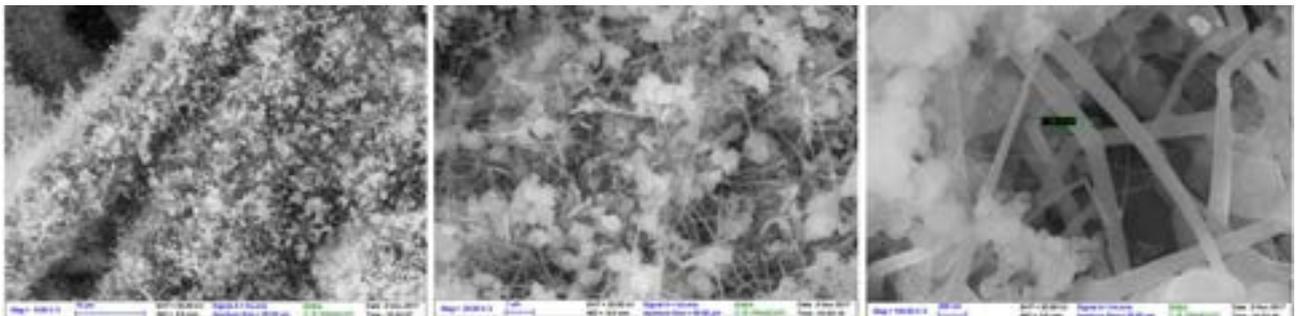


Figura 9. Ingrandimenti del campione originario CP30. Da sinistra 5000x, 20000x, 100000x
Il diametro misurato dei fili è circa 150 nm e sono evidenti gli aggregati sferoidali presenti tra e sopra i fili

2.2.3 Campione CP36

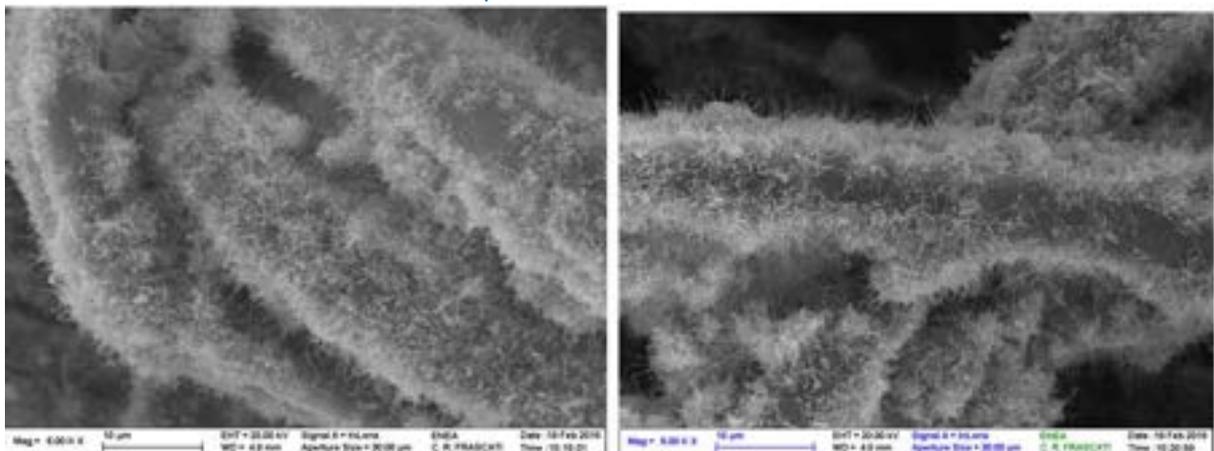


Figura 10. Immagini SEM di due aree differenti del campione originario CP36 a 5000x rappresentative di come l'intero campione non sia ricoperto in modo omogeneo.

Anche il campione identificato con la sigla CP36 (figura 10), presenta i due tipi di depositi descritti sopra. I nanofili corti e sottili ma gli agglomerati sferoidali sono di dimensioni minori e maggiormente dispersi. Il substrato appare ricoperto in modo irregolare. Nelle figure 11 e 12 (ingrandimenti di aree diverse del campione) sono mostrate tali differenze morfologiche. Il silicio si presenta con struttura di nanofili di lunghezza e spessore molto diversi tra loro al contrario del campione CP27 e la maggior parte dei nanofili presenta agglomerati nella sua porzione apicale ma sono anche presenti agglomerati più massicci come nel CP30.

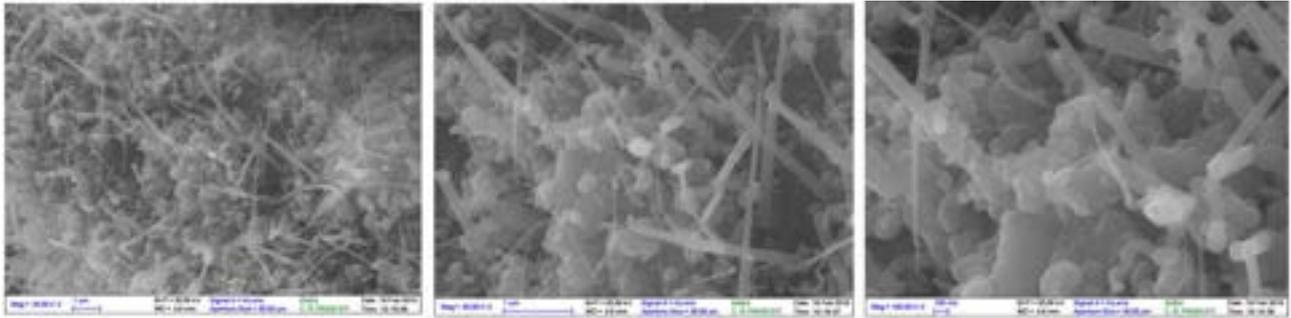


Figura 11. Ingrandimenti del campione originario CP36 a 20000x, 50000x, 100000x Zona A

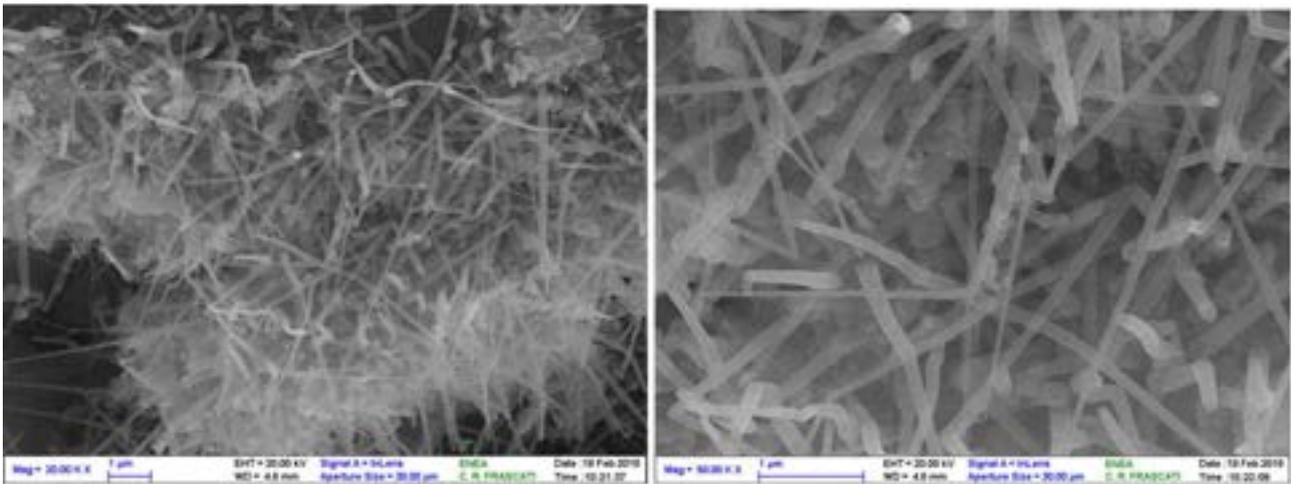


Figura 12: Ingrandimenti del campione originario CP36 a 20000x, 50000x, Zona B

2.2.4 Campione CP37

Il campione identificato con la sigla CP37, mostra una crescita di silicio prevalentemente filiforme; analogamente al CP36 anche in questo campione il carbon-paper non è ricoperto in maniera omogenea. Nella immagine a 5000x (figura 13) si può osservare un tipo di crescita dei fili in una conformazione a “cespuglio” solo a questo ingrandimento come zone a crescita preferenziale del silicio. Dagli ingrandimenti successivi si nota come un “bulk” di crescita di silicio al di sotto dei fili. I diametri dei fili sono irregolari sia tra di loro che lungo l’asse di accrescimento (figura 15); alcuni di essi, contrariamente ad altri campioni, mostrano crescite non lineari ma assumono forme ripiegate (figure 14 e 15). Le lunghezze, come i diametri, sono differenti tra loro (sempre dell’ordine di qualche micron) con singoli fili molto lunghi (oltre 5 micron) ma molto sottili.

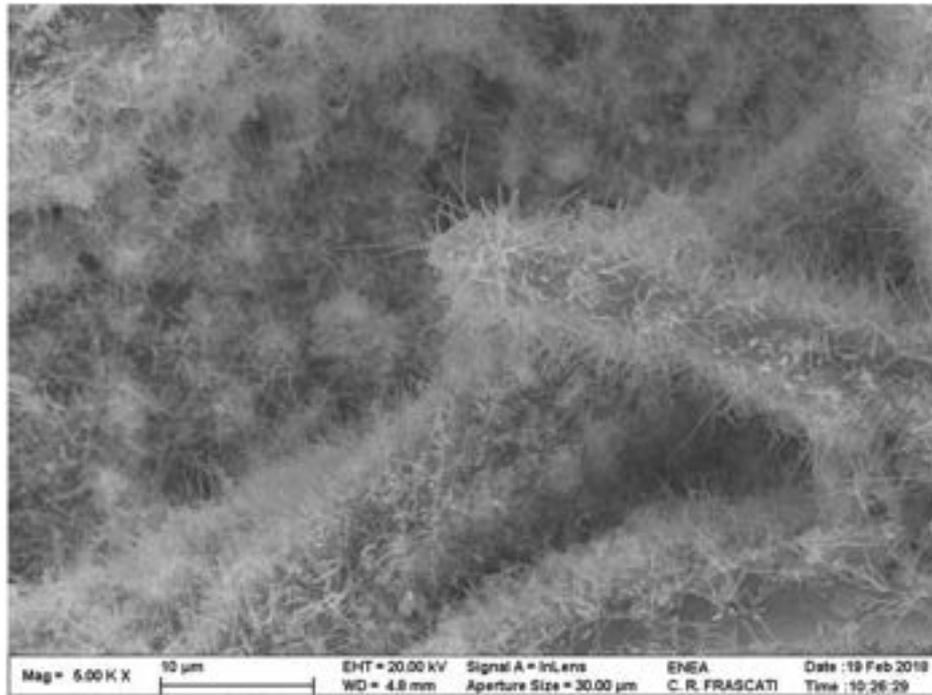


Figura 13. Foto SEM del campione originario CP37 a 5000x.

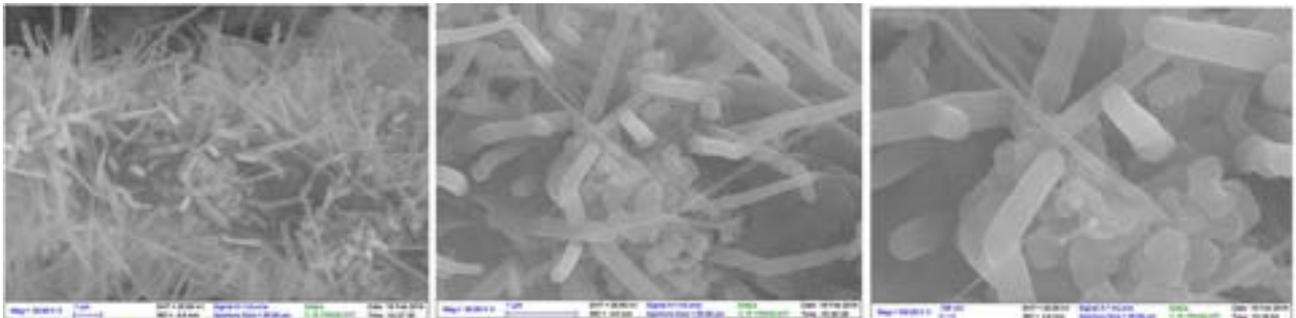


Figura 14. Ingrandimenti del campione originario CP37. Da sinistra 20000x, 50000x, 100000x.

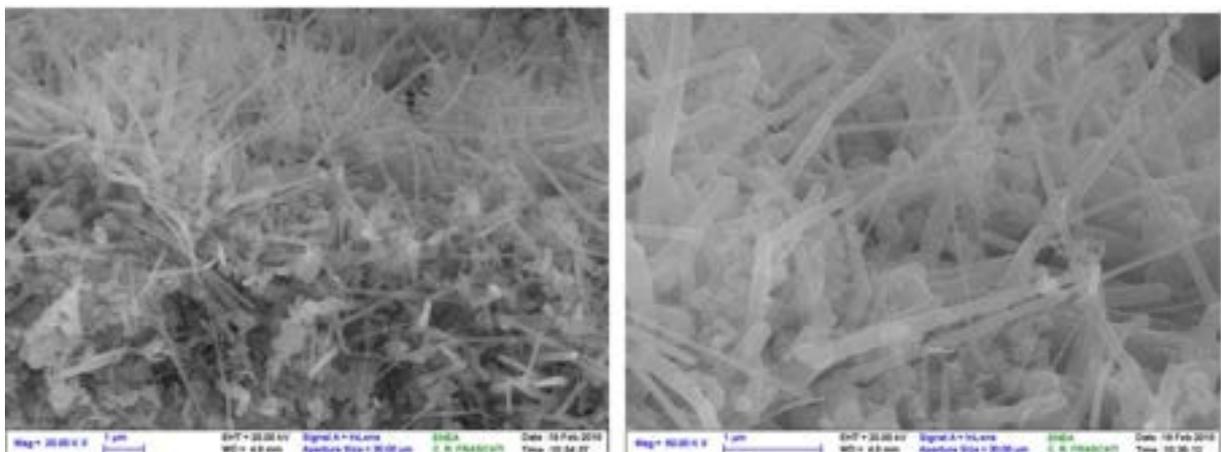


Figura 15. Ingrandimenti del campione originario CP37. Da sinistra 20000x e 50000x.

2.2.5 Campione CP39

Il campione identificato con la sigla CP39, mostra una crescita omogenea di silicio prevalentemente filiforme, che ricopre completamente il substrato (figura 16). I nanofili non sono omogenei tra loro, né in lunghezza né nello spessore; sono presenti degli agglomerati di silicio ma in misura minore rispetto ai campioni trattati fino ad ora (figura 17). Anche in questo campione si possono osservare dei fili cresciuti in modo non lineare con variazioni della direzione di accrescimento che li fanno apparire “angolati”.

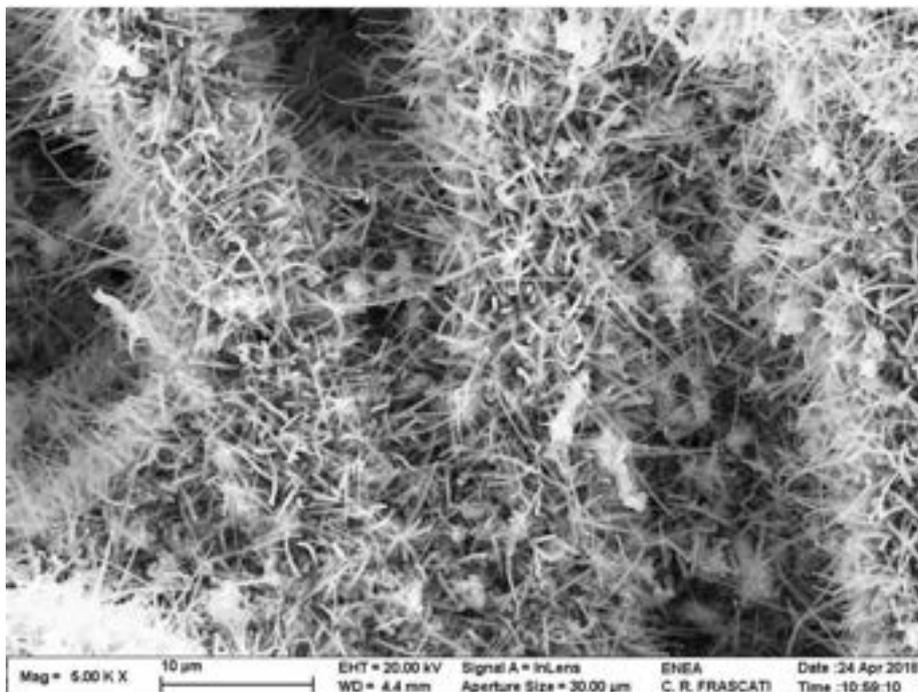


Figura 16. Foto SEM del campione originario CP39 a 5000x.

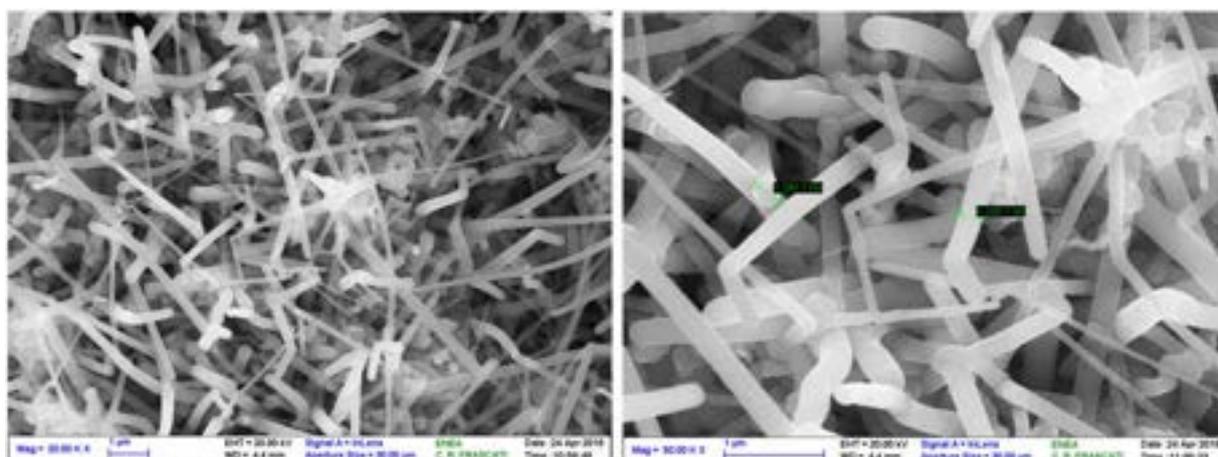


Figura 17. Ingrandimenti del campione originario CP39. Da sinistra 20000x e 50000x. Diametri misurati circa 250nm.

2.2.6 Campione CP40

Il campione identificato con la sigla CP40, mostra una crescita di silicio perfettamente filiforme, i nanofili appaiono omogenei sia in lunghezza che nello spessore e tutte le fibre di carbon-paper sono perfettamente ricoperte come mostra la figura 18.

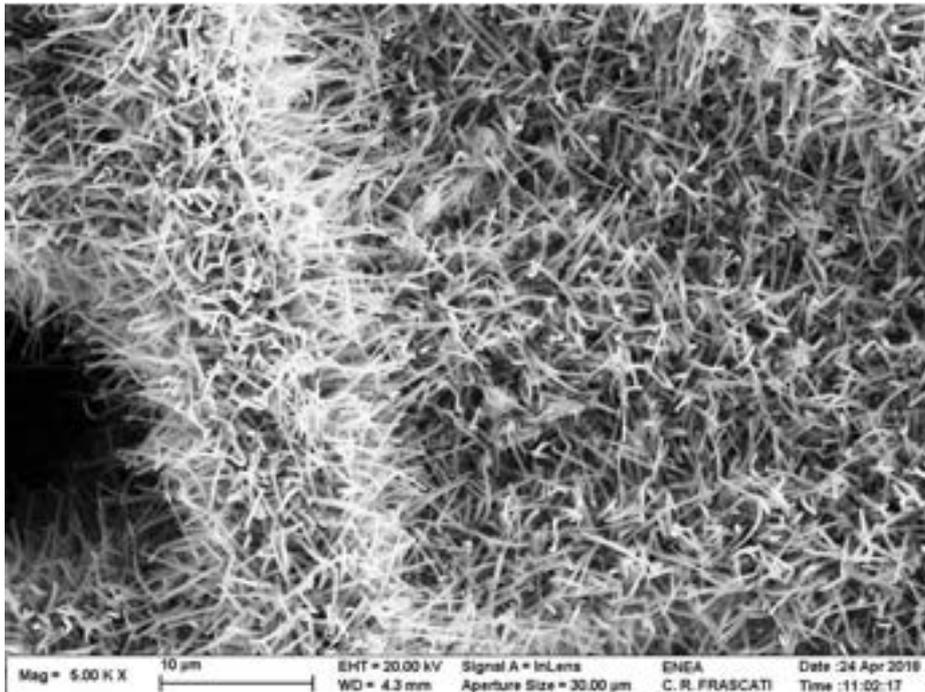


Figura 18. Foto SEM del campione originario CP40 a 5000x.

Gli ingrandimenti riportati nella foto 19 mostrano la regolarità delle crescite dei nanofili. Il valore medio delle sezioni è stato misurato circa pari a 250nm. Le lunghezze sono omogenee e variabili tra 1-5 micron.

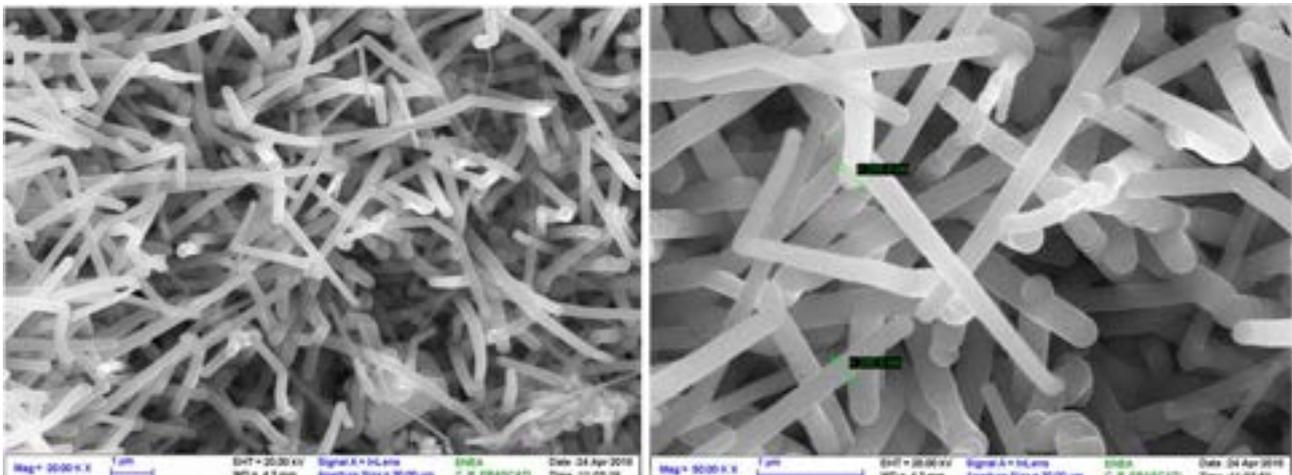


Figura 19. Ingrandimenti del campione originario CP40: da sinistra 20000 x e 50000x.

2.2.7 Campione CP46

Il campione identificato con la sigla CP46, mostra una copertura di silicio piuttosto omogenea ma i nanofili appaiono molto eterogenei nella lunghezza e nello spessore; è presente del silicio agglomerato e compatto come mostrano le figure 20 e 21.

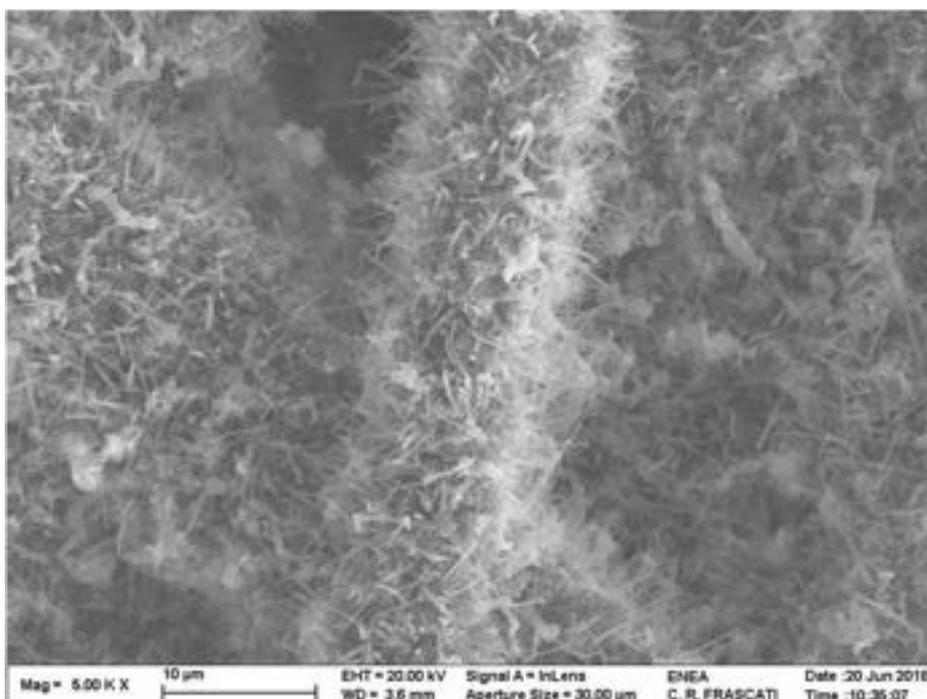


Figura 20. Foto SEM del campione originario CP46 a 5000x.

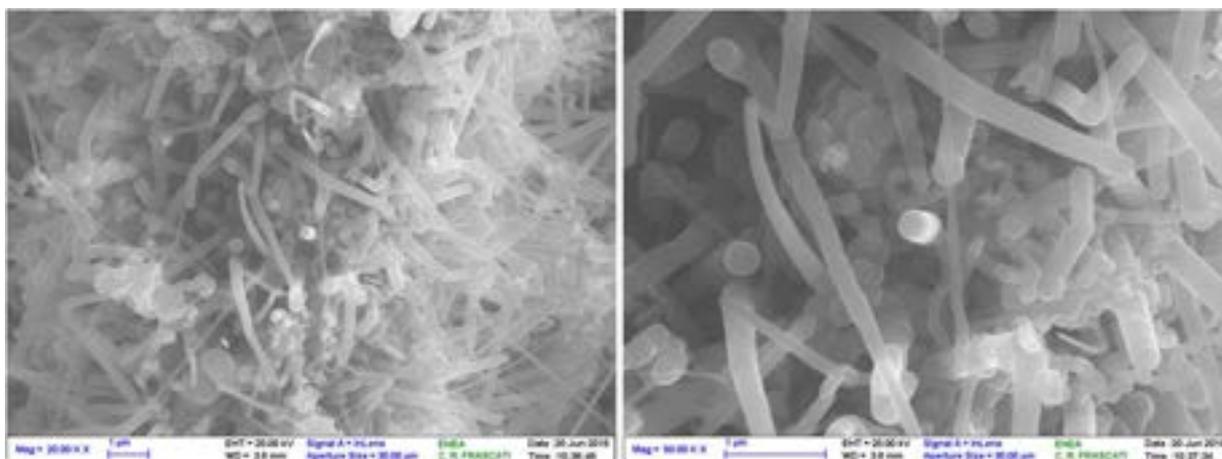


Figura 21. Ingrandimenti del campione originario CP46. Da sinistra 20000x e 50000x.

2.2.8 Campione CP49

Il campione identificato con la sigla CP49, e nella figura 22 sono mostrate due foto SEM della stessa zona a ricopertura omogenea con ingrandimenti diversi (10000x e 20000x). La struttura dei nanofili è analoga al campione CP46.

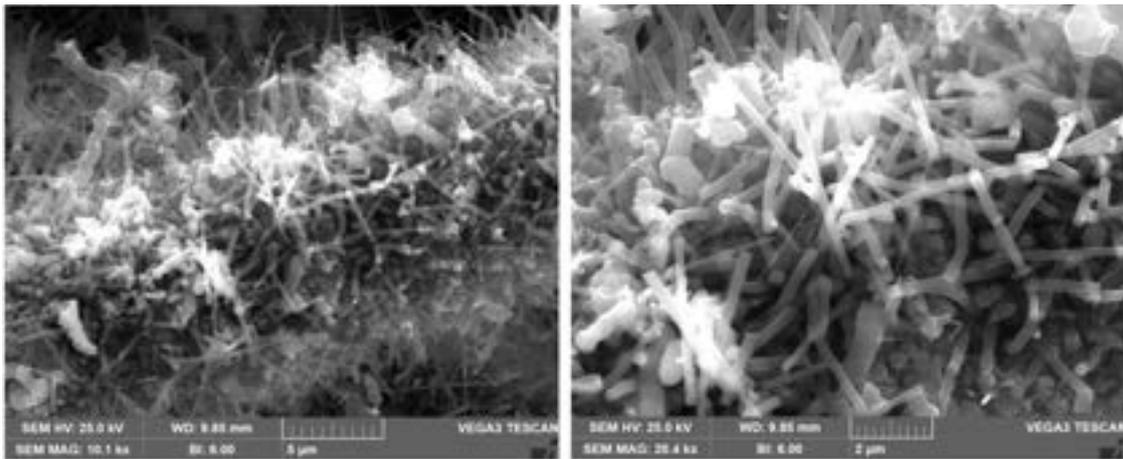


Figura 22. Foto SEM del campione originario CP49. Da sinistra 10000x e 20000x.

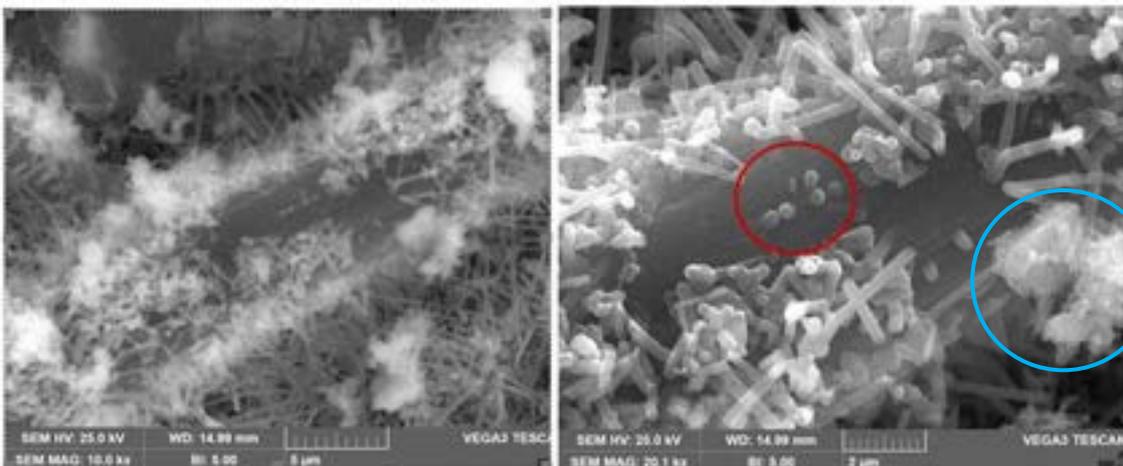


Figura 23. Particolare della superficie del campione CP49 in una zona a scarsa copertura. La prima immagine (BSE) distingue in modo netto il silicio (bianco) dal substrato carbonioso (scuro); nell'ingrandimento del dettaglio si evidenziano i germi di crescita dei nanofili (in rosso) segno di una crescita ancora non terminata, mentre in celeste è stata evidenziata una delle strutture di silicio formate con morfologia differente dai fili.

Nella foto 23 invece (soprattutto nella immagine di sinistra ottenuta col rivelatore di elettroni retrodiffusi) si osserva come i nanofili non hanno ricoperto completamente le fibre di carbon-paper del substrato e si possono vedere alcuni fili che stanno iniziando a crescere al centro dell'area scoperta; il campione ottenuto non è così omogeneo come alcuni campioni mostrati precedentemente anche se la densità superficiale dei nanofili è circa la stessa. La maggior parte dei fili hanno un diametro dell'ordine dei 200-300 nm anche se alcuni sono più spessi. Tale campione è stato osservato anche in sezione per verificare le modalità di crescita attraverso tutto lo spessore del substrato.

La tecnica del Chemical Vapor Deposition (CVD), mediante il meccanismo Vapor Liquid Solid (VLS) consiste nella deposizione di un metallo catalizzatore, nel nostro caso sospensione di nanoparticelle di Cu, sul substrato di carbon-paper. Successivamente il supporto contenente le particelle di rame viene riscaldato fino alla fusione del Cu, all'interno di un forno con temperatura e pressione di SiH_4 controllate. Il rame a contatto con il silicio proveniente dalla dissociazione del gas silano, forma una lega eutettica (Cu/Si) che quando diventa satura di silicio, quest'ultimo si separa cristallizzando formando il filo spingendo verso l'alto la gocciolina della lega Cu-Si favorendo ulteriormente l'allungamento del filo. Nella figura 23 le foto mostrano esattamente i punti di ancoraggio dei nanofili, la successiva fase di crescita e le fasi sviluppo che portano all'allungamento del nanofilo. Tutti i nanofili mostrano una testa arrotondata e di dimensione leggermente superiore alle dimensioni del nanofilo stesso che è da attribuire al rame. Nella foto SEM di

destra (cerchiato in celeste) si vede anche la crescita di silicio con una morfologia agglomerata e compatta. Questo induce ad ipotizzare che il silano nel decomporsi dia vita alla formazione di strutture di silicio con morfologia diversa dai nanofili. Là dove sono presenti le nanoparticelle di rame si innesca il meccanismo VLS che porta alla formazione di nanofili, mentre dove non sono presenti le nanogoccioline di Cu si ottiene comunque deposizione di silicio per CVD. L'analisi SEM non consente, ovviamente, di stabilire quale dei due processi sia termodinamicamente o cineticamente favorito. Questa interpretazione del processo di crescita potrebbe spiegare la presenza di uno strato di silicio compatto a contatto con il carbon-paper (figura 26) e la presenza dei nanofili che si sviluppano dalle nanogoccioline di rame (figura 22).

Sulla base di quanto riportato in letteratura [3] e di quanto mostrato dalla foto TEM in figura 1, i nanofili presentano un "core" cristallino e uno "shell" amorfo; tutti i campioni sottoposti ai raggi X presentavano uno strato compatto di silicio al di sotto delle crescite dei nanofili e mostravano, prima delle ciclagioni, la struttura cristallina del silicio che scompariva nelle analisi post-mortem (vedi paragrafo 2.3). Non è possibile affermare con certezza che la struttura cristallina, evidenziata dagli spettri, sia attribuibile ai soli fili e che lo strato sottostante sia amorfo; pertanto è necessario ripetere tali misure su campioni preparati in assenza di catalizzatore di rame in modo da ottenere informazioni sulla natura cristallina o meno del solo strato compatto di silicio.

La sezione a basso ingrandimento del campione (figura 24) ci permette di fare alcune considerazioni sul processo di crescita dei nanofili. Come si può vedere dalla foto SEM-BSE, la parte in basso è quella esposta alla crescita mediante CVD-VLS. Si intravede, a causa del campione esposto non in modo perfettamente perpendicolare alla sorgente, una parte di superficie su cui è avvenuta una crescita completa dei nanofili (zona circondata in verde). La vera e propria sezione del campione (zona in rosso) mostra come il gas silano responsabile della crescita diffonda attraverso tutto il substrato ma in concentrazioni non sufficienti a far depositare il silicio in modo omogeneo. Probabilmente si creano dei cammini di diffusione preferenziali e solo piccole aree interne al substrato sono coinvolte dal fenomeno di deposizione.

Da ricordare che la crescita dei nanofili è catalizzata da una sospensione di rame spruzzata sulla superficie del substrato la cui diffusione all'interno dello stesso non è stata ancora studiata e sicuramente è limitata.

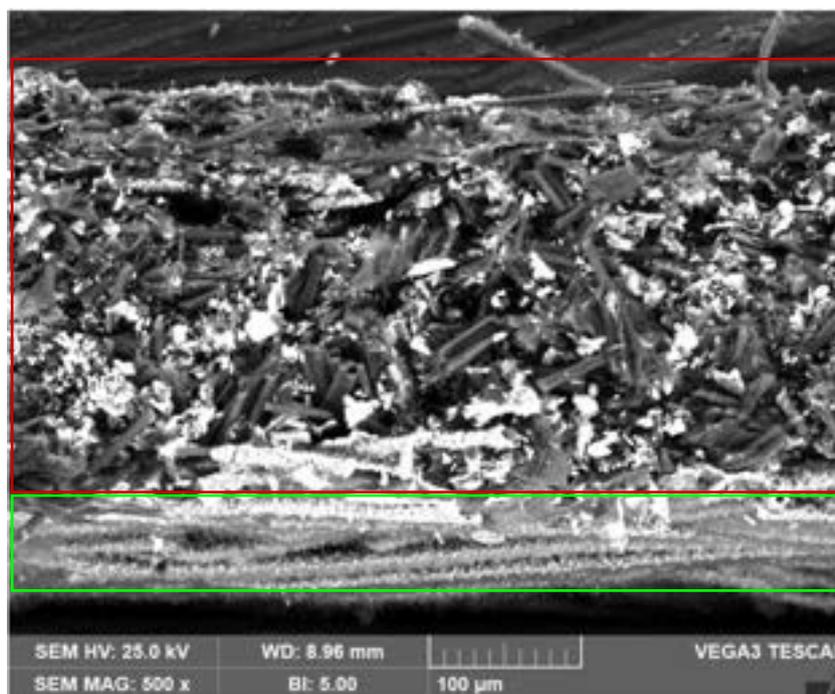


Figura 24. Sezione del campione CP49 a bassa risoluzione, 500x. Immagine SEM-BSE.

Nell'ingrandimento di figura 25 si può osservare un parziale distacco della ricopertura di silicio da una fibra di carbon paper (dettaglio in rosso) e un frammento di tale copertura forse distaccato proprio da quella

zona (dettaglio in verde). Nell'immagine a 10000x un primo piano di fibra di carbon paper (dettaglio in ciano); la fibra che appare scoperta non è una zona di mancata crescita dei nanofili, ma una zona in cui la copertura (uniforme e spessa) si è spezzata e staccata come meglio evidenziato dalle immagini successive.

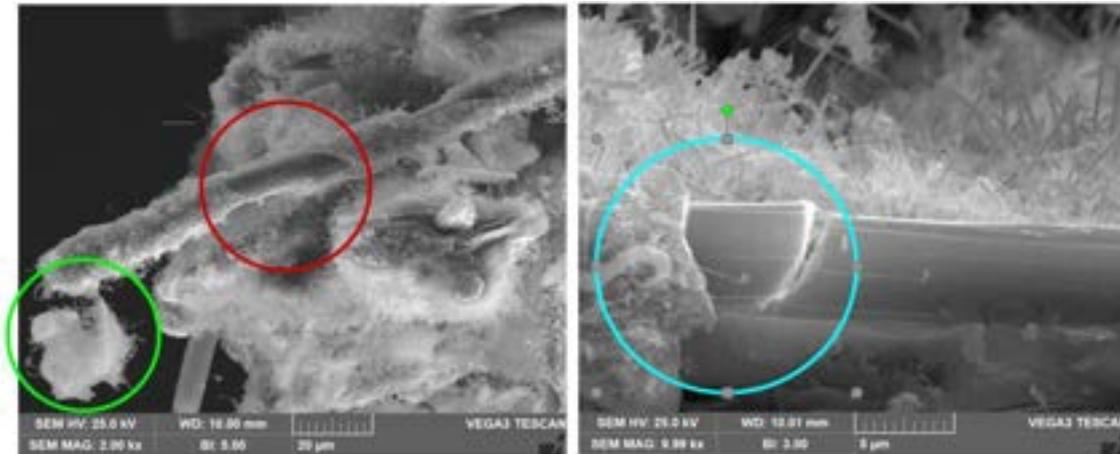


Figura 25. Dettagli della copertura in silicio del campione CP49. Da sinistra 2000x e 10000x

L'ipotesi di crescita di un tale strato compatto ha spinto alla ricerca di conferme ottenute dopo approfondite analisi al microscopio del campione.

In figura 26 le due immagini a 10000x di due punti diversi del campione la prima ottenuta con gli elettroni secondari SE e la seconda con gli elettroni retrodiffusi mostrano chiaramente come le fibre di carbon paper siano ricoperte da una guaina continua e compatta di silicio amorfo (come poi confermato dalle misure con i raggi X) dalla quale emergono i nanofili di silicio di diverse dimensioni. Nella immagine a destra si può anche notare l'impronta della morfologia superficiale delle fibre del carbon paper (una specie di striatura) a stampo sulla parte interna del silicio (osservazioni confermate da analisi EDS puntuali, vedi Allegato I).

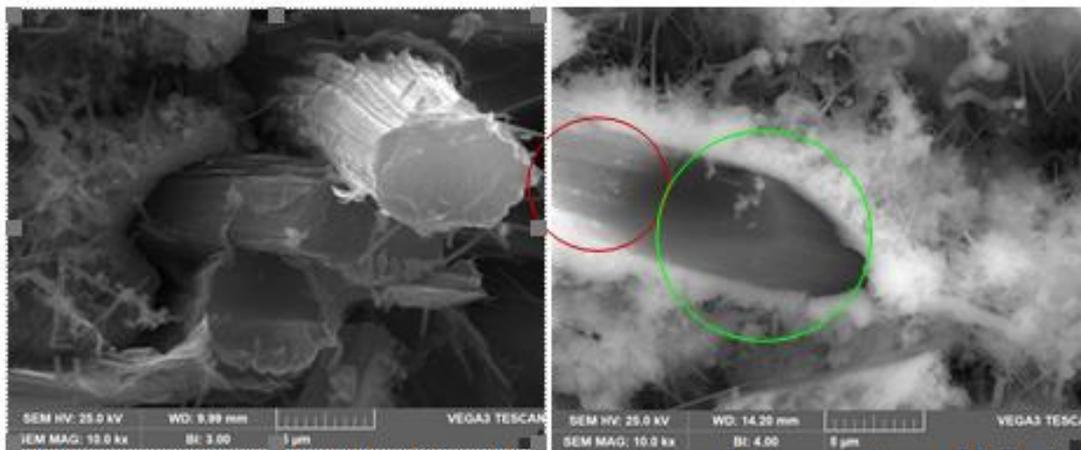


Figura 26. Ingrandimento della sezione del campione CP49 a 10000x. Nella zona rossa l'interno della "guaina" di silicio nella zona verde la fibra di carbon paper

Lo spessore dello strato più compatto di silicio è stato misurato di circa 0.5-2 µm (dati non mostrati). Su questo materiale è stata fatta l'analisi composizionale mediante EDS di cui nella figura 27 è riportata la mappatura del particolare del campione CP49 già mostrato nella parte destra della figura 26.

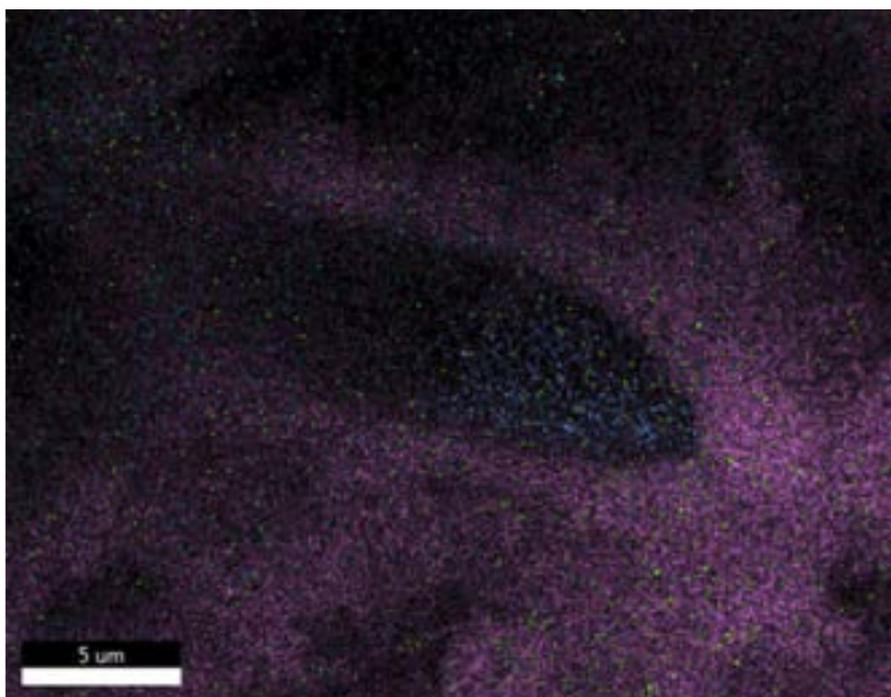


Figura 27. Mappatura EDS della immagine 26 a destra. In rosa Si, in azzurro C, in verde brillante O il rame (verde smeraldo) non è visibile a causa della sua scarsa concentrazione.

2.3 Caratterizzazione morfologico-composizionale e strutturale dei campioni dopo caratterizzazione elettrochimica in cella (After Ciclaction - AC).

Tutti gli elettrodi di carbon-paper sui quali sono stati cresciuti i nanofili di silicio sono stati sottoposti ad alcune caratterizzazioni elettrochimiche, tra queste sono state eseguite delle ciclazioni galvanostatiche seguendo un protocollo prestabilito di corrente di scarica e carica per verificare la capacità specifica del materiale, la sua evoluzione nel tempo e la reversibilità del processo di carica e scarica. Il dettaglio di tale prove elettrochimiche è presente nel rapporto tecnico...[Specificare che dettaglio rapporto Margherita] Come esempio si riporta la prova galvanostatica fatta sul campione CP36:

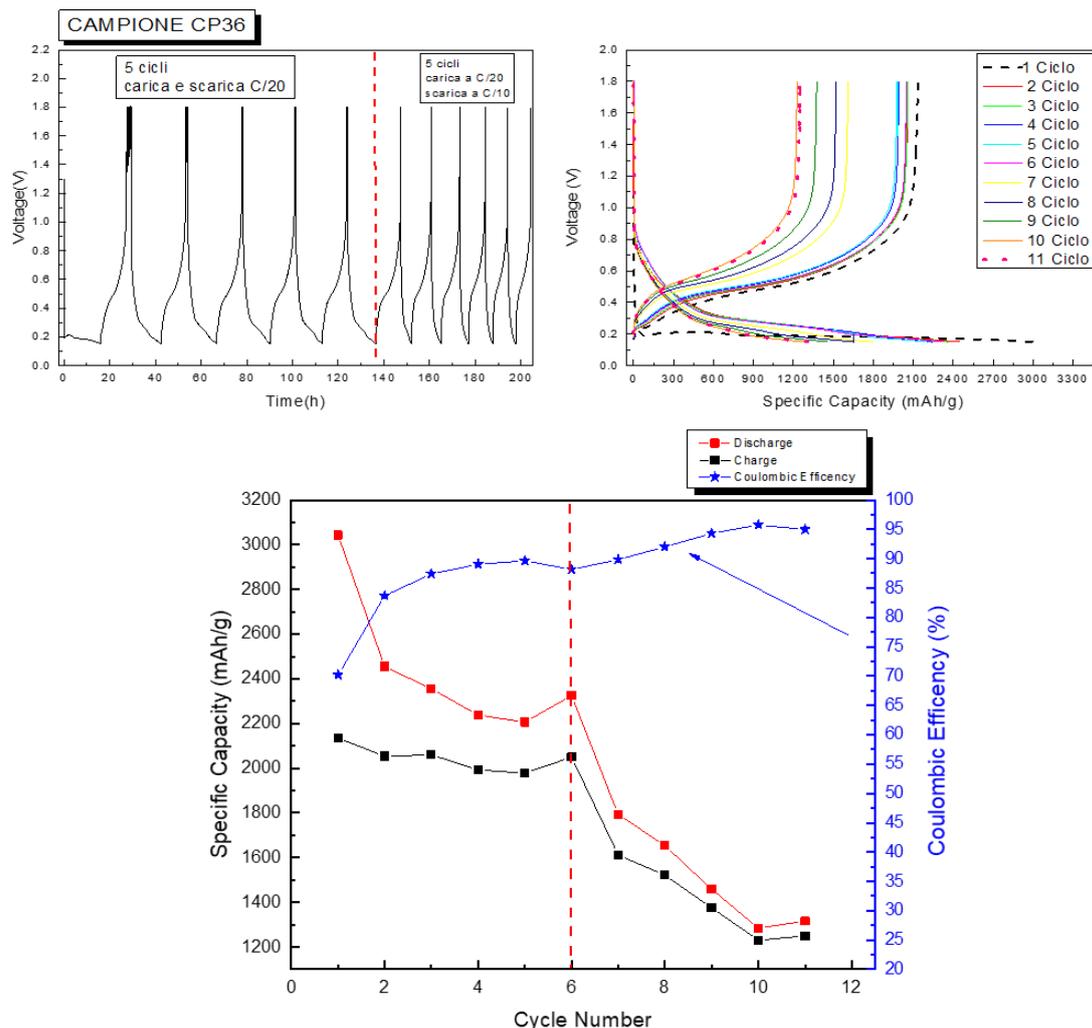


Figura 28. Risultati ottenuti dalle ciclazioni galvanostatiche effettuate sul campione CP36. In A i profili di carica e scarica per diverse velocità di ciclazione in funzione del tempo, in B il dettaglio dei profili di carica e carica in funzione della capacità specifica ed infine in C i valori della capacità di carica e scarica per ogni ciclo.

A fine ciclazione i campioni estratti dalla cella sono stati sottoposti alla procedura di ripulitura descritta nel paragrafo 2.1 di questo rapporto.

L'analisi morfologica, composizionale e strutturale su questi campioni mirava ad analizzare le modifiche apportate dalla ciclazione galvanostatica al fine di capirne il comportamento elettrochimico.

2.3.1 Campione CP27_AC

Il campione identificato con la sigla CP27_AC, mostra (figura 28) una superficie in cui i fili di carbon-paper sono ricoperti dalle fibre di lana di vetro, residui del separatore utilizzato. Nell'ingrandimento di destra della figura 28, in corrispondenza di una zona non completamente ricoperta dalle fibre, si osserva come si è trasformato il carbon-paper ricoperto da nanofili di silicio; sono presenti microporosità che fanno pensare a dei buchi molto piccoli e altri più grandi, derivati dalla formazione di bolle di gas prodotte da reazioni collaterali a quelle elettrochimiche durante la formazione del SEI.

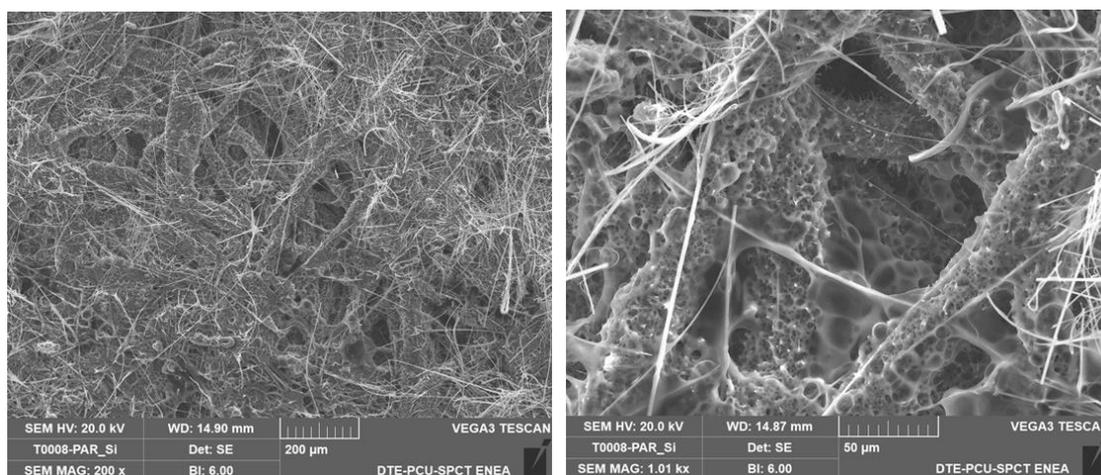


Figura 28. Foto SEM del campione CP27_AC. Da sinistra 200x e 1000x,

Sono facilmente distinguibili i residui di separatore di lana di vetro caratteristici per dimensioni assai differenti da quelle delle fibre di carbon paper e ovviamente da quelle dei nanofili. Le fibre di carbon-paper, substrato della crescita di silicio, sono ora ricoperte da uno strato di SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) che ha inglobato completamente o quasi il silicio. La presenza massiccia di residuo sulla superficie dell'elettrodo impedisce una più puntuale investigazione delle superfici sottostanti. Non essendo stata sufficiente la rimozione preliminare delle fibre e per evitare di danneggiare il materiale attivo con un'azione meccanica troppo energica si è deciso di sottoporre lo stesso campione a lavaggio con il solvente dimetilcarbonato secondo la prima procedura descritta nel paragrafo 2.1. Il lavaggio ha rimosso solo parzialmente le fibre ed ha modificato la struttura del SEI come ben si vede dalla figura 29. La struttura a crateri presente sulle fibre di carbon paper sembra essere stata parzialmente disciolta dal solvente, forse a causa del tempo eccessivo del lavaggio in soluzione probabilmente satura di residui di elettrolita. In alcune aree la superficie dopo il lavaggio appare liscia e quasi vetrosa e assai ricca in spaccature che ha portato ad ipotizzare che fossero causate dall'evaporazione troppo rapida del solvente e non a causa delle espansioni di volume a cui il materiale attivo è sottoposto durante la ciclazione, così come è riportato in letteratura [6].

Di seguito sono riportate le immagini e le misure EDS di tre zone assai differenti del campione come osservate prima e dopo il lavaggio che evidenziano come sia fondamentale la corretta rimozione dei residui di separatore ed eccesso di elettrolita. Verificato che la procedura di lavaggio utilizzata era troppo aggressiva ed inefficace è stata successivamente utilizzata la seconda procedura descritta nel paragrafo 2.1.

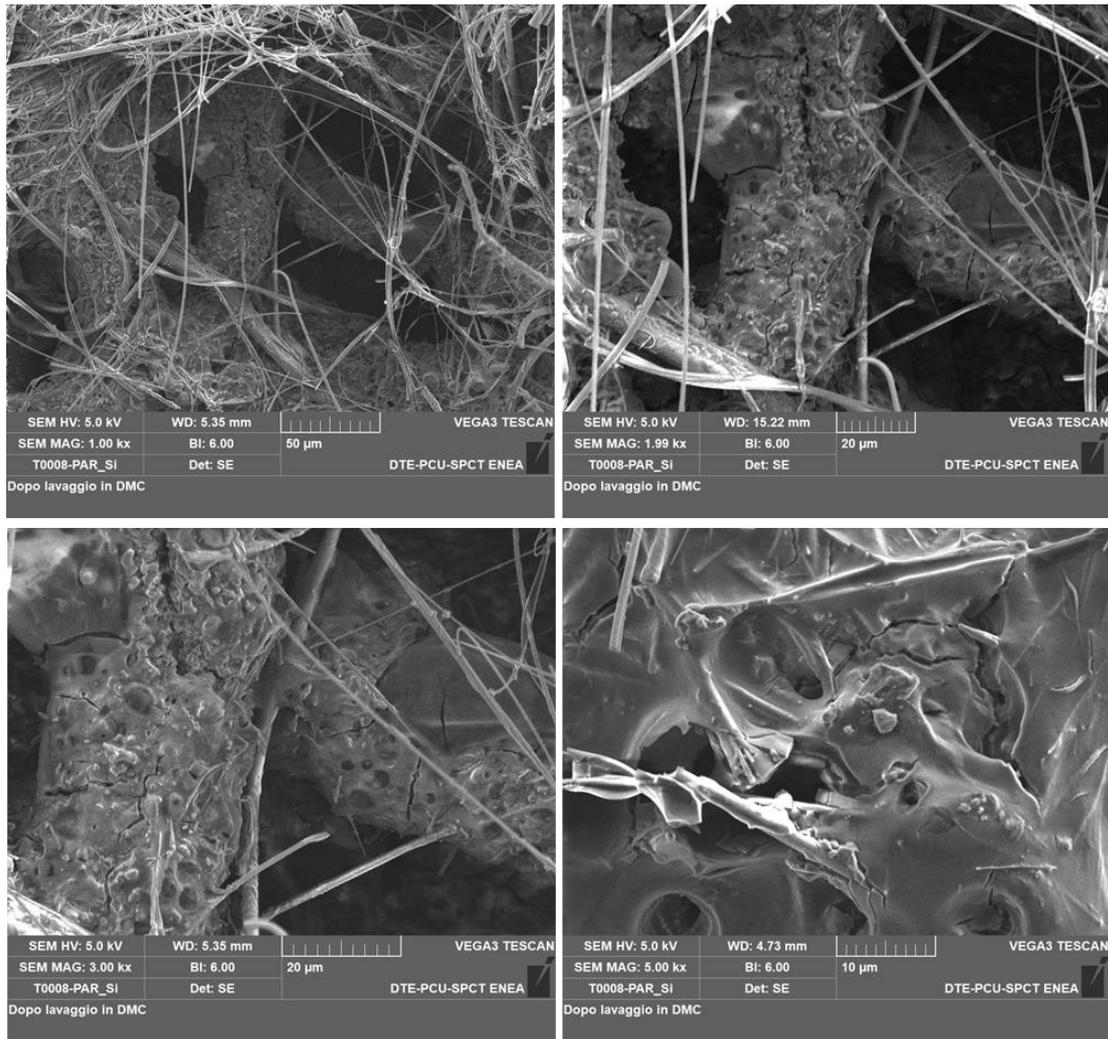


Figura 29. Immagini di CP27_AC dopo lavaggio con DMC. 1000x, 2000x, 3000x, 5000x.

Nella Figura 30 è mostrata a scopo esemplificativo la differenza tra il campione originario ed il campione ciclato. Anche tenuto conto del residuo di separatore la differenza delle superfici è notevole.

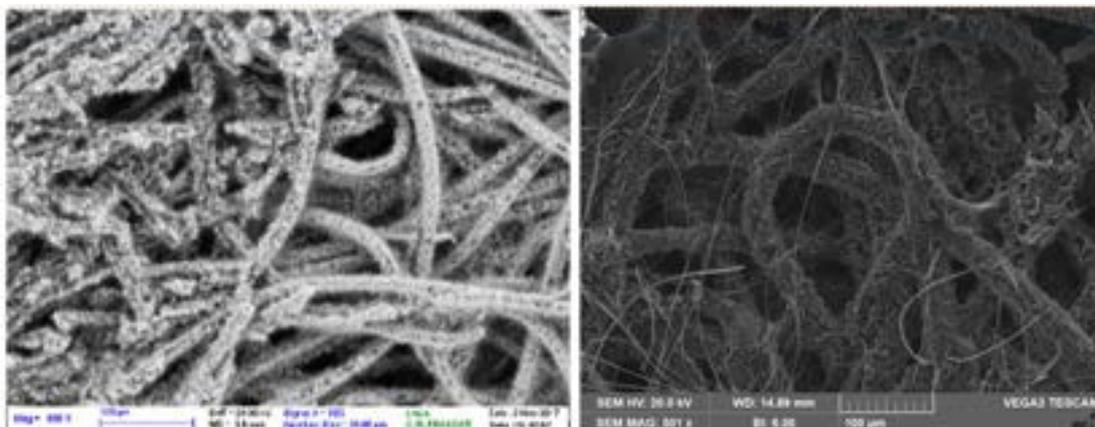


Figura 30. A sinistra la foto SEM del campione CP27 originario mentre a destra abbiamo il CP27_AC.

Per chiarire vediamo ora l'analisi composizionale fatta mediante EDS di tre diverse zone.

Prima area del campione CP27_AC

Questa area (figura 31) riguarda una zona del deposito la cui superficie è molto irregolare in cui sono presenti microporosità (figura 28 destra).

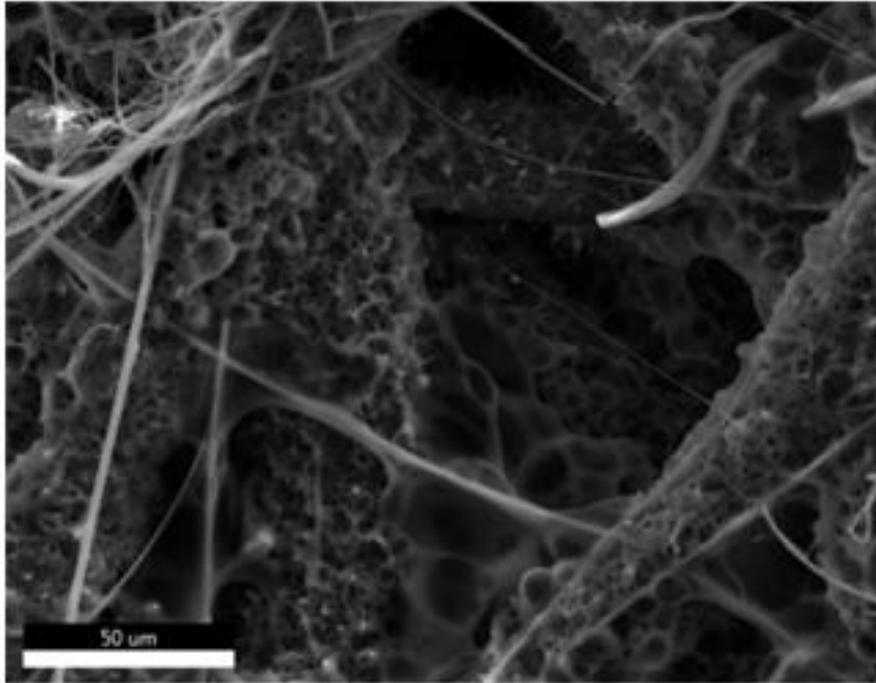


Figura 31. Mappatura EDS di un particolare del campione CP27_AC.

Nella figura 32 abbiamo le mappature dei singoli elementi. L'analisi composizionale mostra una distribuzione omogenea di ossigeno, fluoro e fosforo, che fanno parte del SEI il che significa che il film ricopre come una patina il campione. Per quanto riguarda il silicio lo troviamo oltre che sui residui dei filamenti di lana di vetro anche in corrispondenza delle fibre di carbon paper. Possiamo dire che il silicio è completamente inglobato nel SEI così come ci si aspettava e che probabilmente ha mantenuto la morfologia filiforme così come è stato evidenziato dalla mappatura del silicio della figura 32. Il film di SEI ha due diversi aspetti uno più compatto che rappresenta le zone in cui il SEI ha completamente ricoperto i nanofili con uno strato spesso e compatto ed un altro più sottile che copre come una pellicola protettiva i nanofili che non sono distinguibili singolarmente ma appaiono come zone ricchissime di silicio alla fluorescenza a raggi X. Lo strato di SEI è composto di elementi leggeri (il residuo di elettrolita) viene facilmente attraversato, quando non depositato in strato spesso, dai raggi X come chiaramente mostrato nelle mappe EDS. Nelle zone dove è presente il SEI, zone ricche di carbonio, ossigeno, fluoro e fosforo, vediamo una presenza di silicio che indica come i nanofili vi siano rimasti inglobati; le fibre del separatore sono riconoscibili per la loro composizione ricca in silicio e ossigeno e sodio (vedi dati aggiuntivi presenti in Allegato II)

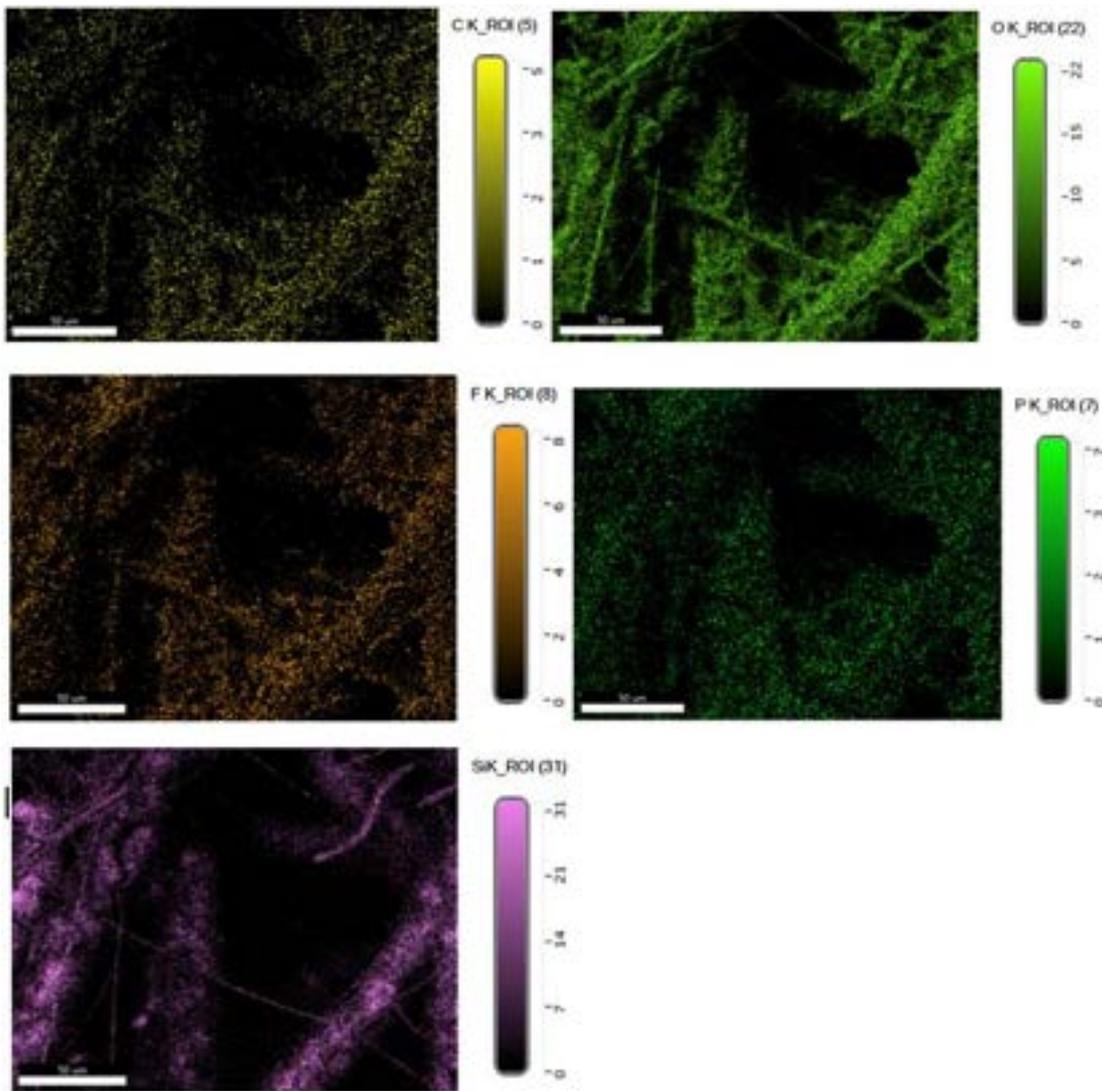


Figura 32. Mappature EDS relative agli atomi C, O, F, P, Si, di un particolare del campione CP27_AC riportato nella Figura 31.

Seconda area del campione CP27_AC

In figura 33 è mostrata un'ampia area del campione CP27_AC dopo lavaggio con solvente; superficialmente sono presenti diversi fili di lana di vetro che non sono stati rimossi durante il lavaggio nello strato sottostante si nota un film, piuttosto compatto attraversato da numerose fratture.

In figura 34 la mappatura di un particolare del campione CP27_AC, nella 35, per la stessa immagine, le mappature dei singoli elementi. L'analisi composizionale vede una distribuzione omogenea di ossigeno, fluoro e fosforo, che compongono il SEI. I filamenti sono residui della lana di vetro che costituisce il separatore di silicato usato nella cella (SiO_2 , con vari ossidi dei metalli Na, Al, K, Ca e Be). Nell'analisi EDS compaiono solo i filamenti del separatore e questo fa supporre che lo strato di SEI, in questo caso, abbia uno spessore tale da non permettere di vedere, mediante la radiazione X, i fili di silicio sottostanti che sono stati inglobati.

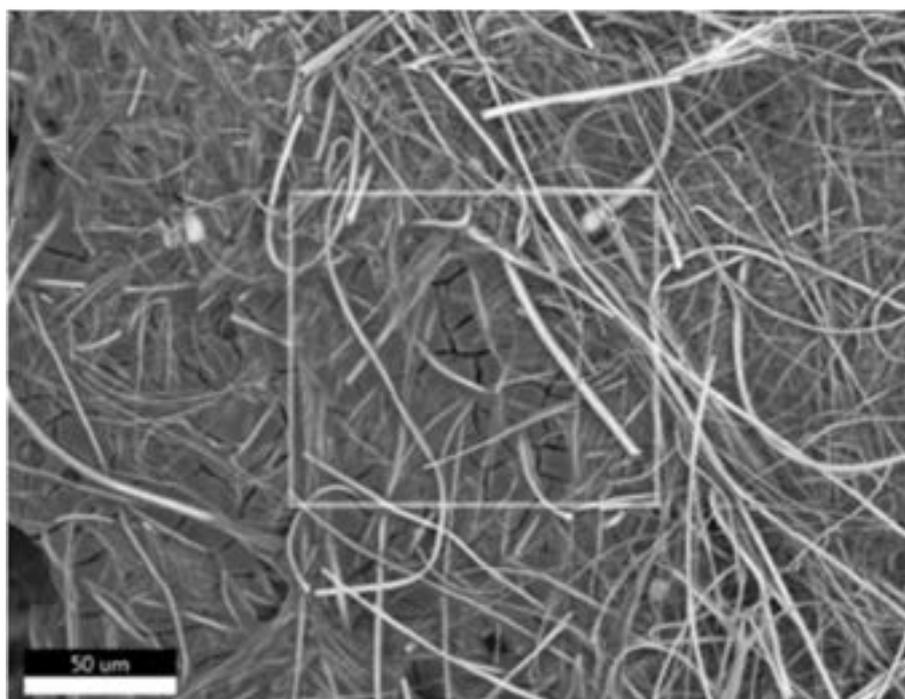


Figura 33. Foto SEM di un particolare del campione CP27_AC.



Figura 34. Mappatura EDS di un particolare del campione CP27_AC.

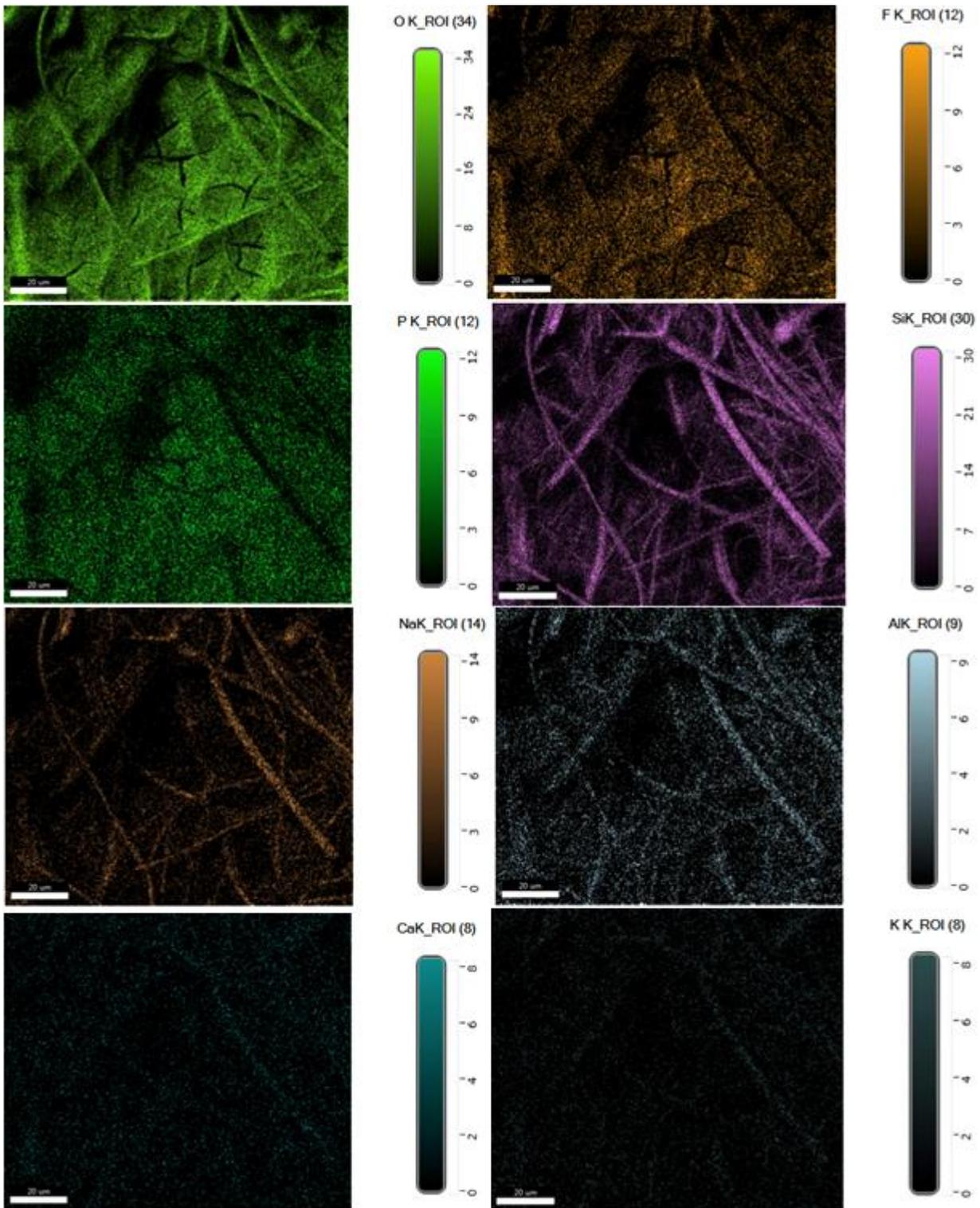


Figura 35. Mappature EDS relative agli atomi O, F, P, Si, Na, Al, Ca e K di un particolare del campione CP27_AC riportato nella Figura 33.

Terza area del campione CP27_AC

In figura 36 è mostrata un'ampia area del campione CP27_AC, dopo lavaggio con il solvente, in una zona in cui il SEI è molto spesso e compatto e le sue fratture sono molto evidenti.

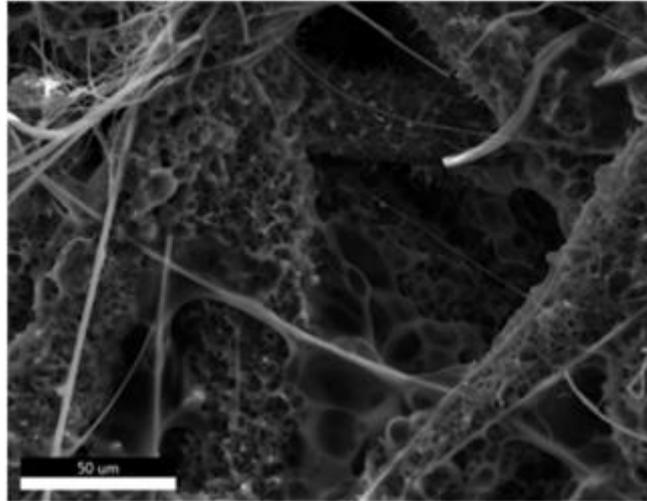


Figura 36. Foto SEM di un particolare del campione CP27_AC.

Dall'analisi EDS mostrata in figura 37 si ha la conferma che tale strato, dall'aspetto liscio e vetroso, è composto dagli elementi costituenti l'elettrolita (C, O, F, P) che copre completamente il substrato in modo uniforme e compatto, nascondendo la struttura fibrosa del carbon paper visibile in altre aree dove lo strato di SEI è limitato ad una pellicola superficiale. Probabilmente la presenza di crepe così ampia e profonde è proprio dovuta al processo di asciugatura del solvente in corrispondenza di uno strato molto spesso di SEI. Sempre in figura 37 è interessante notare come il silicio è visibile solo nella zona in alto a sinistra in corrispondenza delle fibre superficiali di separatore di lana di vetro, riconoscibili per le loro dimensioni. Questo ci permette di confermare l'ipotesi che lo strato di SEI abbia uno spessore tale da non permettere alla radiazione X di penetrare abbastanza da poter vedere il silicio dei fili cresciuti molto in profondità. Per rendere possibile l'osservazione dei campioni in condizioni ideali, senza la presenza delle fibre di lana di vetro che interferiscono sia per essere anch'esse composte da silicio sia per le procedure di lavaggio necessarie per eliminarle, è stato suggerito al gruppo di caratterizzazione elettrochimica di utilizzare un separatore di tipo polimerico, che ha minori interazioni con elettrodo e elettrolita, e può essere rimosso senza lasciare residui e senza recare danno allo strato di SEI. In questo modo vi è inoltre la certezza che il silicio misurato con analisi EDS sia attribuibile unicamente alle crescite originarie sul substrato.

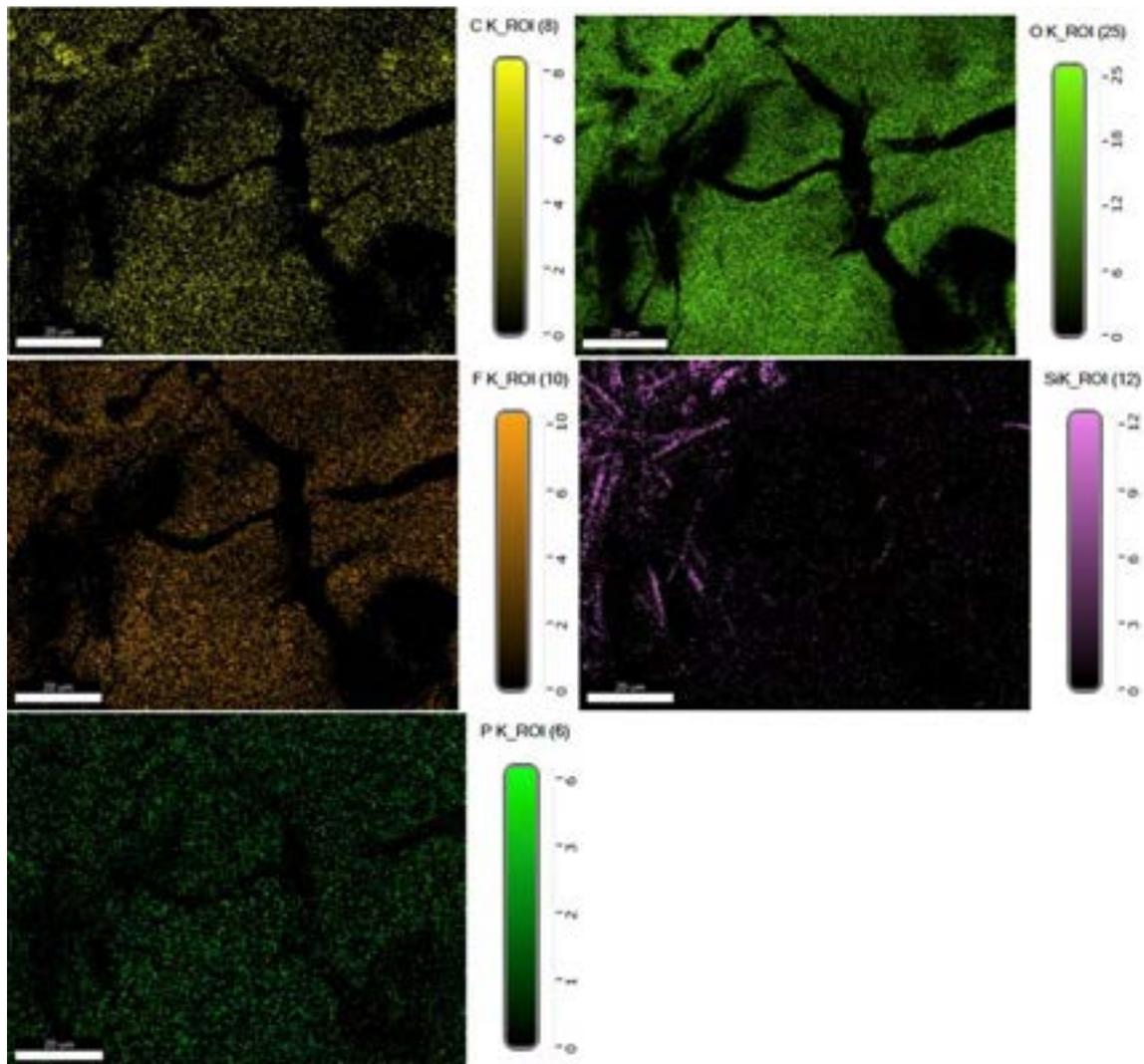


Figura 37. Mappature EDS relativa a C, O, F, Si e P di un particolare del campione CP27_AC riportato nella figura 36.

2.3.2 Campione CP30_AC

In figura 38 si osservano le differenze tra il campione CP30 originario e il CP30_AC.

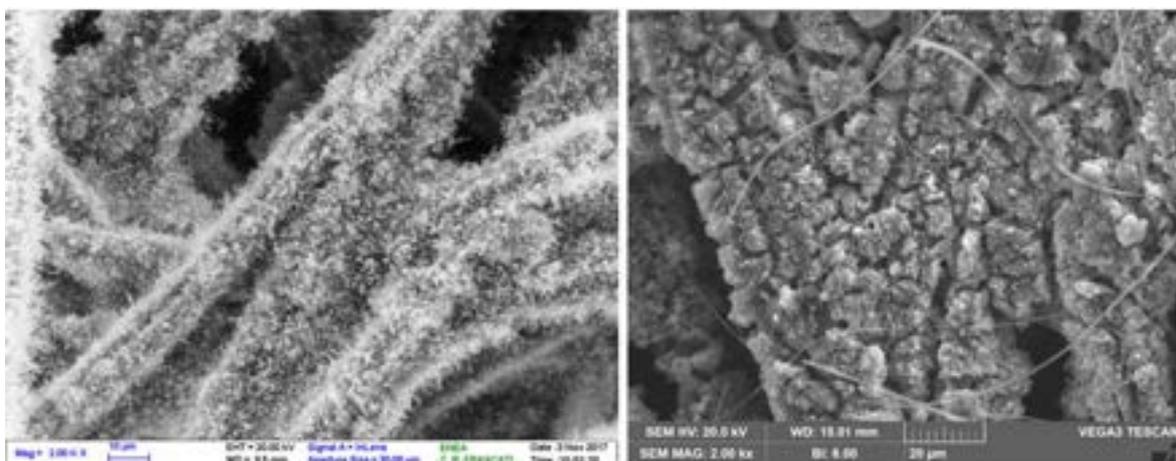


Figura 38. A sinistra la foto SEM del campione CP30 originario mentre a destra CP30_AC.

Il film di SEI è molto irregolare, non compatto e presenta numerosissime spaccature. In questo campione, rispetto al precedente sono meno evidenti gli effetti dovuti all'asciugatura dell'elettrodo dopo il lavaggio. Questo campione, sottoposto a più risciacqui in dimetilcarbonato, mostra la migliore efficacia di questa procedura di lavaggio, come si nota dall'esiguo numero di fili di lana di vetro che sono rimasti in superficie. Gli ingrandimenti successivi mostrano che vi sono agglomerati, prodotti dalla spaccatura del SEI conseguenti alla sua espansione durante i processi di ciclazione, separati l'uno dall'altro e che lasciano intravedere il substrato al di sotto.

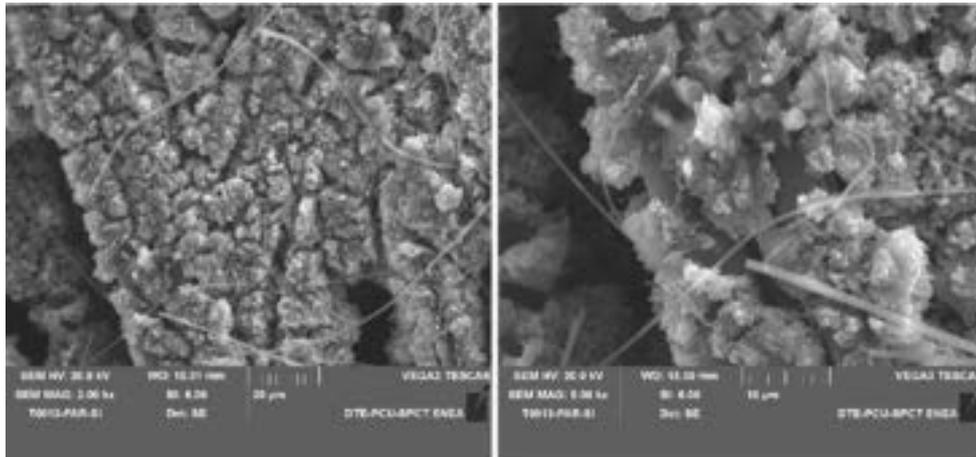


Figura 39. Due ingrandimenti del campione CP30_AC a sinistra 2000x, a destra 5000x.

Nella figura 40 si può vedere sullo sfondo una fibra di carbon paper in corrispondenza di una spaccatura del SEI. In alto a destra in maniera più evidente due fibre di separatore di lana di vetro. L'immagine presa a bassa energia (5kV) permette di distinguere il sottile strato di SEI che avvolge i nanofili la cui struttura non sembra essere alterata ma semplicemente inglobata.

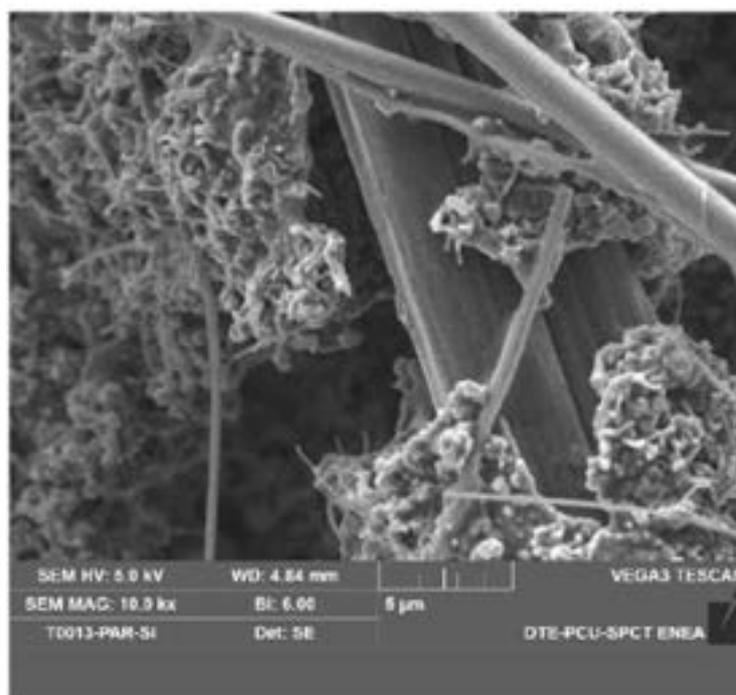


Figura 40. Immagine a bassa energia, 5kV, del campione CP30_AC a 10000x.

L'analisi EDS in figura 42 conferma questa descrizione. La fibra di carbon paper risulta perfettamente "pulita" segno che lo strato solido di elettrolita si è staccato da quella superficie, la presenza di sodio assieme alle dimensioni dei diametri permette di distinguere il separatore e possiamo distinguere l'ampia ricopertura in silicio che segue la conformazione del substrato ricoperta da uno strato sottile di elettrolita solido riconoscibile dalla presenza diffusa degli elementi che lo costituiscono. In conclusione si può affermare, dall'analisi chimico-fisica di questo campione, che il film superficiale è molto sottile ed avvolge strettamente come una guaina i fili di silicio per la maggior parte presumibilmente integri ma da esso deformati ed inglobati.

Nell'Allegato III viene mostrata un'altra analisi EDS di un'altra area dello stesso campione.

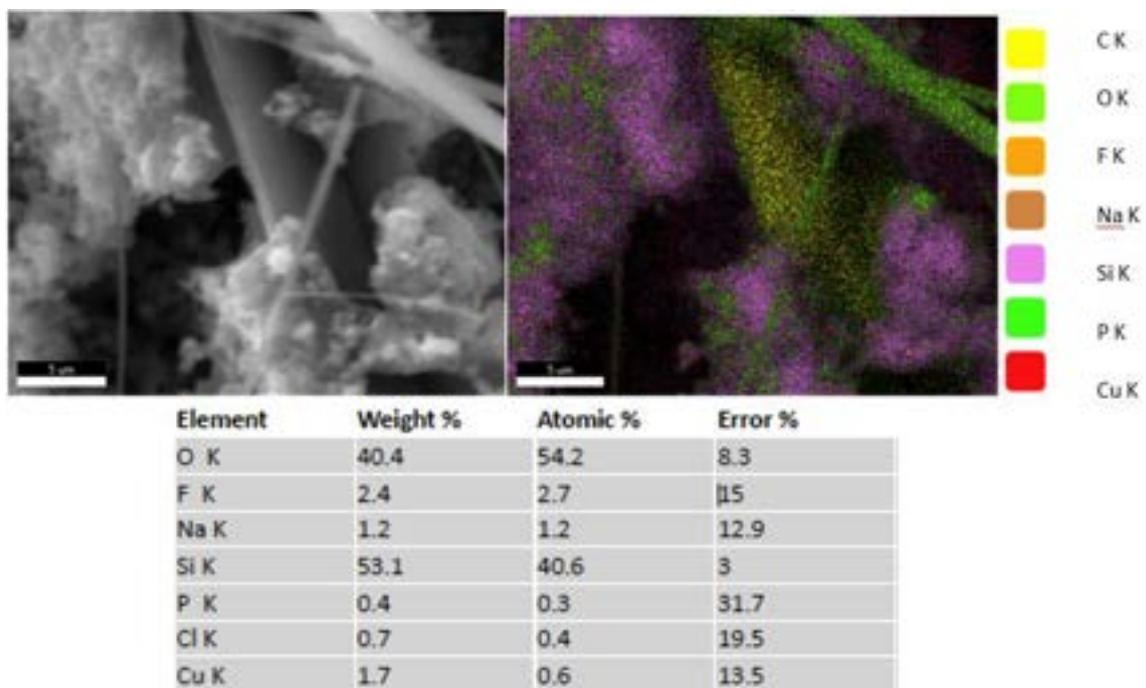


Figura 41. Mappatura EDS del campione CP30_AC e sua analisi elementare.

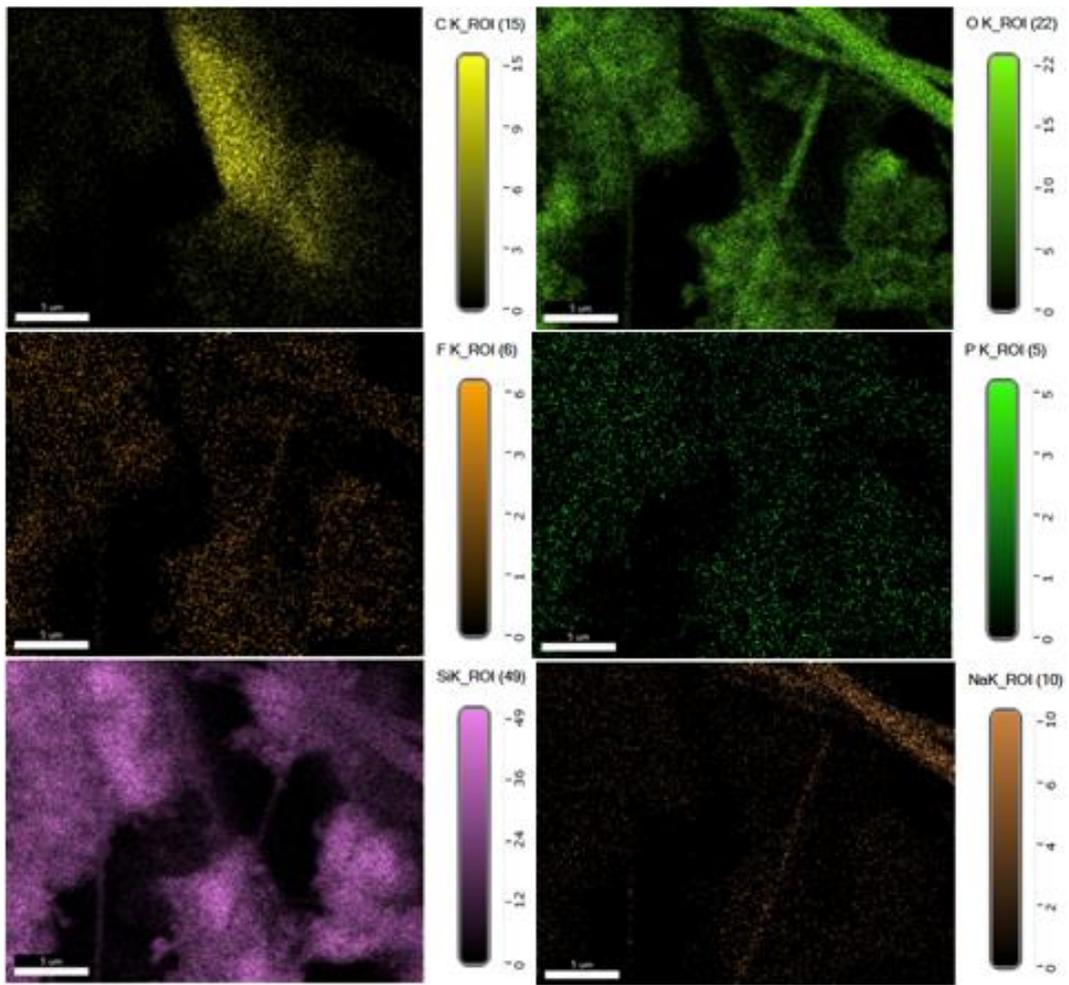


Figura 42. Mappature EDS relative agli atomi C, O, F, P, Si e Na (Cu omissa in quanto non significativo) del campione CP30_AC riportato nella figura 40.

2.3.3 Campione CP36_AC

Il campione CP36 originario e il CP36_AC. Si osserva che dopo la ciclazione i fili di silicio sono rimasti ricoperti da uno strato molto sottile di SEI tale che alcuni di essi fuoriescono per quasi tutta la loro lunghezza (figura 43).

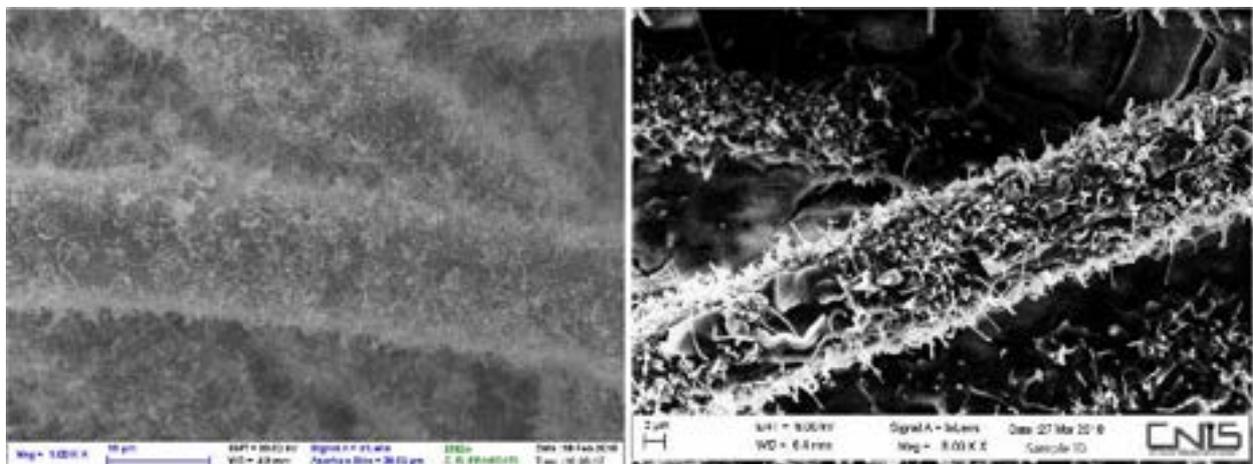


Figura 43. A sinistra CP36 originario, a destra CP36_AC.

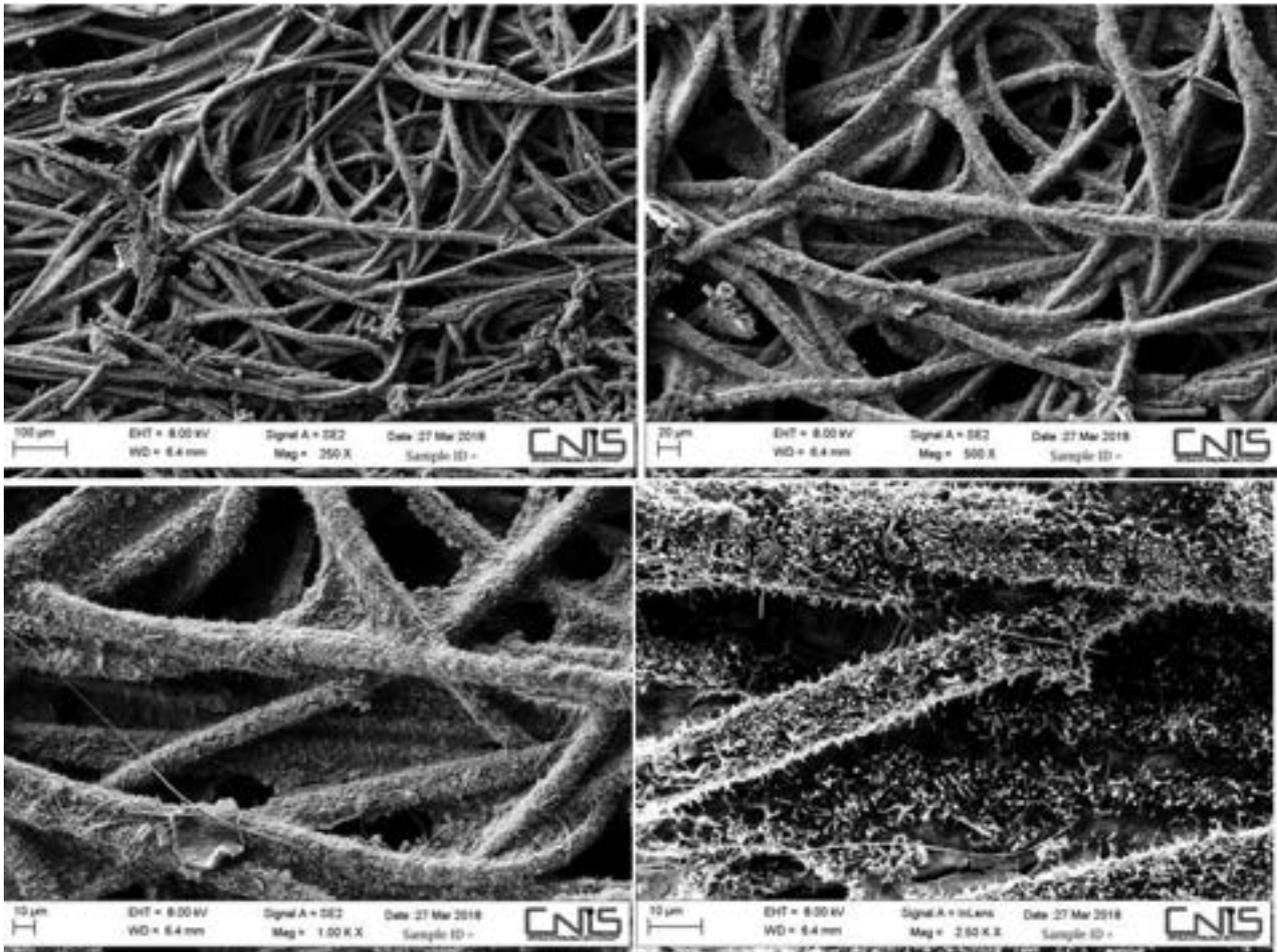


Figura 44. Quattro ingrandimenti del campione CP36_AC. 250x, 500x, 1000x e 2500x.

Nella figura 44 sono mostrate delle foto SEM a vari ingrandimenti dalle quali si ha una visione di insieme del campione dopo la ciclazione e dei dettagli descritti in precedenza. Dalle immagini a basso ingrandimento si può chiaramente distinguere il substrato, con la sua caratteristica forma a fibre intrecciate, e l'assenza dello strato spesso e vetroso osservato in altri campioni. Tali osservazioni morfologiche andranno in seguito confrontate con i dati elettrochimici per verificare se questo aspetto così "pulito" e differente rispetto agli altri campioni sia dovuto alla formazione di un SEI avvenuta in condizioni ideali. E' infatti possibile osservare come i fili in questo campione non siano completamente inglobati nel SEI ma rimangano più simili al loro stato originario (figura 45) segno che il SEI che si è formato è di uno spessore tale da agire da protettore nel processo di intercalazione del litio senza subire quelle diffuse spaccature osservate precedentemente. Lo strato è talmente sottile che anche nell'analisi post-mortem si riescono a distinguere le due morfologie del silicio: quella filiforme e quella globulare.

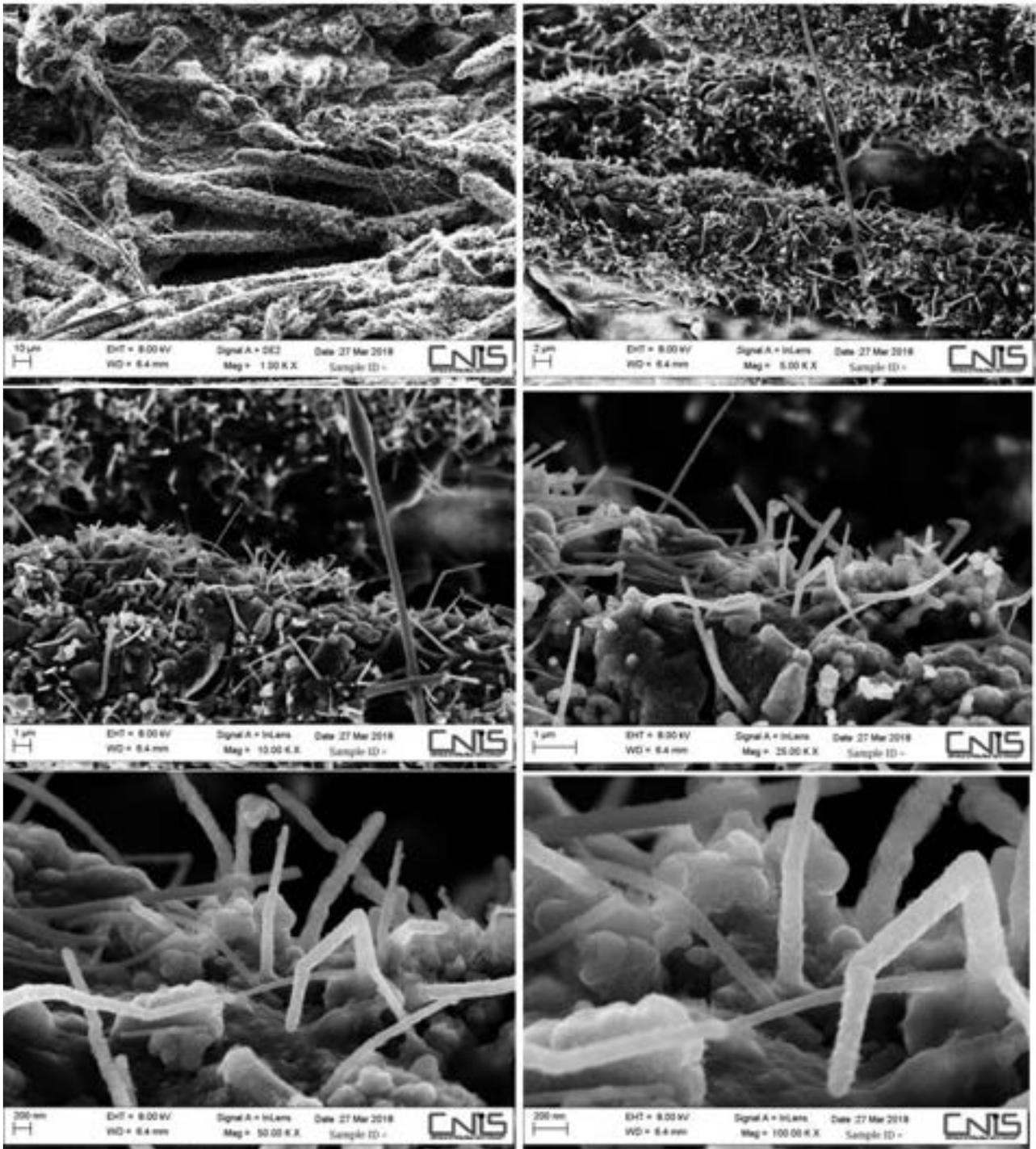


Figura 45. Sei ingrandimenti del campione CP36_AC. 1000x, 5000x, 10000x, 25000x, 50000x e 100000x.

2.3.4 Campione CP37_AC

La differenza che immediatamente si nota tra il campione CP37 originario e il CP37_AC, è che la struttura lanosa dei fili di silicio che ricopriva il carbon-paper è stata completamente ricoperta da un film (SEI) come si era già osservato nel CP30 e qui ancora più evidente (figura 46).

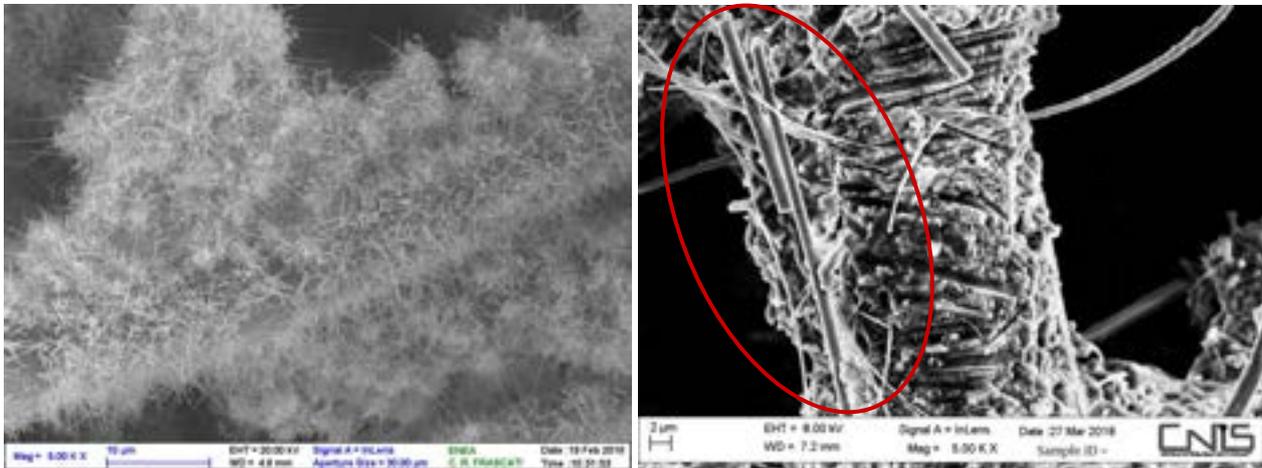


Figura 46. A sinistra la foto SEM del campione CP37 originario mentre a destra CP37_AC.

I solchi che si notano sulla superficie del campione sono le impronte delle fibre di lana di vetro del separatore asportate durante il lavaggio; altre sono osservabili nell'immagine ancora intrappolate sulla superficie del substrato (riquadro in rosso)

Il SEI ha ricoperto completamente tutto il silicio avvolgendo i filamenti di carbon-paper con un film molto irregolare e granuloso. In questo caso non è possibile distinguere i nanofili di silicio che si presume siano rimasti inglobati completamente in uno spessore consistente di elettrolita come viene confermato dalle successive analisi EDS (figura 48).

Da queste considerazioni e dalle osservazioni fatte sul campione CP36 possiamo ipotizzare che questo campione non abbia avuto delle prestazioni elettrochimiche ottimali.

Anche questi dati morfologici andranno incrociati con i risultati dei test elettrochimici per confermare le ipotesi fin qui assunte e confermare la correlazione tra la natura del SEI e le prestazioni elettrochimiche del campione in cella

Nella figura 47 sono mostrati ingrandimenti sempre maggiori di una fibra di substrato sulla quale non è possibile distinguere tracce di nanofili ma solamente formazioni agglomerate di SEI.

In figura 48 è mostrata la mappatura elementare di un'area del campione che conferma le osservazioni morfologiche.

La presenza di ossigeno, fluoro, carbonio e fosforo indica che il materiale è ricoperto di uno strato di film passivante (SEI). La traccia bianca che attraversa tutta l'area sottoposta ad analisi EDS è una fibra della lana di vetro, infatti in sua corrispondenza abbiamo la presenza di Na che come più volte ricordato è costituente della lana di vetro (silicato di sodio). La mappatura rivela anche il rame che è stato usato per far crescere i nanofili.

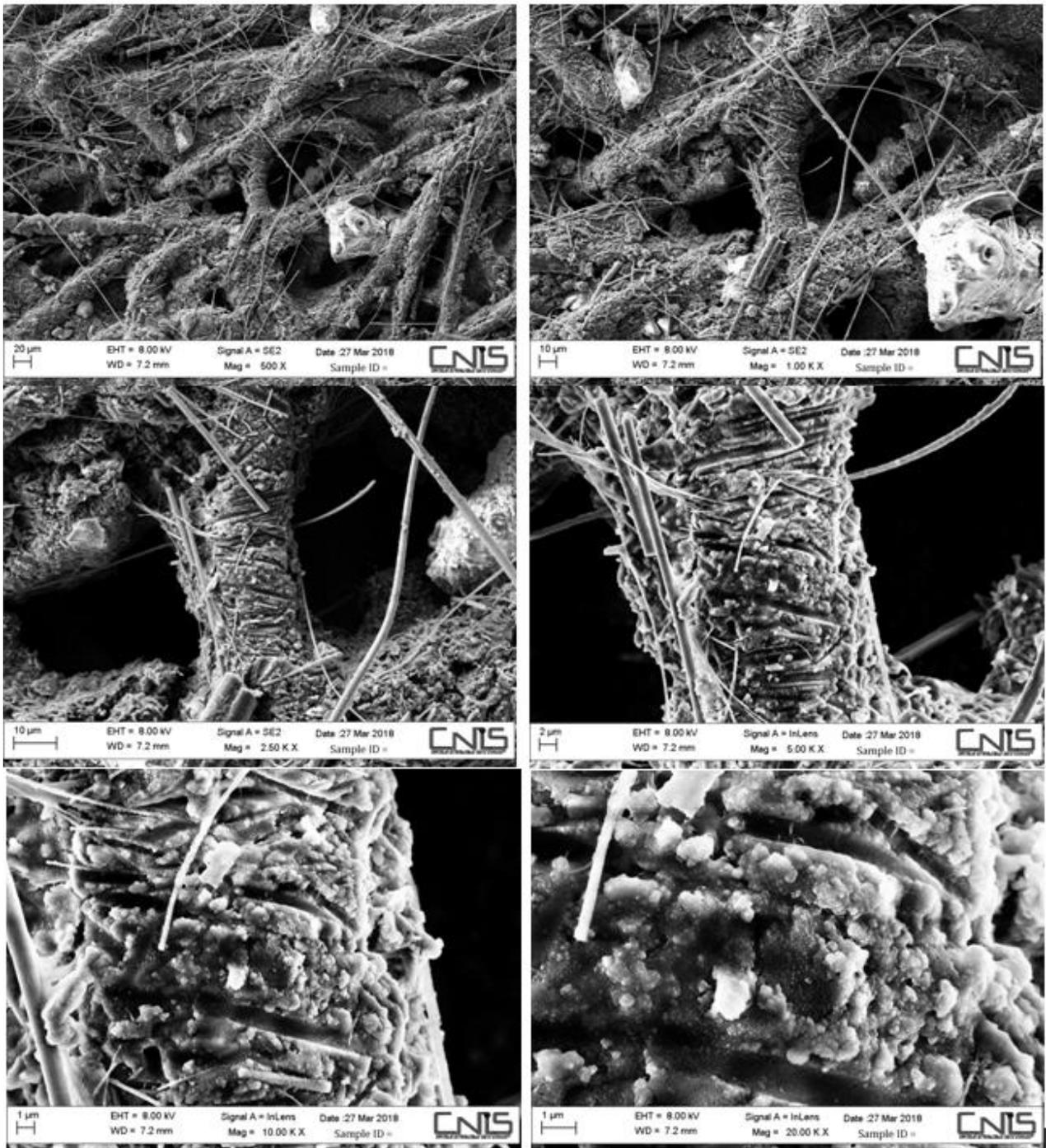


Fig.47. Sei ingrandimenti del campione CP37_AC. 500x, 1000x, 2500x, 5000x, 10000x, 20000x.

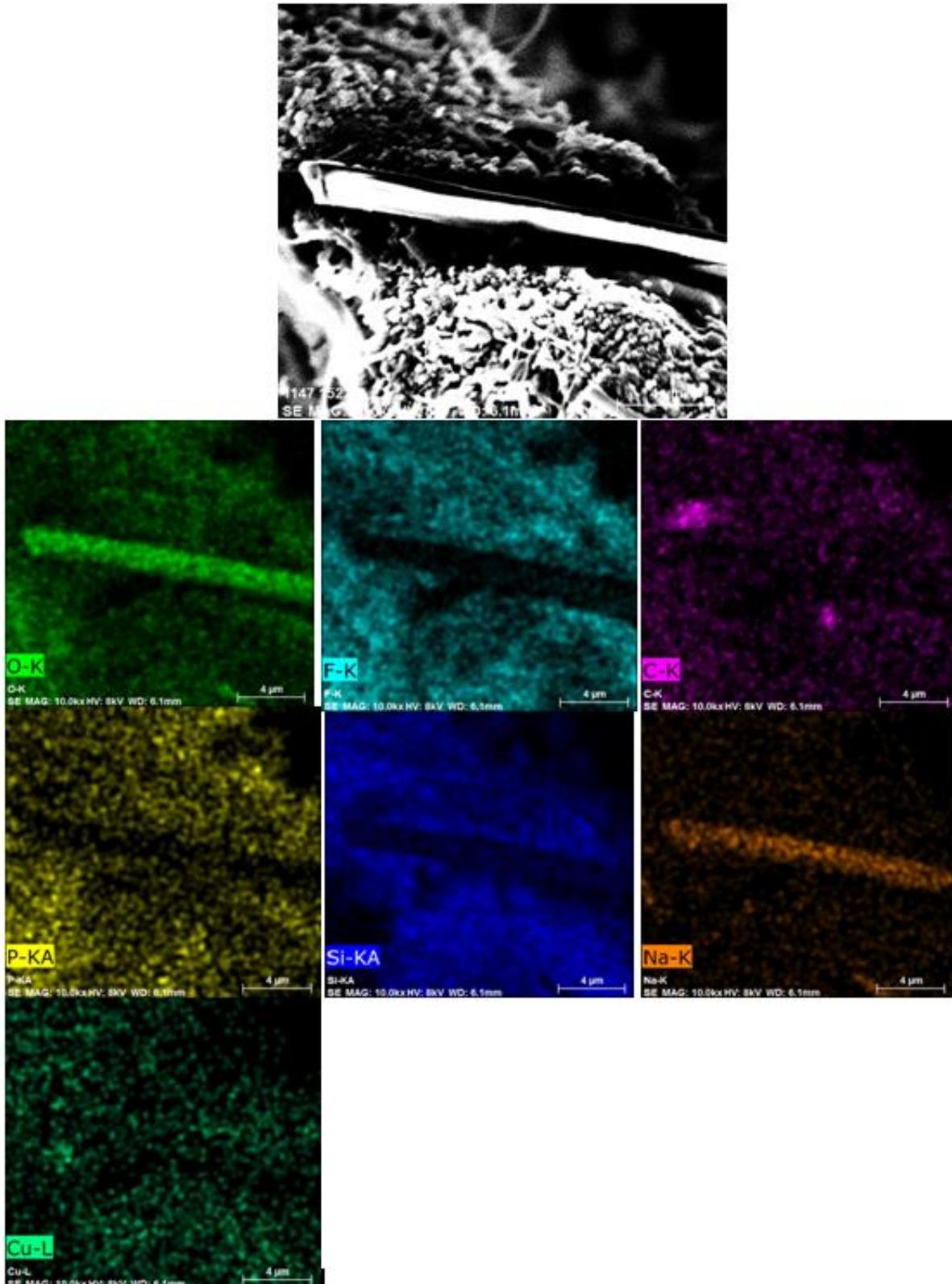


Figura 48. Analisi EDS di un'area del campione CP37_AC.

2.3.5 Campione CP39_AC

Il campione CP39_AC assomiglia molto al campione CP30_AC, la morfologia superficiale è molto irregolare; c'è una rugosità superficiale come una struttura ad isole dovuta alla frammentazione del SEI che ha inglobato i nanofili di silicio. Se lo confrontiamo con il campione originario si nota che i nanofili di silicio sono coperti dal SEI ma nel dettaglio appaiono appiattiti e ripiegati su se stessi come ben evidenziato negli ingrandimenti di figura 50 in cui è ben visibile lo spesso strato di silicio/elettrolita solido distaccato dalla fibra di carbonio.

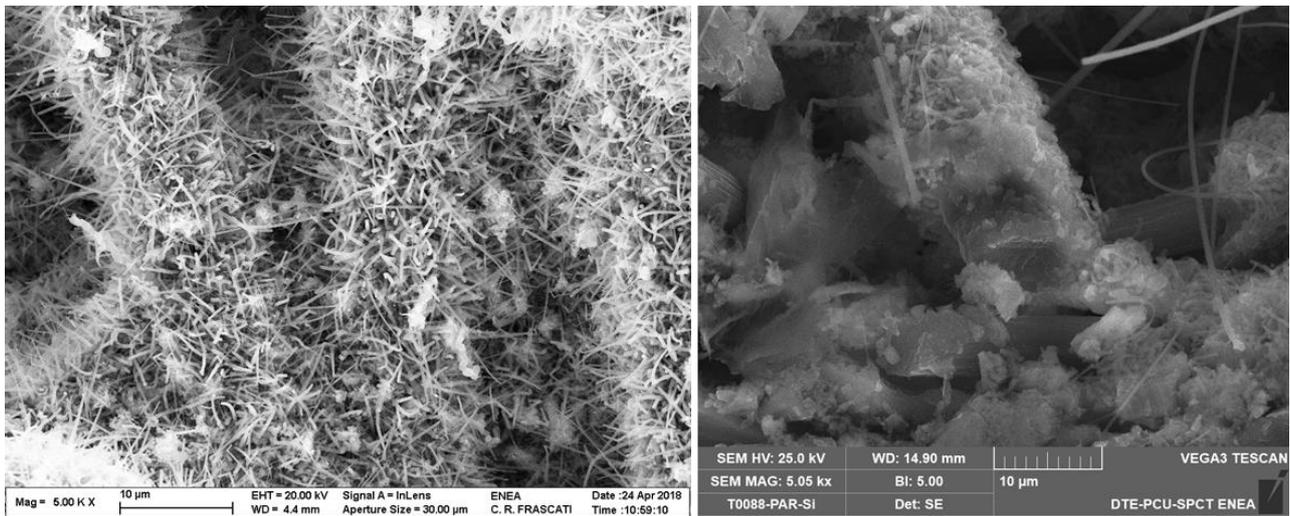
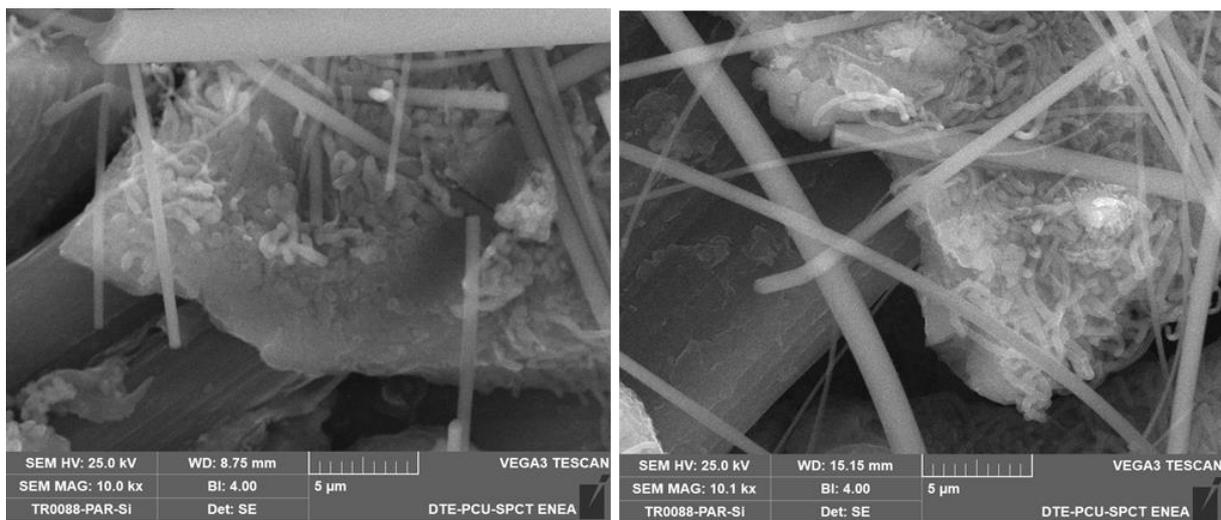


Figura 49. A sinistra la foto SEM del campione CP39 originario mentre a destra CP39_AC.

Nelle stesse immagini possiamo osservare come questo campione non sia stato ben pulito e come vi sia un elevato numero di fibre del separatore. Queste foto mostrano che non c'è SEI superficiale che va a coprire il silicio, ma si è formato tra i fili bloccandoli. Come mostrano le prime due foto, in alcuni punti il silicio si è staccato dal carbon-paper ma è evidente che i nanofili sono rimasti tali, aggrovigliati e schiacciati trattenuti dal SEI. Le dimensioni dei nanofili sono tipiche e vanno dai 150 ai 450 nm. I fili grossi che si notano in tutte e tre le foto appartengono al separatore.



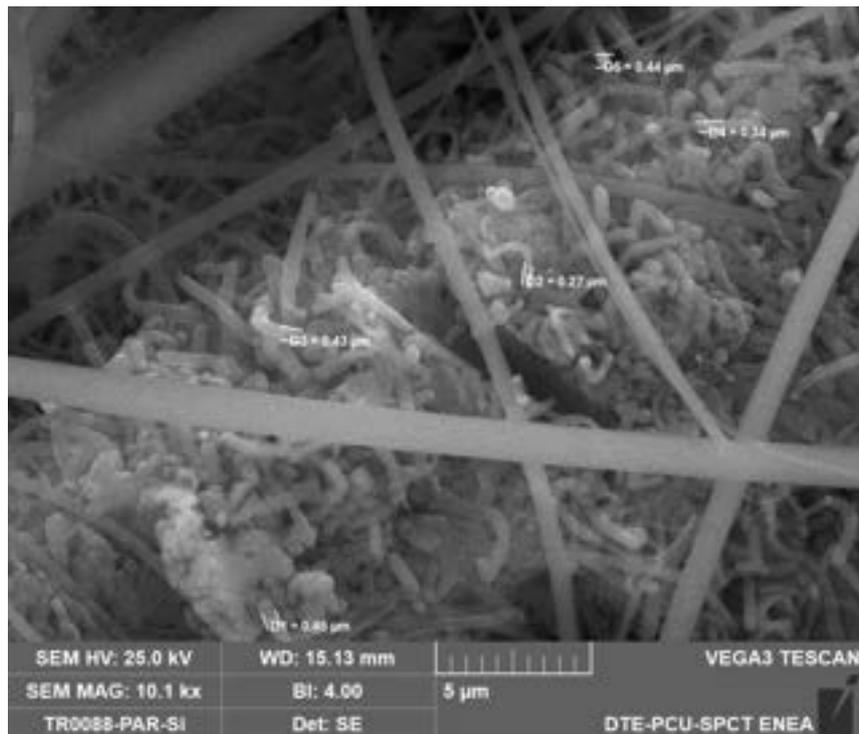


Figura 50. Tre diverse immagine SEM del campione CP39_AC, tutte a 10000x

In figura 51 la mappatura di un area del campione CP39_AC che conferma le considerazioni fin qui fatte sulla morfologia .

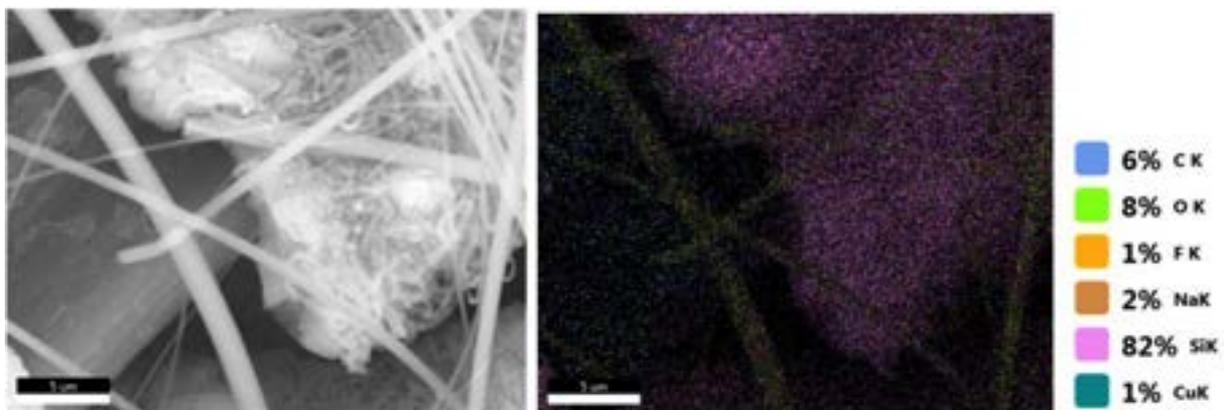


Figura 51. Mappatura EDS di un particolare del campione CP39_AC.

In figura 52 le mappature dei singoli elementi; l'analisi composizionale vede una distribuzione omogenea di ossigeno, fluoro e fosforo, che fanno parte del SEI, il carbonio in corrispondenza del carbon-paper. Per il resto è silicio e l'EDS nelle immagini è presente anche il rame, utilizzato per la crescita, ma non presente in concentrazione significativa. E' stato verificato con altre misure quantitative localizzate su aree specifiche che il rame è presente sulla parte interna delle crescite di silicio, quella a contatto con la fibra di carbonio (dati non mostrati).

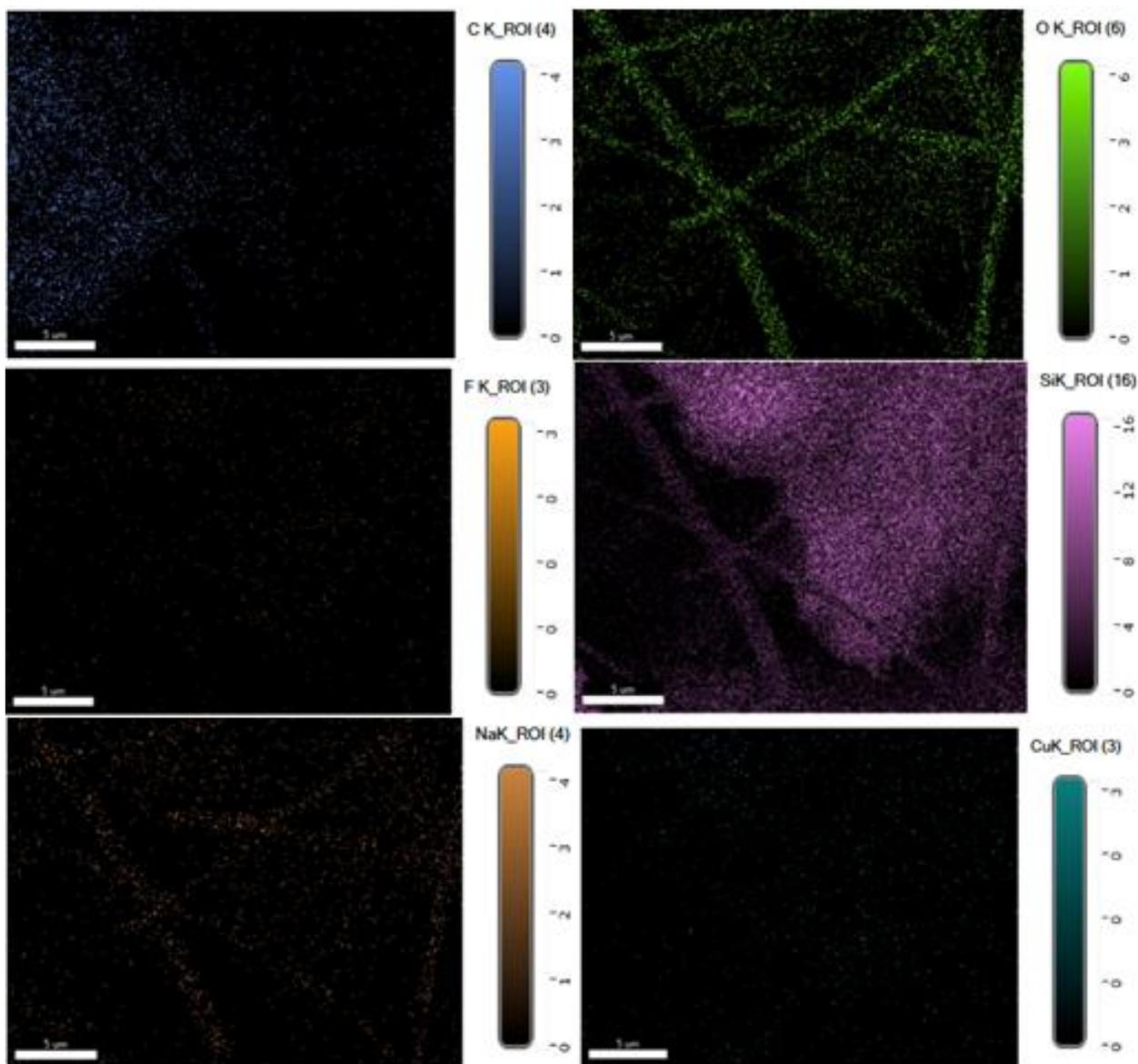


Figura 52. Mappature EDS relative agli atomi C, O, F, Si, Na e Cu di un particolare del campione CP39_AC.

Si veda inoltre l'Allegato IV.

2.3.6 CP40_AC

Il campione 40 ha una storia differente dagli altri; è stato testato in una cella particolare dotata di una finestra di berillio che permette di eseguire i raggi X durante la ciclazione. Alla fine di queste misure è stato assemblato nuovamente in una coin cell per una ciclazione galvanostatica tradizionale che non ha prodotto alcun risultato.

Il campione ha quindi subito degli stress meccanici addizionali rispetto ai suoi omologhi ed anche la storia dei test elettrochimici a cui è stato sottoposto è diversa rispetto a tutti gli altri campioni.

La morfologia del campione non è variata in modo significativo dopo la "ciclazione" ma, considerando che questa non è avvenuta, un risultato del genere era atteso (figura 53). Si osservano delle fratture nel silicio depositato ma non possiamo attribuirle in modo inequivocabile alla ciclazione piuttosto che alle sollecitazioni meccaniche di assemblaggio, disassemblaggi, rimozione del separatore e asciugatura dell'elettrolita. Non siamo neanche in grado di asserire con certezza che si sia formato del SEI.

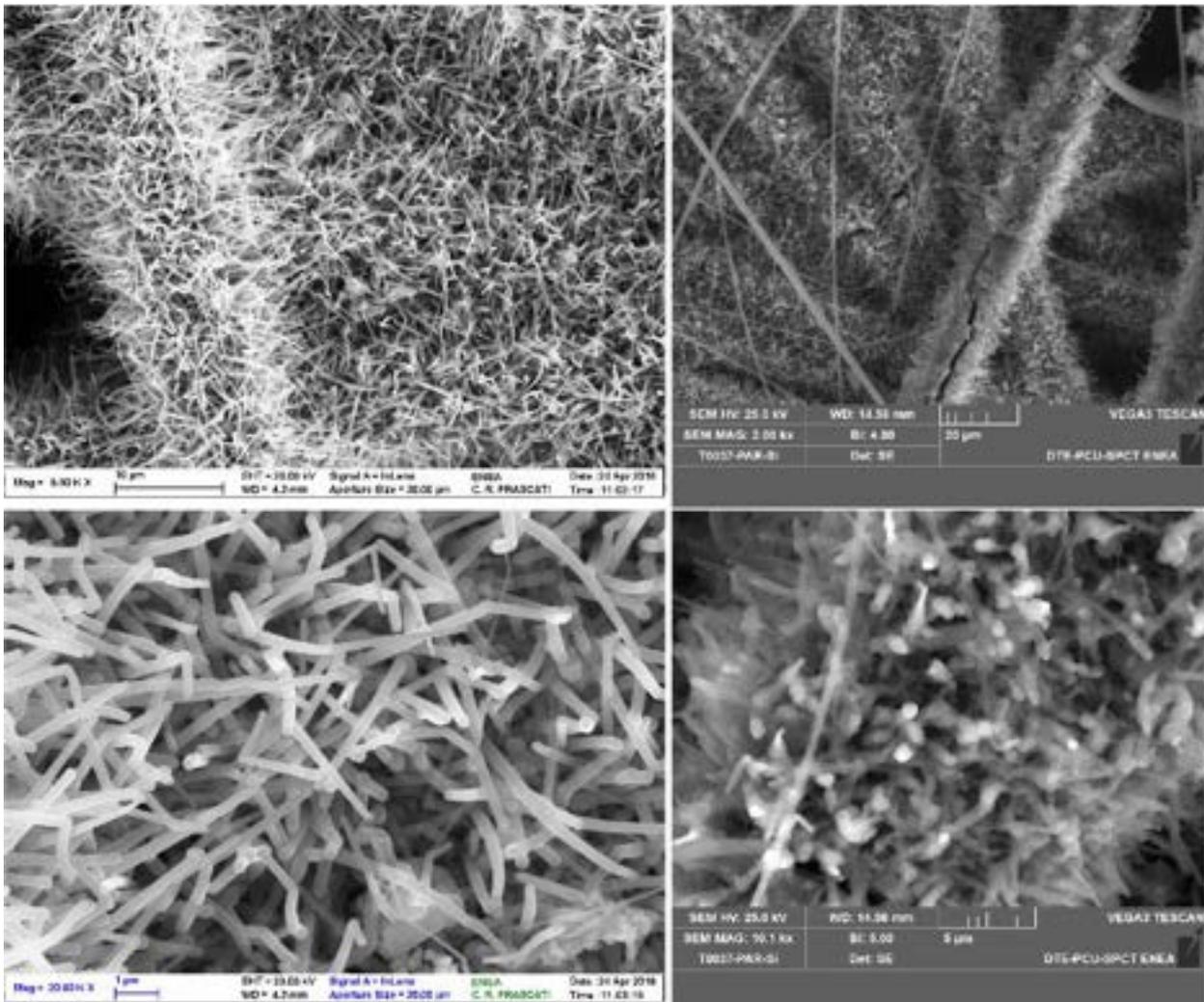


Figura 53. A sinistra le foto SEM del campione CP40 originario mentre a destra mostriamo due foto del campione CP40_AC.

In figura 54 differenti immagini del campione, in superficie ed in sezione, che mostrano aree particolarmente danneggiate della copertura di silicio. L’osservazione della “guaina” di silicio che appare staccata dalla fibra di carbon paper e ne riporta all’interno anche le striature (figura 54 c), ha spinto ad investigare maggiormente ed in dettaglio lo strato di silicio. In queste immagini infatti, ed in modo più dettagliato in quelle effettuate su una sezione del campione (figura 54 d), si è potuto verificare come la fibra di carbon paper, la parte scura al centro, che appare come un foro, vista in sezione sia completamente rivestita dal deposito di silicio, come un cavo elettrico è avvolto dalla sua guaina isolante. Al di sopra di questo strato compatto di circa 2 μm , nella parte più esterna si vedono irradiarsi i nanofili che hanno i tipici spessori compresi tra 250 e 350 nm.

L’analisi EDS fatta nell’area della foto riportata nella figura 55 mostra oltre a quanto detto, che non si vede bene dalla foto SEM, la presenza degli elementi come l’ossigeno, il fluoro il fosforo, che rivelano la presenza del SEI. Misure quantitative effettuate sulla parte di copertura di silicio a contatto con il carbon paper, ora accessibili in quanto “scoperchiate” hanno permesso di rivelare percentuali elevate di Cu, catalizzatore della reazione di deposizione del silicio (dati non riportati).

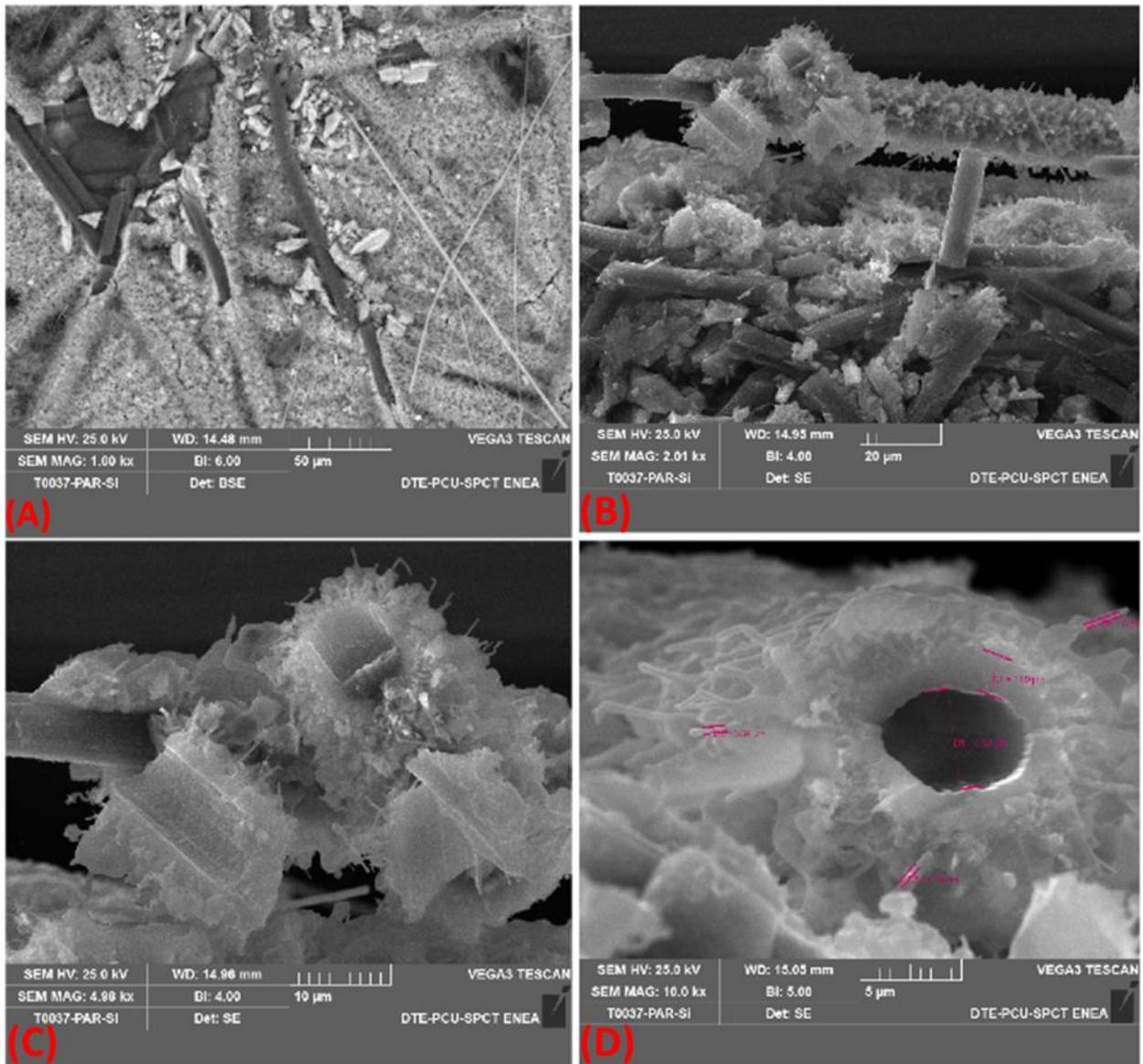


Figura 54. Foto SEM di differenti aree del campione CP40_AC a 1000x, 2000x, e 5000x.

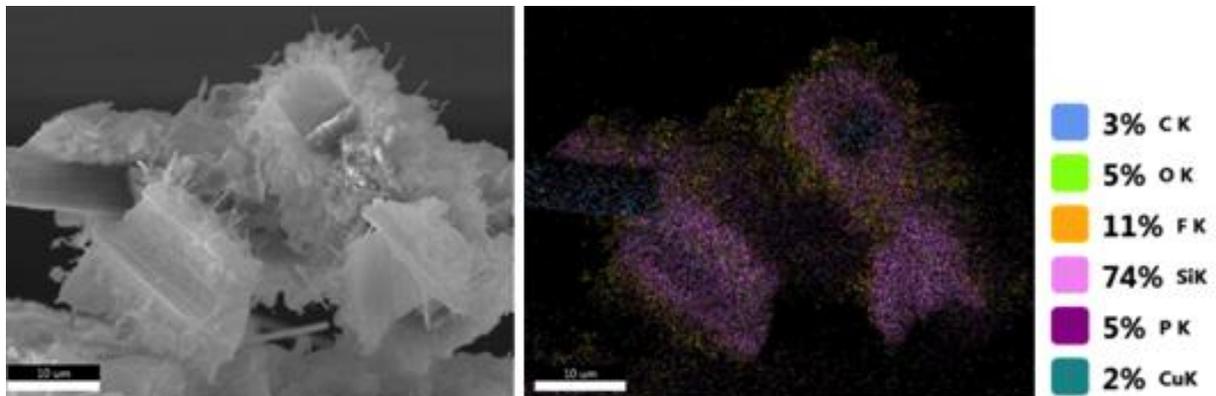


Figura 55. Mappatura EDS di un particolare del campione CP40_AC.

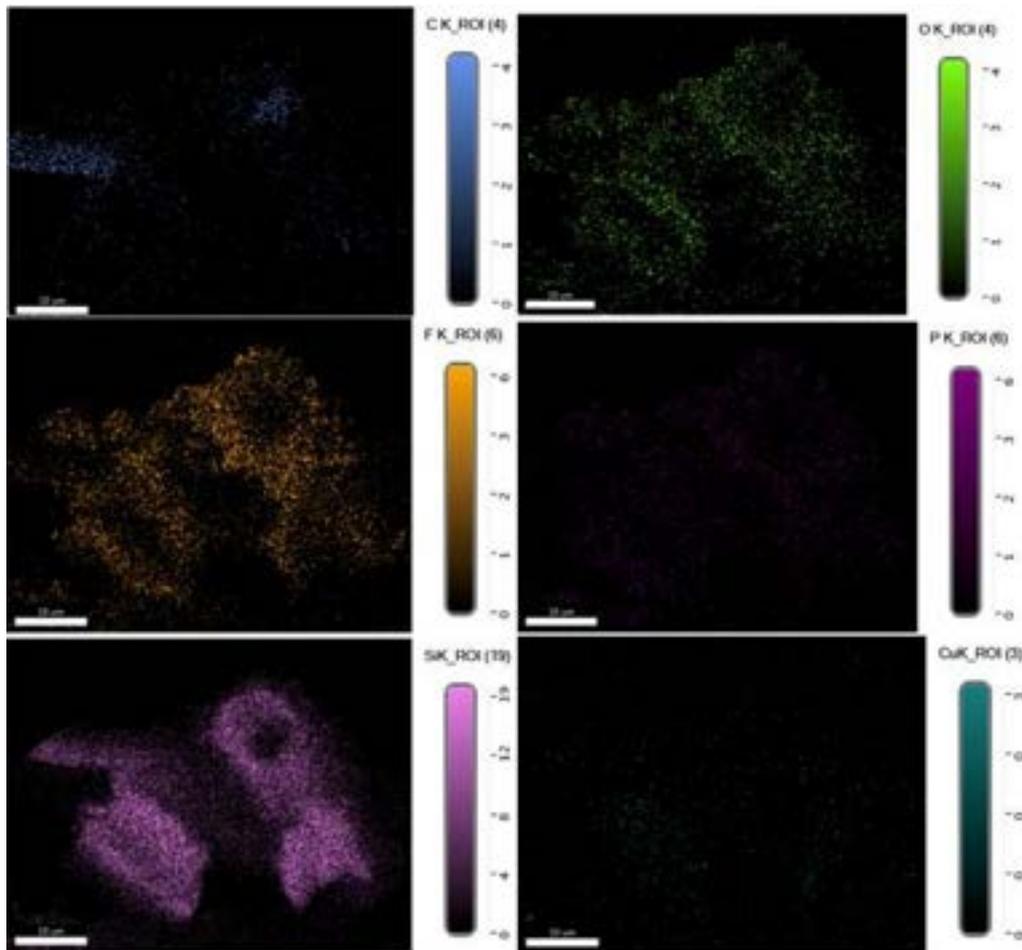


Figura 56. Mappature EDS relative agli atomi C, O, F, Si, P e Cu di un particolare del campione CP40_AC.

Nell'allegato V sono riportati altre due analisi EDS effettuate sullo stesso campione.

2.3.7 Campione CP46_AC

Dal confronto (figura 57) tra il CP49 originario e lo stesso campione dopo ciclazione galvanostatica, emerge che gran parte dei nanofili di silicio si sono conservati anche se un film polimerico in parte li ricopre con differente spessore.

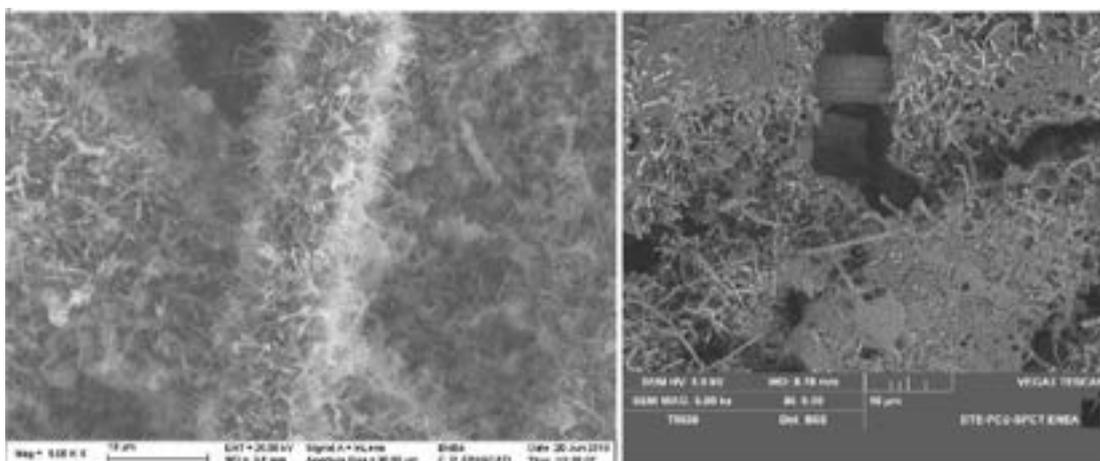


Figura 57. A sinistra la foto SEM del campione CP46 originario mentre a destra CP46_AC.

In figura 58 si osserva il SEI che ricopre e ingloba il silicio frammentato in varie parti fino a scoprire il substrato sottostante.

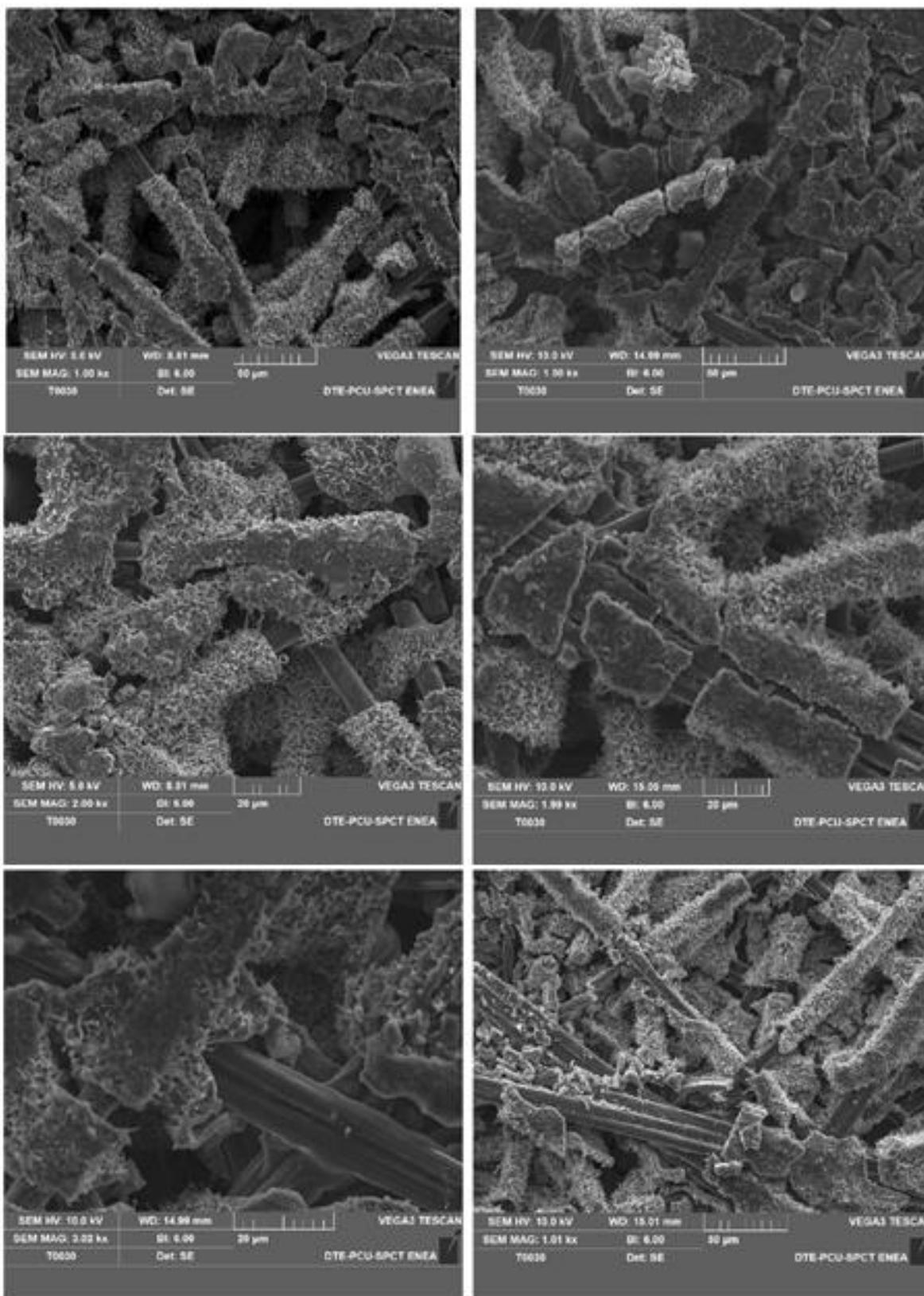


Figura 58. Particolari diversi e a diversi ingrandimenti del campione CP46_AC.

Questo fenomeno, come già detto, è attribuibile alla elevata variazione di volume del silicio durante l'alligazione da parte del litio; i forti stress meccanici conseguenti, portano il silicio, e con esso il SEI che lo ricopre, a spaccarsi e spesso staccarsi.

Nella figura 59 si nota proprio una sezione di silicio che si è aperta e arricciata ed al suo interno è visibile un frammento di fibra di carbonio. La curvatura del frammento fa proprio pensare ad un rigonfiamento del silicio, una rottura della fibra di carbonio ad esso coesa ed il successivo distacco.

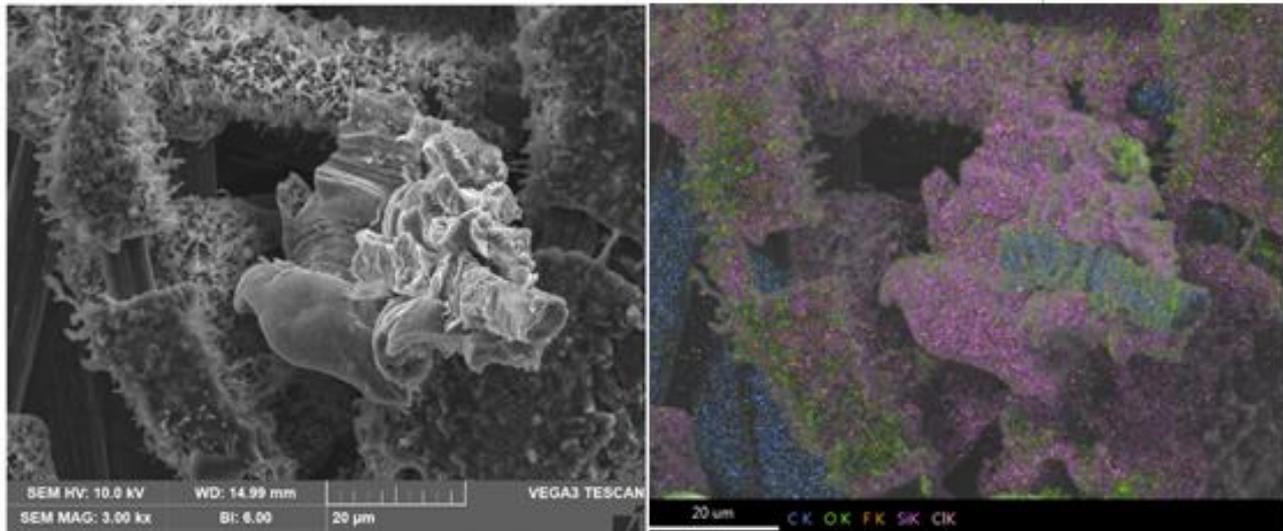


Figura 59. Foto SEM di un particolare del campione CP46_AC e mappatura dell'area mediante EDS In azzurro sono ben visibili le fibre di Carbon Paper.

Si può quindi immaginare che, venendo meno il contatto tra il silicio e il carbon-paper l'elettrodo mostri un decadimento, in termini di prestazioni piuttosto rapido.

L'analisi EDS conferma quanto analizzato dalle foto SEM, nella figura 60 è mostrata una mappatura che evidenzia chiaramente le zone di carbonio, ossigeno, fluoro e silicio.

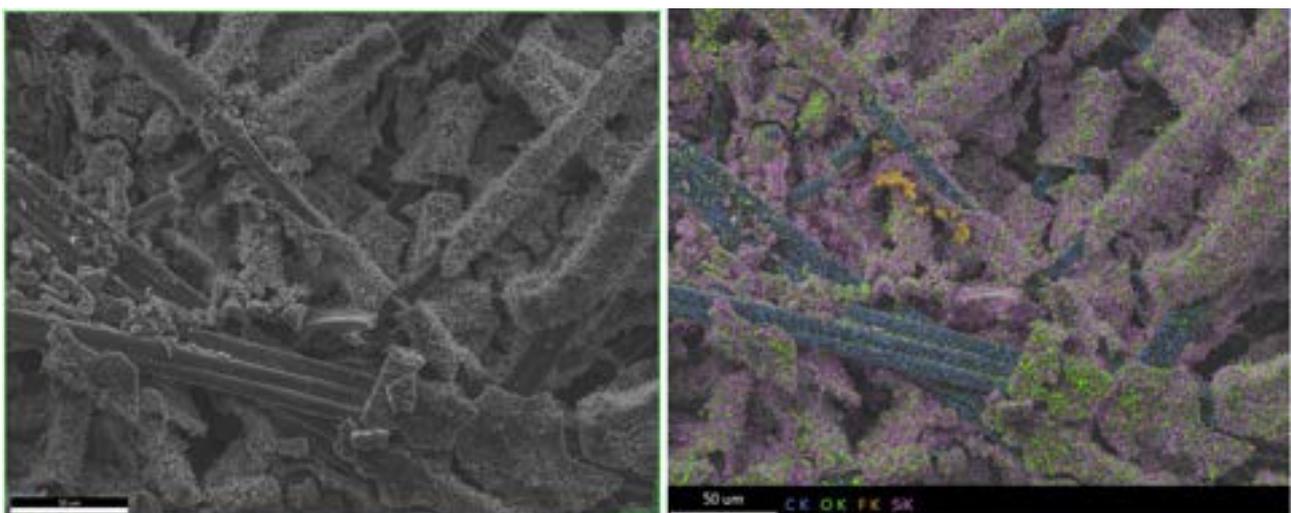


Figura 60. Mappatura EDS di un particolare del campione CP46_AC.

Nell'allegato VI altre analisi EDS su alcuni punti del campione.

2.3 Caratterizzazione strutturale dei campioni di carbon-paper sul quale sono stati cresciuti i nanofili di silicio, prima e dopo la ciclazione galvanostatica “post-mortem”.

I campioni sono stati caratterizzati anche da un punto di vista strutturale tramite analisi XRD. Uno di questi campioni, il CP40 è stato usato in una cella costruita per effettuare i raggi X in sito durante le ciclazioni. I risultati non sono stati soddisfacenti, in quanto non si è riusciti a far ciclare la cella. I risultati di queste prove sono raccolti nella seguente Figura 61.

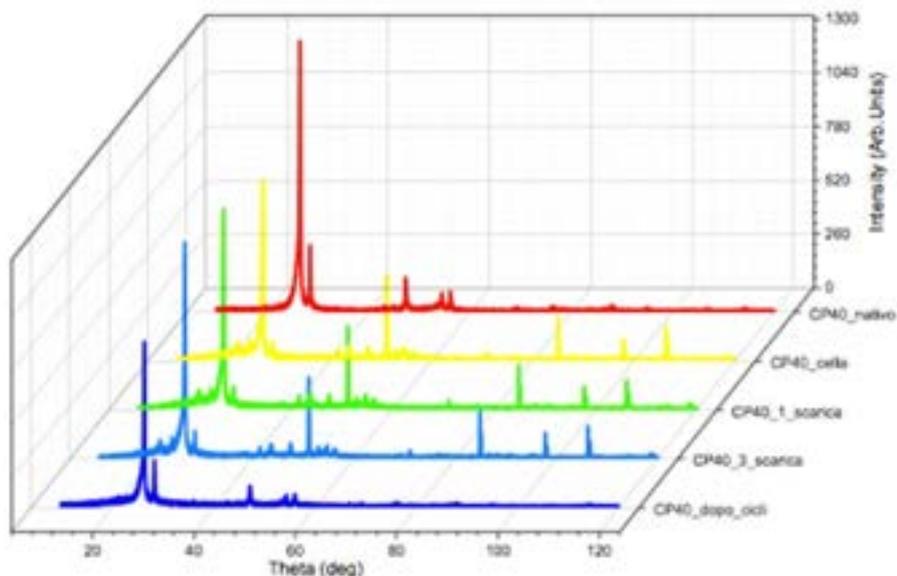


Figura 61. Raggi X del campione CP40 in cella con finestra di berillio.

Come si può vedere i diffrattogrammi sono sempre gli stessi e rappresentano quello del Silicio.

Tabella 1. Parametri cristallografici caratteristici dei picchi del silicio e della grafite.

2-theta (deg)	d (ang.)	Height (cps)	FWHM (deg)	Int. I (cps deg)	Int. W (deg)	Phase name
25.73(5)	3.459(7)	341(29)	0.90(5)	182(11)	1.1(3)	silica-X
26.439(7)	3.3684(9)	2517(108)	0.225(10)	955(9)	0.41(2)	Graphite-2H(0,0,2)
28.449(12)	3.1348(13)	623(49)	0.19(3)	154(4)	0.33(4)	Silicon(1,1,1)
47.307(9)	1.9200(3)	375(38)	0.20(2)	109(3)	0.39(6)	Silicon(2,2,0)
54.49(2)	1.6826(7)	214(26)	0.52(6)	132(4)	1.0(2)	Graphite-2H(0,0,4)
56.11(3)	1.6377(8)	220(27)	0.31(4)	69(3)	0.46(11)	Silicon(3,1,1)
69.17(10)	1.3570(17)	66(10)	0.52(12)	15(2)	0.7(5)	Silicon(4,0,0)
76.55(4)	1.2435(6)	68(11)	0.58(10)	17(3)	0.7(4)	Silicon(3,3,1)
88.27(5)	1.1062(5)	65(12)	1.06(15)	61(5)	2.1(10)	Silicon(4,2,2)

Altri due campioni sono stati utilizzati per i raggi X il campione CP39 e CP46 (Figura 62).

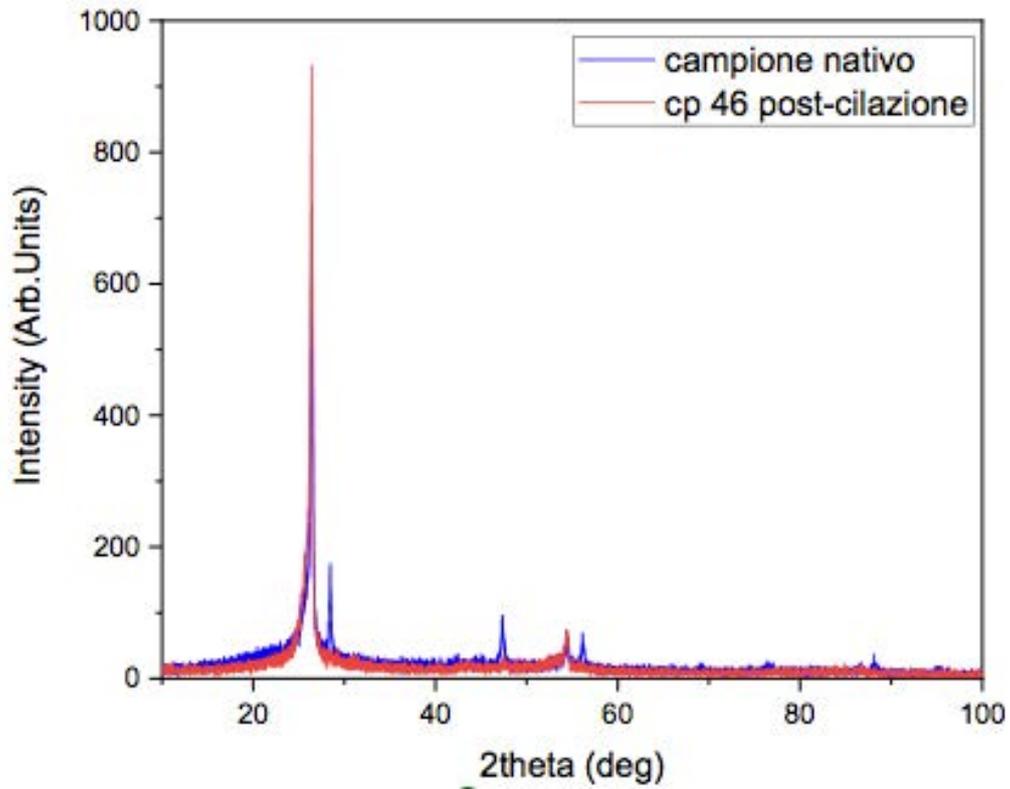


Figura 62. Confronto tra spettri a raggi X del campione CP46 prima o dopo la ciclazione.

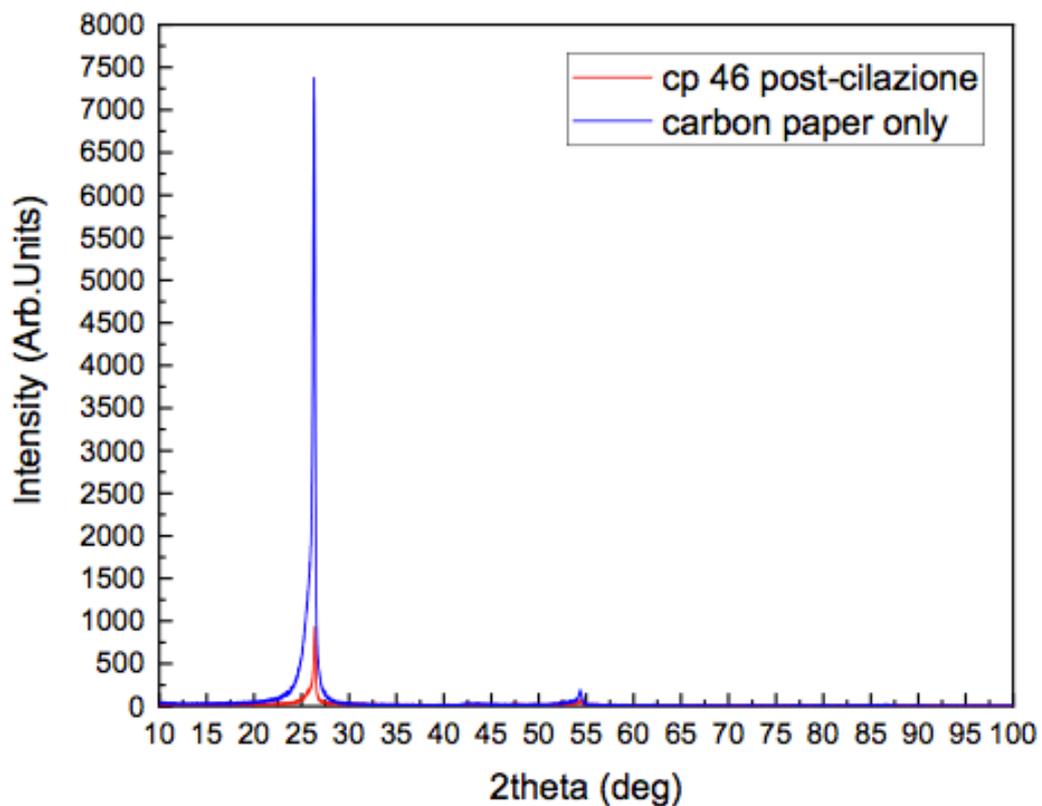


Figura 62. Confronto tra gli spettri a raggi X del campione CP46 e del solo substrato di carbon paper.

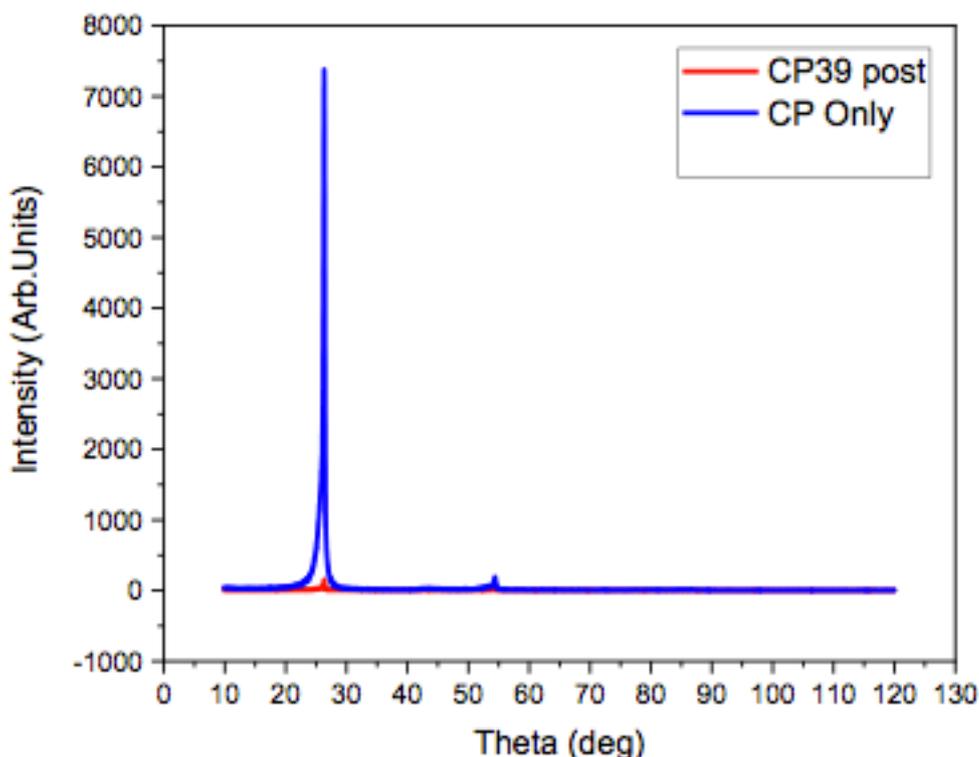


Figura 63. Confronto tra gli spettri a raggi X del campione CP39 e del solo substrato di carbon paper

Dal confronto tra gli spettri acquisiti prima e dopo la ciclazione è emerso che i picchi attribuiti al silicio (tabella 1) spariscono completamente negli spettri post-ciclazione (figura 61). Si può pertanto dedurre che il silicio cristallino presente nei campioni nativi si amorfizza completamente a seguito della ciclazione. Nelle figure 62 e 63 si può notare come vi sia una perfetta corrispondenza tra lo spettro del substrato (carbon paper) e quelli dei campioni post-ciclazione, seppur con picchi di intensità minori.

3 Conclusioni

La grafite presenta una capacità teorica specifica di 370 mAh/g, valore ormai considerato basso rispetto alle esigenze dei moderni dispositivi elettronici che necessitano di capacità sempre più elevate. Pertanto ci si è focalizzati sulla ricerca di materiali alternativi alla grafite, con valori di capacità specifica più elevati.

Il silicio rappresenta sicuramente l'alternativa più attraente per molteplici fattori tra questi l'elevata capacità specifica teorica (≈ 3500 mAh/g), è un materiale a basso impatto ambientale ed è molto diffuso sulla crosta terrestre. Nonostante questi aspetti positivi, il silicio presenta un problema sul quale molti ricercatori si stanno applicando. Il materiale si degrada molto velocemente per l'elevata variazione di volume che subisce il silicio durante l'alligazione e la dealligazione del litio che è maggiore del 300% del volume iniziale. Il materiale viene sottoposto, infatti, ad intensi stress di natura meccanica che, nei cicli, determina una diminuzione della capacità specifica.

Per cercare di superare tale problema, da tempo, si stanno studiando diversi tipi di nanostrutture di silicio e tra queste i nanofili risultano essere tra le più promettenti. La presenza di spazio vuoto tra i fili fa in modo che il materiale nel suo insieme riesca a sopportare meglio le variazioni di volume e a resistere maggiormente alle sollecitazioni indotte dall'alligazione.

La diretta connessione tra i nanofili e il collettore di corrente permette di mantenere un buon contatto elettrico e la conformazione morfologica di tali strutture fa sì che l'asse del filo sia un corridoio conduttivo efficace in cui il trasporto di carica avviene in modo veloce. Sono stati preparati, quindi, nanofili di silicio

cresciuti tramite la tecnica del Chemical Vapor Deposition (CVD), mediante il meccanismo Vapor Liquid Solid (VLS). I campioni dopo la sintesi sono stati caratterizzati da un punto di vista morfologico e strutturale mediante la microscopia elettronica e i raggi X. Da tali analisi, sui campioni originari si è potuto apprendere che i nanofili, oggetto dello studio, presentano un diametro caratteristico di 200-300 nm e una lunghezza $>5 \mu\text{m}$; essi sono distribuiti sulle fibre di carbon paper in maniera piuttosto uniforme con caratteristiche che cambiano sicuramente al variare delle condizioni operative di crescita, pressione del gas silano, temperatura, tempo e anche dallo "status" del supporto Carbon-paper.

Dalle immagini SEM raccolte e dall'analisi EDS, è emersa in maniera molto chiara la presenza di uno strato di silicio compatto, non filiforme, che ricopre il carbon-paper dal quale si dipartono i nanofili di silicio. Importante sarebbe conoscere la struttura di questo silicio, sapere se è cristallino o amorfo.

Come per le pile litio-ione in cui si usa la grafite come anodo così per il silicio è fondamentale la formazione del SEI che si forma nei primi cicli. Abbiamo visto un SEI che ricopre tutto il silicio compresi i fili e un SEI come film molto sottile che ricopre il silicio ma gli lascia comunque la morfologia originaria. Importante a questo punto è mettere in relazione la struttura del SEI osservato a fine ciclazione con il comportamento elettrochimico della cella.

Su due campioni (CP39_DC e CP46_DC) il SEI ricopre e ingloba il silicio; questo insieme sembra essere fragile presenta delle spaccature lungo le fibre di carbonio fino a staccarsi.

Questo fenomeno lo possiamo spiegare solo immaginando che l'elevata variazione di volume del silicio durante l'alligazione da parte del litio provochi uno stress meccanico che portano il silicio e con esso il SEI che lo ricopre, prima a spaccarsi e poi addirittura staccarsi.

Per capire meglio quanto questo fenomeno è importante sul comportamento elettrochimico si potrebbero fare delle misure d'impedenza per vedere come questa varia durante la scarica e la carica e anche tra prima e dopo la ciclazione.

Importante sarà l'aggiunta alla soluzione elettrolitica di eventuali additivi per ottenere un SEI che abbia buone proprietà conduttive ioniche e che possa avere una funzione di sostegno dei nanofili.

Dai raggi X fatti prima e dopo si nota che la ciclazione induce alla perdita della cristallinità del silicio, probabilmente l'eccessiva alligazione del litio provoca una variazione di volume così grande che ripetendo più volte il fenomeno porta alla trasformazione della struttura da cristallina in amorfa.

Sulla base di quello riportato in letteratura la forma amorfa del silicio non ha una buona conducibilità elettrica quindi se si somma questo al fatto che il silicio sottoposto allo stress meccanico della ciclazione si stacca dal carbon-paper potrebbe essere la spiegazione della perdita di capacità con il numero di cicli.

Indispensabile è a questo punto sapere se il silicio che si forma sul carbon-paper compatto è anche amorfo. Nel caso fosse amorfo, tale strato potrebbe essere responsabile del comportamento elettrochimico e delle prestazioni in cella. Si potrebbe pensare ad una analisi XPS oppure si potrebbe fare una crescita di silicio su carbon-paper senza il rame e, dopo aver controllato la morfologia con il SEM, raccogliere un diffrattogramma su tale campione per caratterizzarne la struttura.

Nell'eventualità fosse confermata la struttura amorfa del silicio che non ha morfologia filiforme bisognerà tentare di ridurre al minimo tale strato intervenendo sui parametri di crescita, per esempio modificando il tempo di esposizione del campione al gas silano (origine del silicio nella tecnica del CVD), o diminuendo la quantità di gas silano, oppure utilizzando diluizioni con gas inerti come l'argon o l'azoto.

L'analisi chimico fisica dei vari campioni dopo ciclazione si è dimostrata essere essenziale per avere informazione della superficie dell'elettrodo SEI/silicio.

4 Riferimenti bibliografici

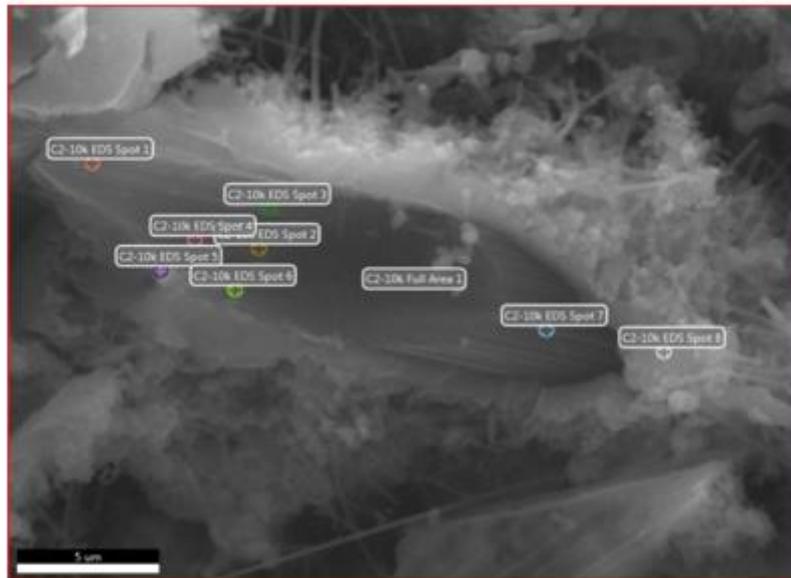
- [1] Mihai Robert Zamfir, Hung Tran Nguyen, Eric Moyon, Young Hee Lee, Didier Pribat, "Silicon nanowires for Li-based anodes: A Review", *Journal of Materials Chemistry A* (2013), 1, pp.9566-9586.
- [2] Teki R, Datta M K, Krishnan R, Parker T C, Lu T M, Kumta P N, Koratkar N, "Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries", *Small* 2009, n°20, pp.2236-2242.
- [3] Li-Feng Cui, Riccardo Ruffo, Candace K.Chan, Hailin Peng and Yi Cui, "Cristalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes", *Nano Letters* 9[1](2009), pp.491-495.
- [4] Wagner RS, Ellis WC, "Vapor-Liquid- Solid Mechanism of Single Crystal Growth", *Appl. Phys. Lett.* Vol4 (1964) n°5, pp.89-90.
- [5] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, "Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study", *Chem.Mater.* 25 (2013), pp.394-404.
- [6] L. Leveau, B. Laik, J-P Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, C-S Cojocar, "Cycling strategies for optimizing silicon nanowires performance as negative electrode for lithium battery", *Electrochimica Acta* 157 (2015), pp.218-224.
- [6] A.L. Michan, G. Divitini, A.J.Pell, M.Leskes, C.Ducati, C. P. Grey, "Solid Electrolyte Interphase Growth and Capacity Loss in Silicon Electrodes", *Journal of the American Chemical Society* 138(25) (2016), pp.7918-7931.
- [7] Pallavi Verma, Pascal Marie, Petr Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries", *Electrochimica Acta* 55 (2016), pp.6332-6341.
- [8] Alison L. Michan, Bharathy S. Parimalam, Michal Leskes, Rachel N.Kerber, Taeho Yoon, Clare P.Grey, Brett L.Lucht, "Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation", *Chem. Mater.* 28 (2016), pp.8149-8159.
- [9] Tadhg Kennedy, Michael Brandon, Fathima Laffir, Kevin M.Ryan, "Understanding the influence of electrolyte additives on the electrochemical performance and morphology evolution of silicon nanowire based lithium-ion battery anodes", *Journal of Power Sources* 359 (2017), pp.601-610.

5 Allegati

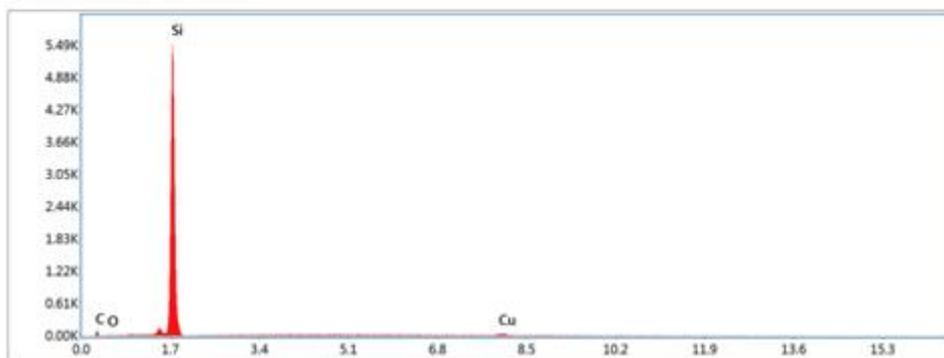
5.3 Allegato I (Campione CP49)

Allegato I

Analisi EDS puntuali su diversi particolari del campione CP49.



Area1



L'immagine sopra riportata mostra come si presenta l'analisi EDS: i picchi corrispondono alle transizioni elettroniche $K\alpha$ che sono tipiche per i diversi atomi. L'analisi consiste nel confrontare i picchi tra loro e associare l'entità delle transizioni $K\alpha$ con la quantità percentuale dei vari elementi.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	22.7	41.1	14.4	15.8
OK	1.2	1.6	2.6	32.7
SiK	72.6	56.1	1567.5	2.1
CuK	3.4	1.2	19.8	14.0

Per l'analisi EDS relative ai vari punti segnalati nella foto SEM si riporta solo la composizione e non lo spettro X.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	25.3	46.0	13.7	15.7	CK	18.0	35.1	9.9	17.0
OK	1.1	1.5	1.8	45.7	OK	0.4	0.6	0.8	90.3
SK	62.6	48.7	911.5	3.5	SK	73.4	61.3	1296.0	2.9
CuK	11.1	3.8	48.4	7.9	CuK	8.2	3.0	41.3	9.6

Spot 1

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	16.2	32.6	7.7	18.8	CK	14.0	28.5	5.2	20.0
OK	0.5	0.8	0.9	54.1	OK	0.5	0.7	0.7	91.2
SK	73.0	62.7	1077.7	3.2	SK	78.7	68.2	1017.7	2.7
CuK	10.2	3.9	44.0	8.8	CuK	6.8	2.6	24.4	14.9

Spot 3

Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	11.2	23.7	3.0	27.1	CK	13.6	28.0	8.8	17.8
OK	0.3	0.5	0.3	100.0	OK	0.2	0.3	0.5	100.0
SK	79.8	72.3	725.3	3.1	SK	77.9	68.5	1706.8	2.8
CuK	8.7	3.5	22.5	12.6	CuK	8.2	3.2	50.9	8.1

Spot 5

Spot 6

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	74.1	86.0	305.9	9.5	CK	70.8	84.3	262.5	9.9
OK	3.4	3.0	12.6	19.1	OK	2.5	2.3	9.6	22.2
SK	22.0	10.9	1153.4	2.3	SK	26.2	13.4	1415.8	2.1
CuK	0.4	0.1	7.2	29.0	CuK	0.5	0.1	8.1	22.5

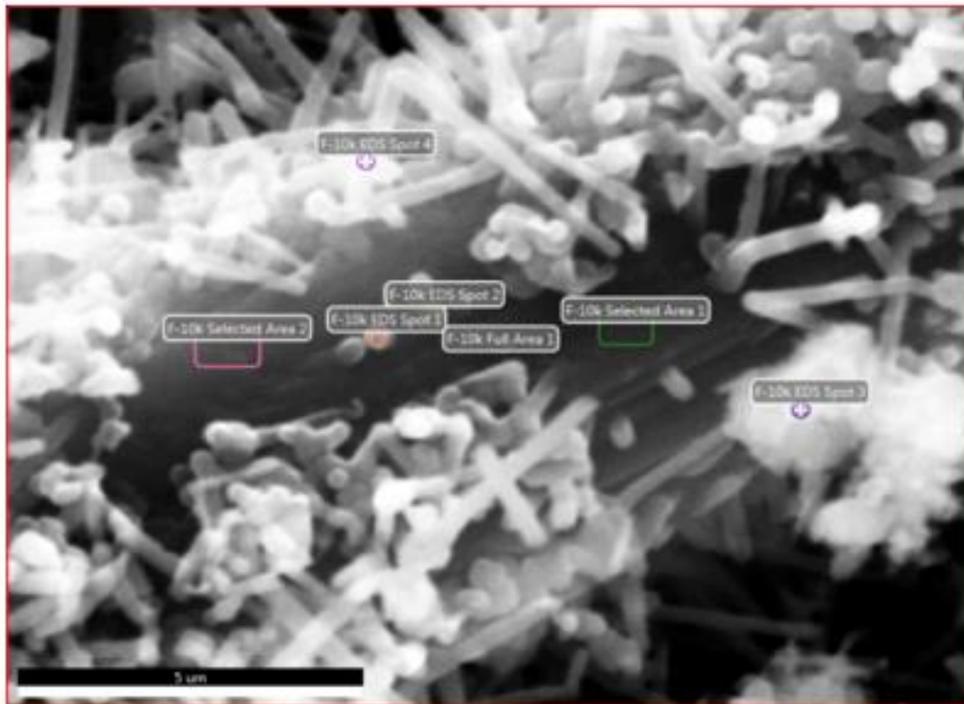
Spot 7

Spot 8

Gli unici elementi sono C, O, Si e CU. L'ossigeno è dovuto a reazioni che il campione ha avuto per l'esposizione all'aria.

L'analisi EDS sul campione in prossimità di un vuoto lasciato dalla rimozione di un filo di carbon-paper (spot 5 e 6), ha confermato che lo strato risulta essere in maggior parte costituito da silicio con piccole tracce di rame che viene utilizzato per crescere i nanofili di Si, e tracce di carbonio lasciato durante il distacco del filo di carbone dalla crescita. La percentuale di silicio molto vicina al 80% conferma una ricopertura pressoché totale delle fibre di carbon-paper da parte del materiale attivo.

CP49 Particolare 2



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	10.9	22.1	3.7	28.8
OK	2.8	4.2	3.8	29.8
SiK	84.5	73.0	1110.0	1.9
CuK	1.8	0.7	6.2	26.4

Full Area 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	20.8	37.9	3.6	26.5
OK	3.0	4.1	1.8	60.4
SiK	72.9	56.9	428.0	2.7
CuK	3.4	1.2	5.4	22.8

Selected Area 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	31.6	50.8	12.7	16.2
OK	5.4	6.5	6.0	22.2
SiK	61.4	42.2	720.4	2.3
CuK	1.7	0.5	5.4	26.8

Selected Area 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	24.2	41.8	9.1	19.7
OK	5.2	6.8	6.3	27.2
SiK	68.8	50.8	834.8	2.2
CuK	1.7	0.6	5.7	21.9

Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	30.3	49.1	12.4	16.3
OK	5.9	7.2	6.9	21.4
SiK	62.4	43.3	761.2	2.3
CuK	1.4	0.4	4.6	30.6

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	6.3	13.3	2.8	35.3
OK	4.0	6.3	8.0	20.5
SiK	88.4	79.9	1617.4	1.7
CuK	1.3	0.5	6.2	23.9

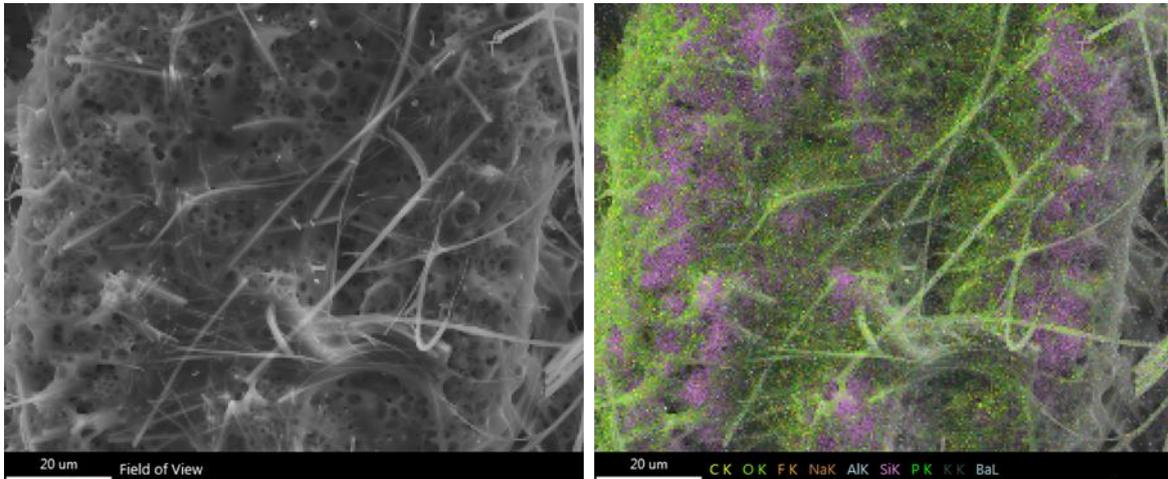
Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
CK	13.8	26.5	8.0	22.1
OK	5.5	7.9	12.6	19.0
SiK	79.6	65.2	1723.0	1.8
CuK	1.1	0.4	6.0	24.4

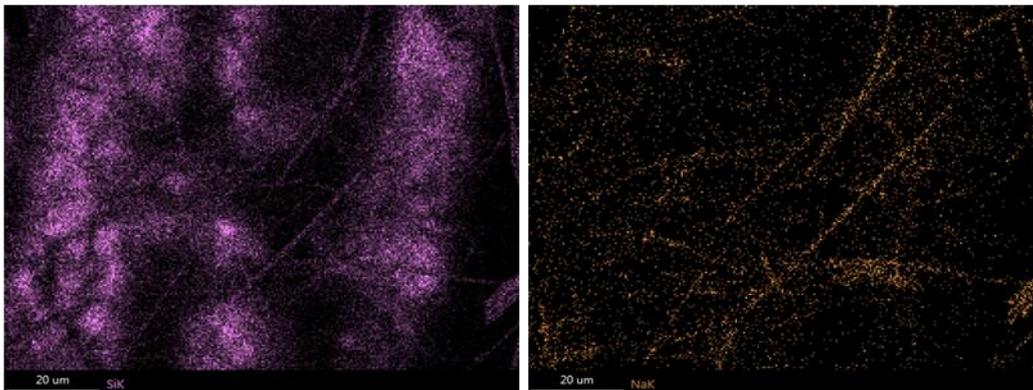
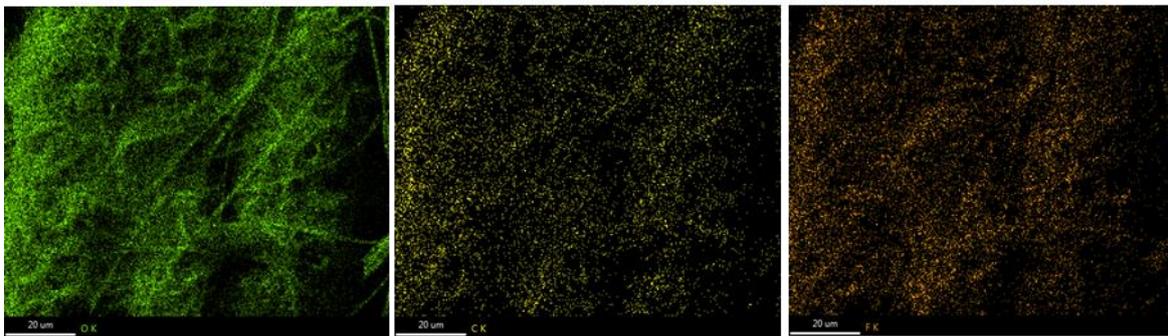
Spot 4

5.4 Allegato II (Campione CP27_AC)

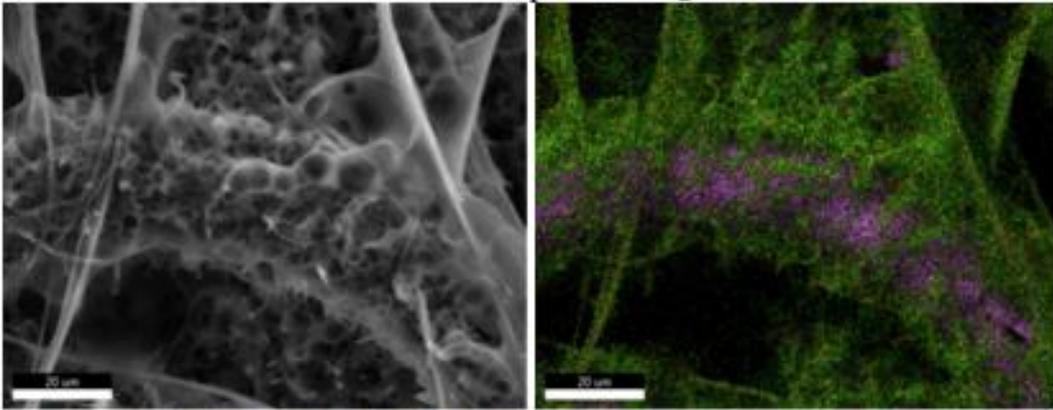
Analisi EDS del campione CP27_AC



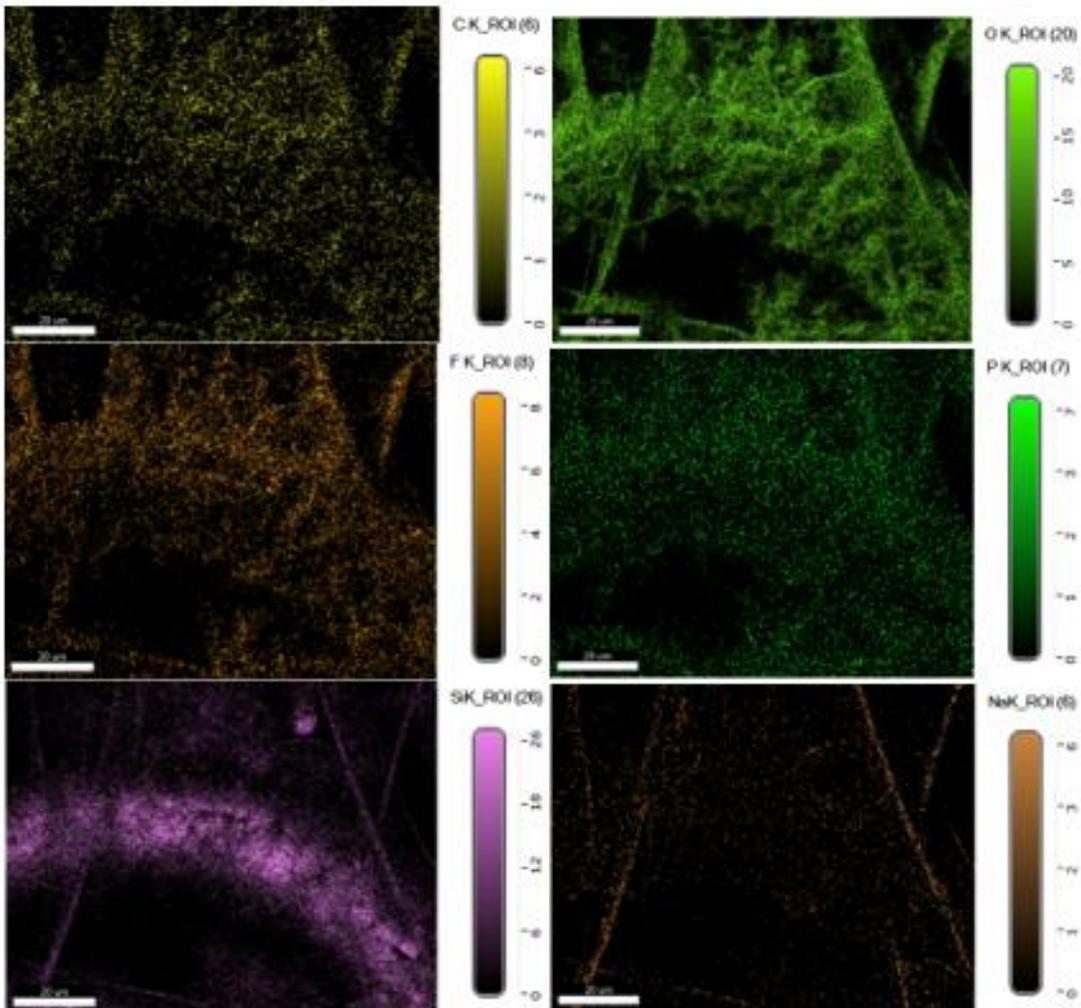
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	10.8	16.1	34.3	10.4	0.0196	1.0767	0.1684	1.0000
O K	49.8	55.8	591.4	7.6	0.1811	1.0306	0.3526	1.0000
F K	10.3	9.7	61.0	10.4	0.0148	0.9580	0.1502	1.0000
Na K	2.1	1.6	23.0	10.2	0.0066	0.9362	0.3421	1.0023
Al K	0.8	0.5	20.3	7.0	0.0047	0.9169	0.6440	1.0081
Si K	22.7	14.5	700.6	3.6	0.1626	0.9370	0.7635	1.0024
P K	2.6	1.5	54.3	6.0	0.0157	0.8999	0.6605	1.0025
K K	0.3	0.1	6.1	11.6	0.0024	0.8685	0.9268	1.0140
Ba L	0.6	0.1	3.5	29.9	0.0045	0.6364	1.1084	0.9994



Analisi EDX del campione CP27_AC



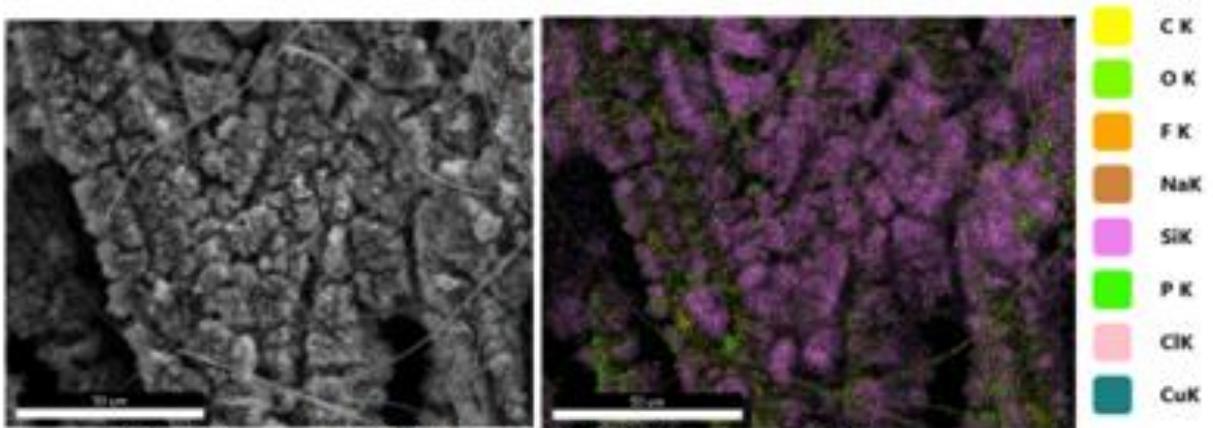
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
C K	12.4	17.8	39.5	18.0	0.0261	1.0697	0.1960	1.0000
O K	52.4	36.4	871.0	7.4	0.2021	1.8235	0.3767	1.0000
F K	14.2	13.0	70.6	10.4	0.0198	0.9513	0.1453	1.0000
Na K	1.6	1.2	14.7	11.9	0.0049	2.9294	0.3193	1.0022
Si K	15.8	9.7	417.7	3.7	0.1118	0.9299	0.7577	1.0033
P K	3.3	1.9	63.8	9.1	0.0213	0.8930	0.7093	1.0027



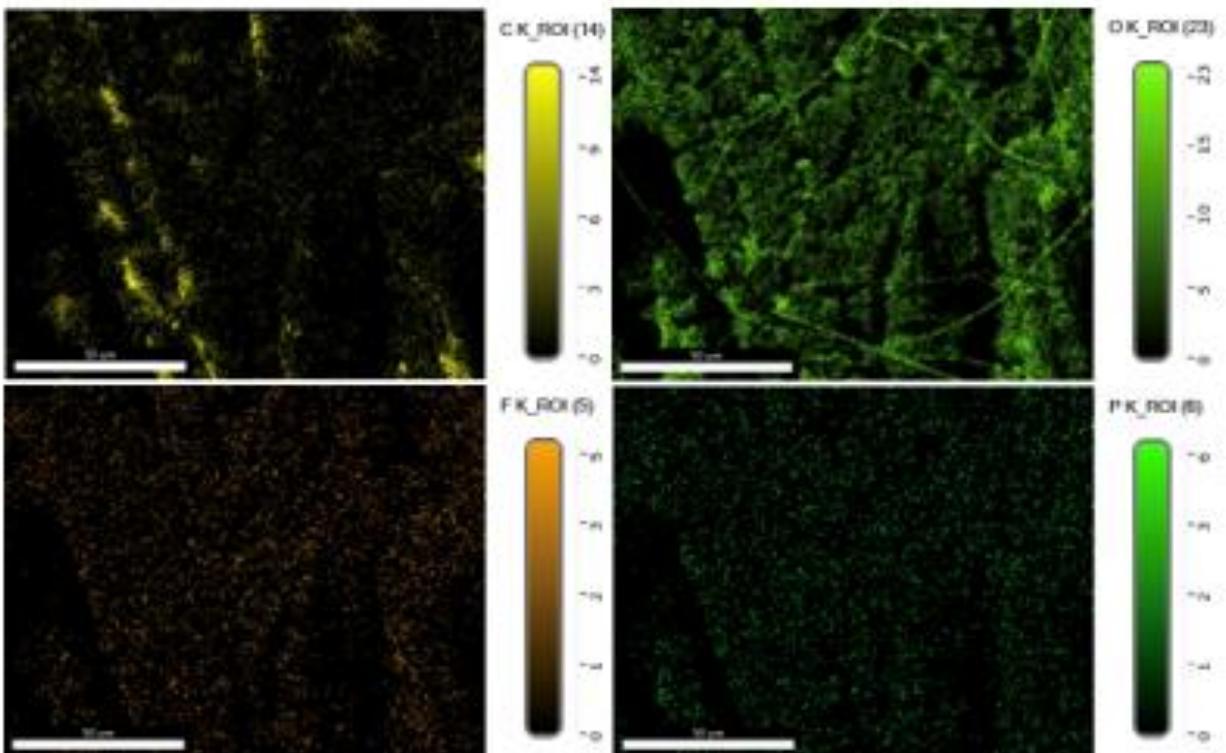
5.5 Allegato III (Campione CP30_AC)

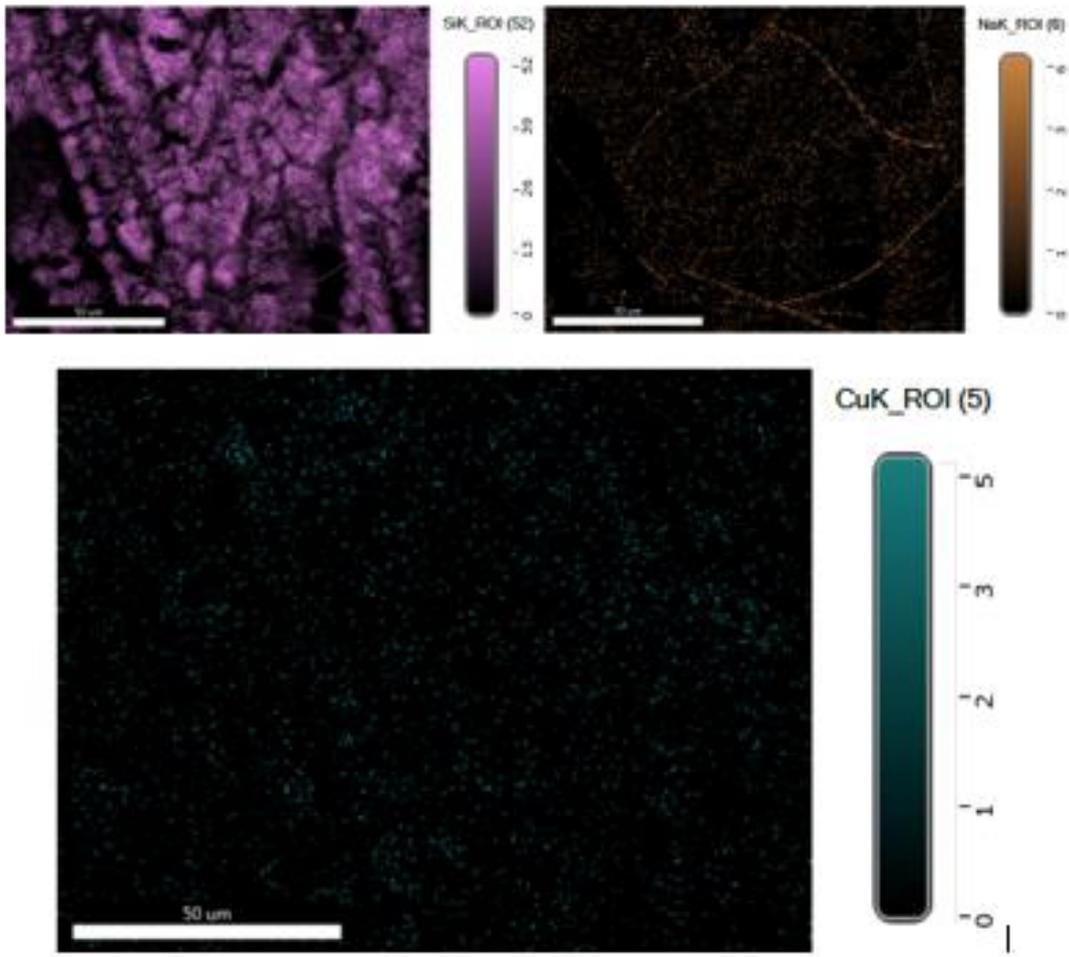
Analisi EDS del campione CP30_AC

Analisi EDX del campione CP30_AC



Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	16.8	25.8	11.5
O K	38.9	44.9	8.9
F K	2	2	15.1
Si K	40.8	26.8	2.8
P K	0.3	0.2	31.2
Cu K	1.3	0.4	13.6

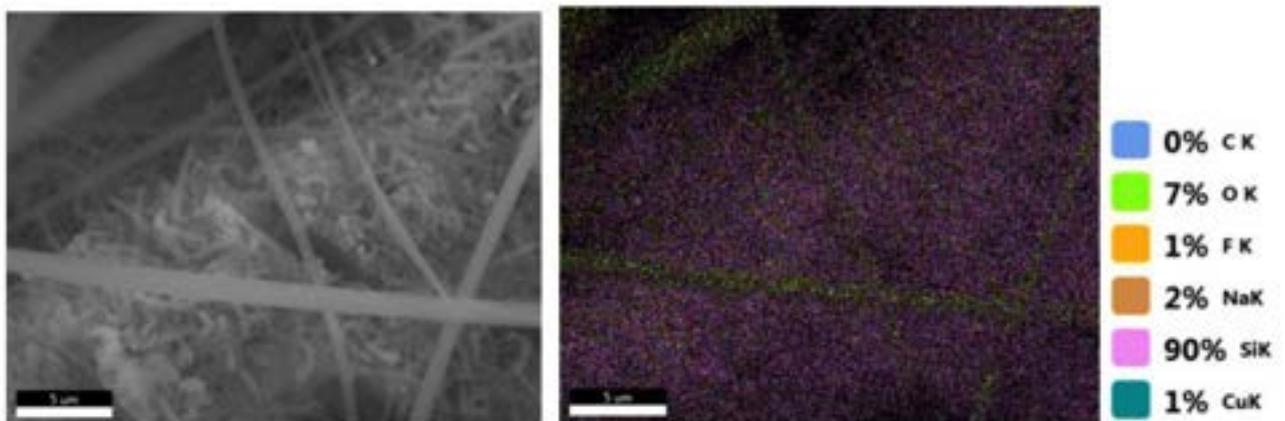


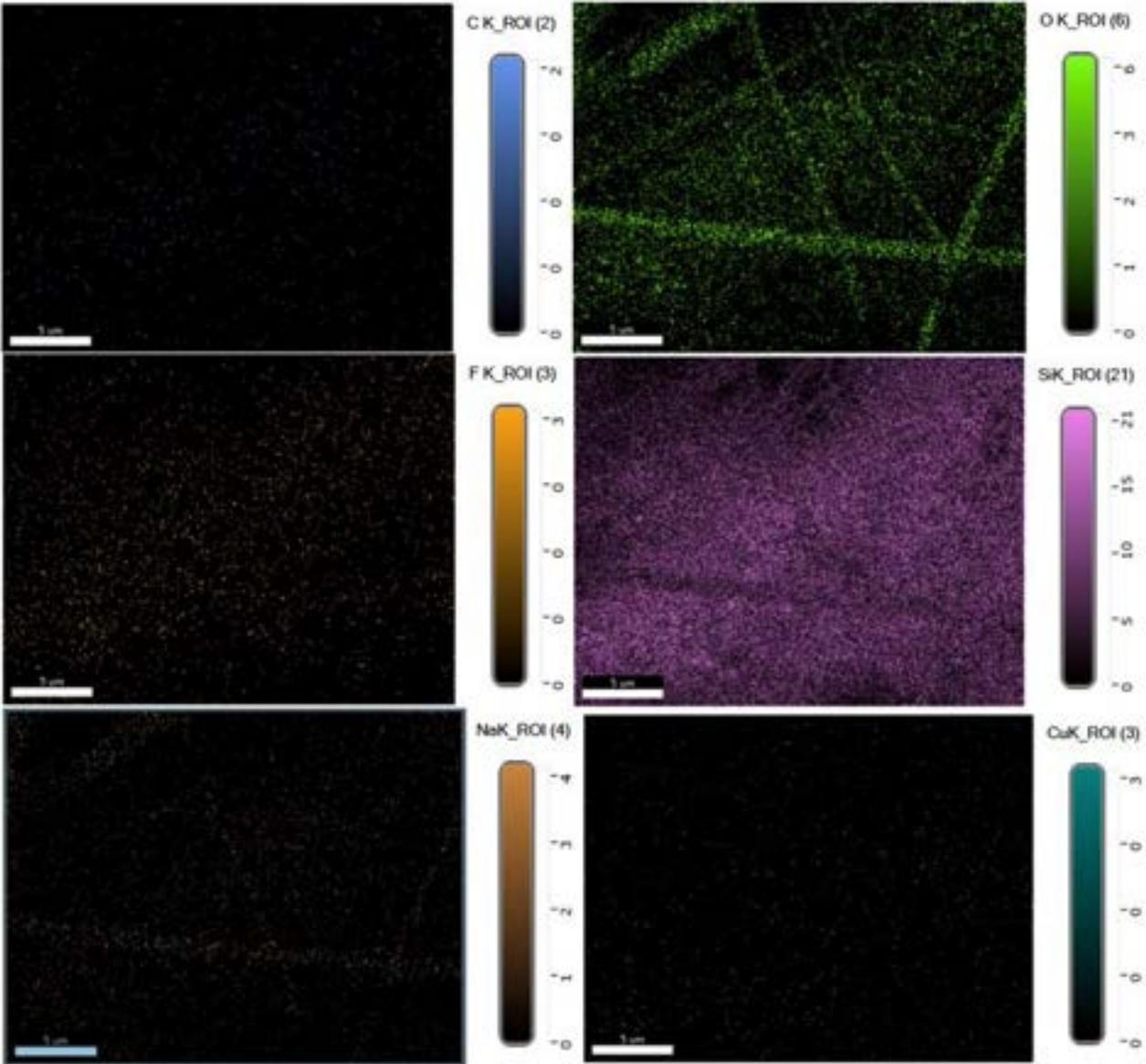


5.6 Allegato IV (Campione CP39_AC)

Analisi EDS del campione CP39_AC

Analisi EDX del campione CP39_AC





5.7 Allegato V (Campione CP40_AC)

Analisi EDS del campione Cp40.

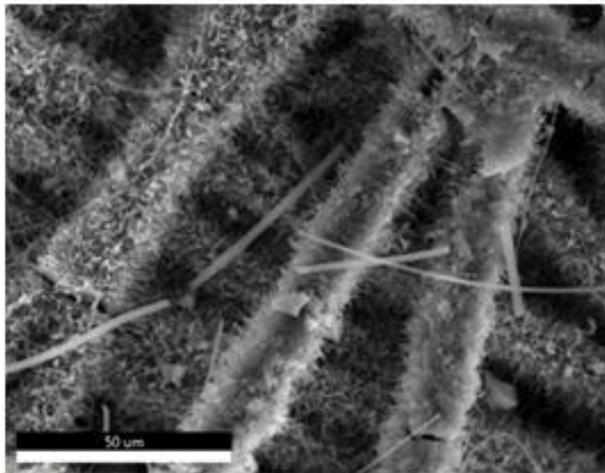
EDAX APEX

Page 1

CP

Author: Apex User
Creation: 08/10/2018 1:58:33 PM
Sample Name: Cp40-T0037

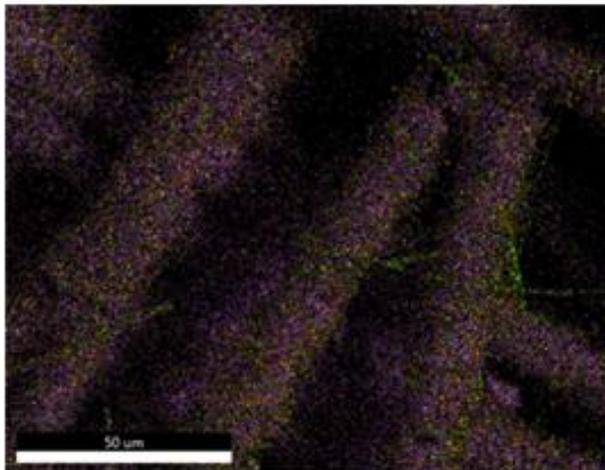
E-2k



Image

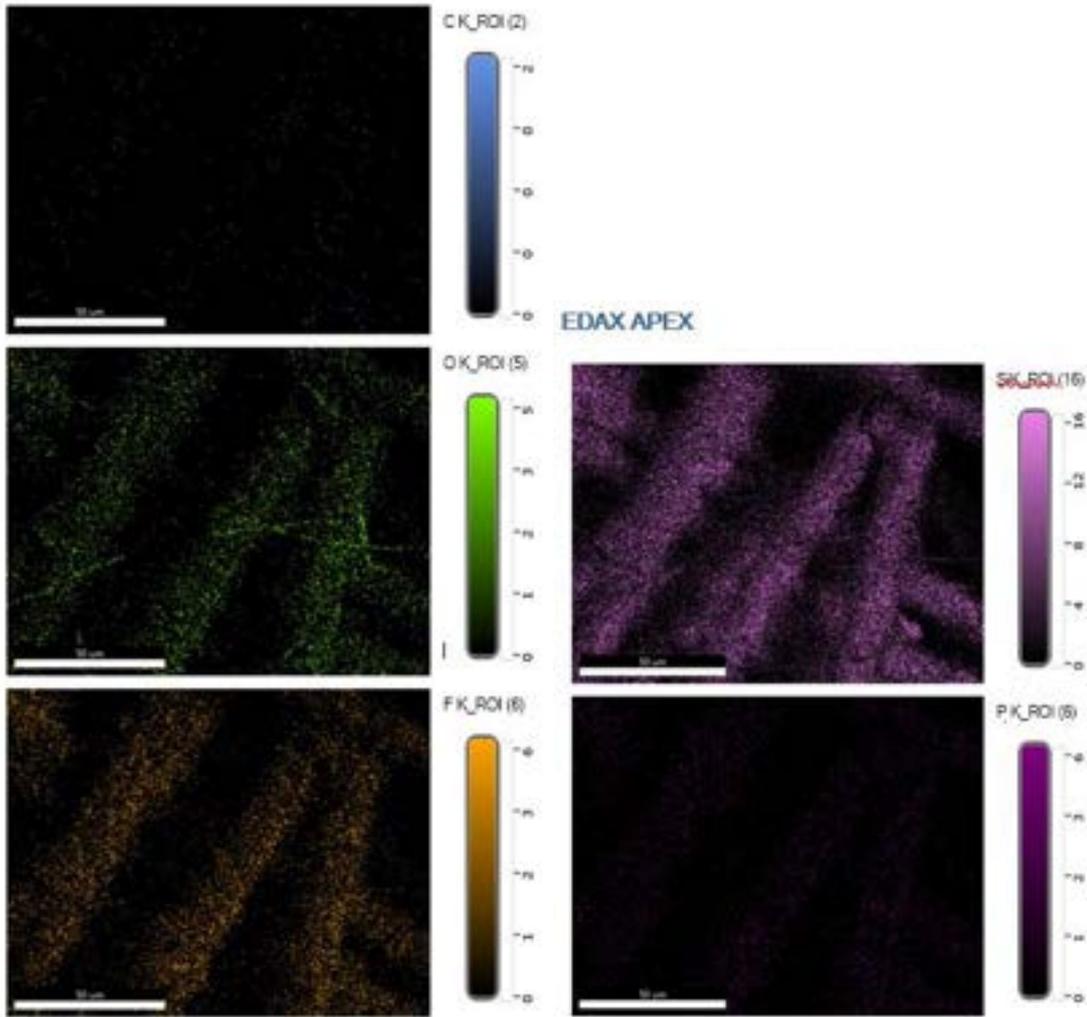
Live Map 1

Element Overlay



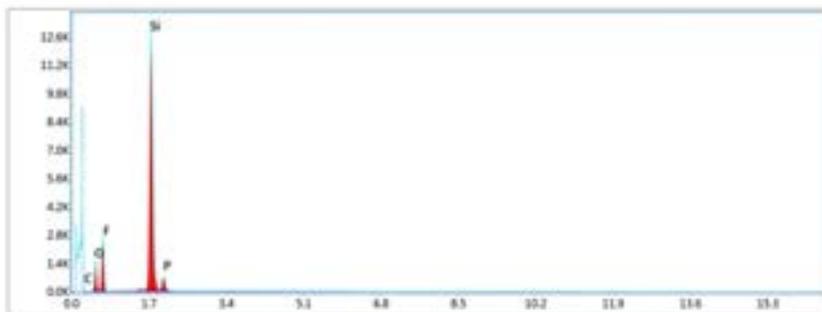
	0% C K
	6% O K
	11% F K
	78% Si K
	4% P K

EDAX APEX



Wt: 25 Mag: 1001 **Zoom:** 54.5 Live Time(s): 103.8 Amp Time(µs): 3.84 Resolution(W): 128.5

Sum Spectrum



Smart Quant Results

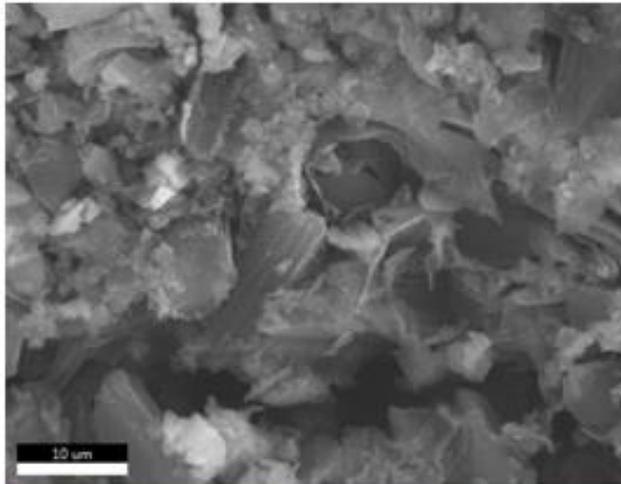
Elements	Weight %	Atomic %	Net cps	Error %
C K	3.5	1.1	2.0	20.1
O K	16.9	22.7	82.4	8.5
F K	28.7	32.8	102.8	9.4
Si K	45.2	34.7	852.2	3.7
P K	8.9	4.1	38.5	8.6

EDAX APEX

Page 1

Author: Apex User
Creation: 08/10/2018 2:27:47 PM
Sample Name: Cp40-T0037

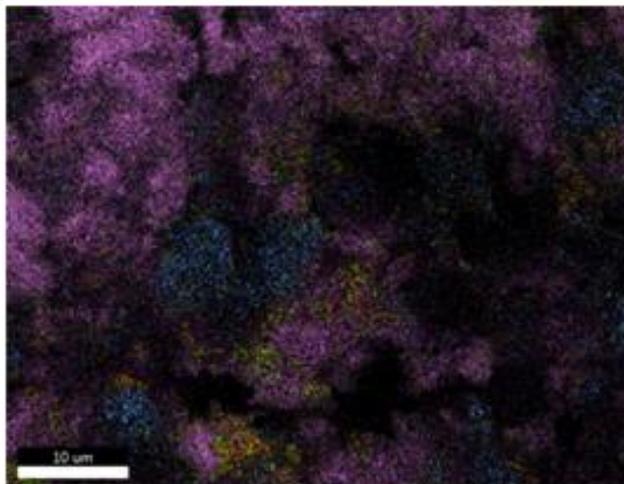
F-5k



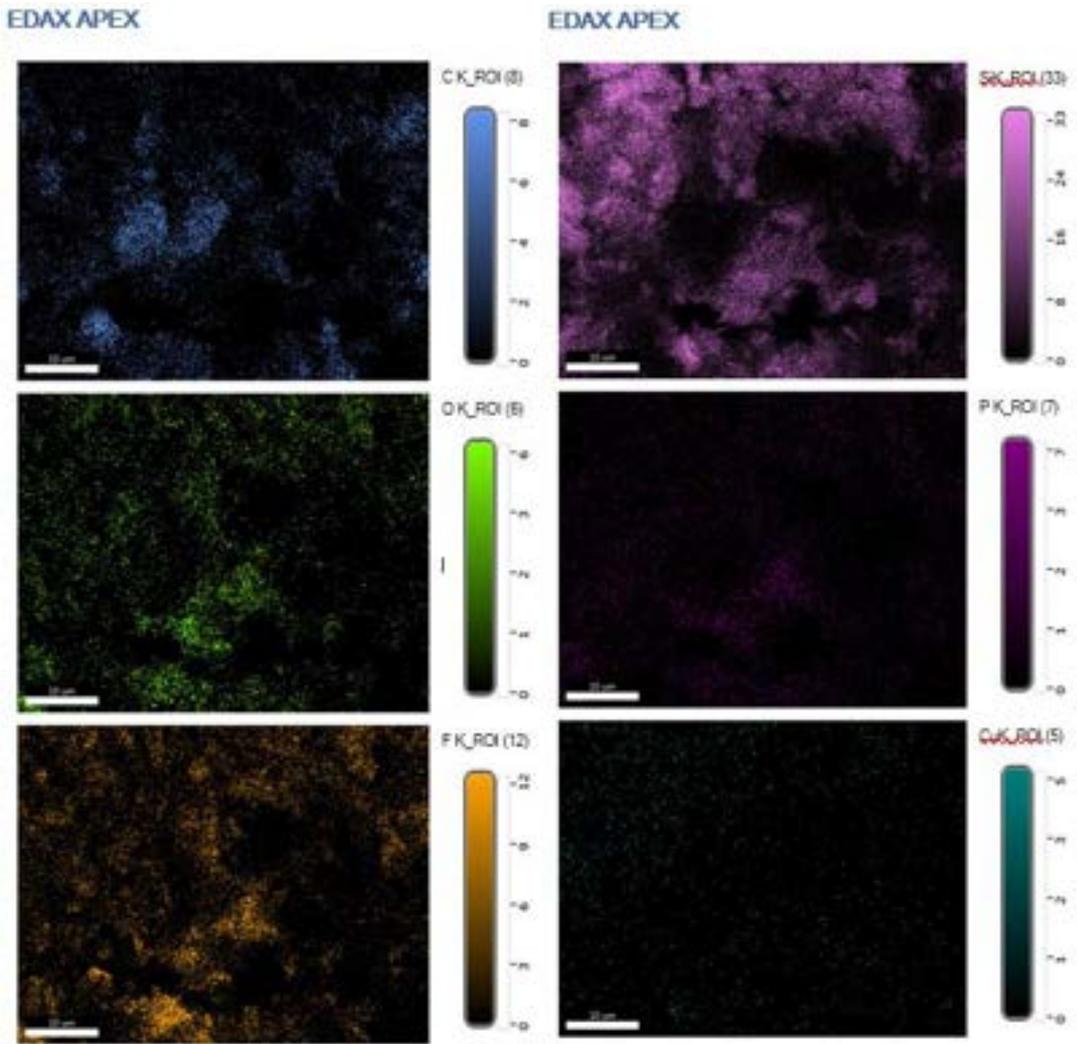
Image

PhaseROI 2

ElementOverlay

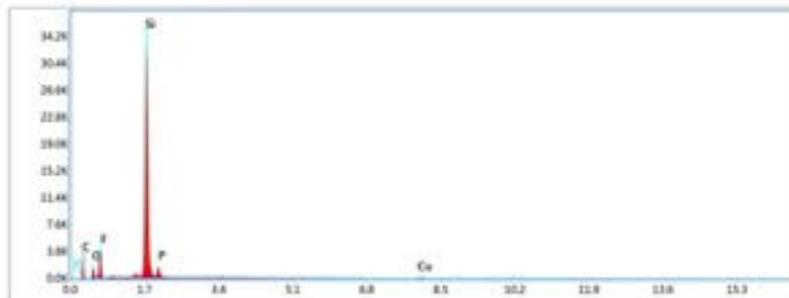


	8% C K
	3% O K
	8% F K
	75% Si K
	5% P K
	1% Cu K



128.5

Sum Spectrum



Smart Quant Results

Element	Weight %	Oxide %	Net cps	EQC %
C	36.7	52.4	107.1	10.2
O	10.2	10.9	34.2	10.4
F	10.8	14.3	100.1	9.5
Si	20.8	20.8	1807.0	2.9
P	3.0	1.0	81.4	7.1
Ca	0.8	0.7	9.0	12.4

5.8 Allegato VI (Campione CP46_AC)

Analisi EDS del campione Cp46.

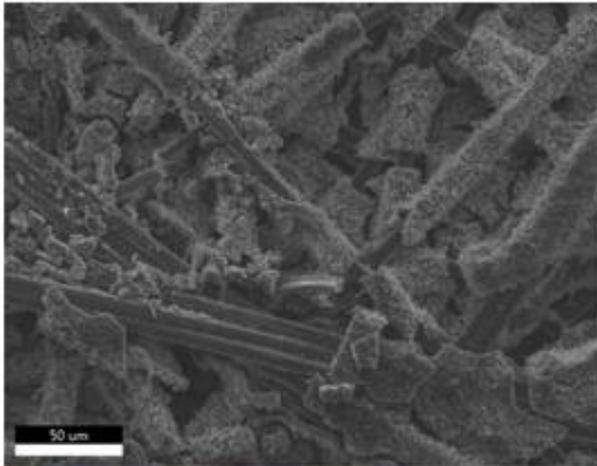
EDAX APEX

Page 1

CP

Author: Apex User
Creation: 07/18/2018 12:17:27 PM
Sample Name: Cp46-T0030

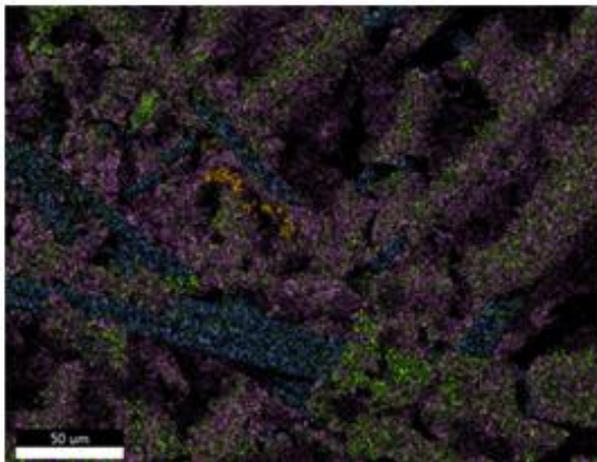
B-1k



Image

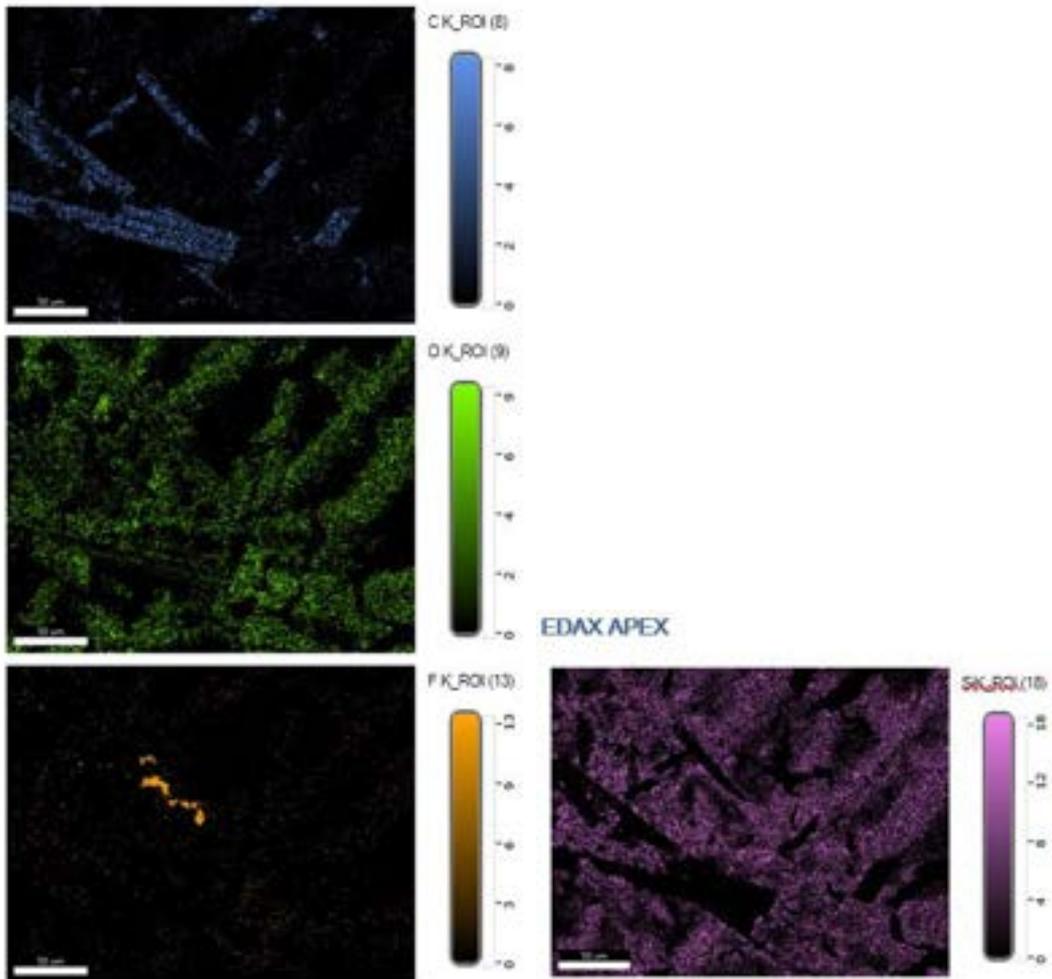
Live Map 1

ElementOverlay



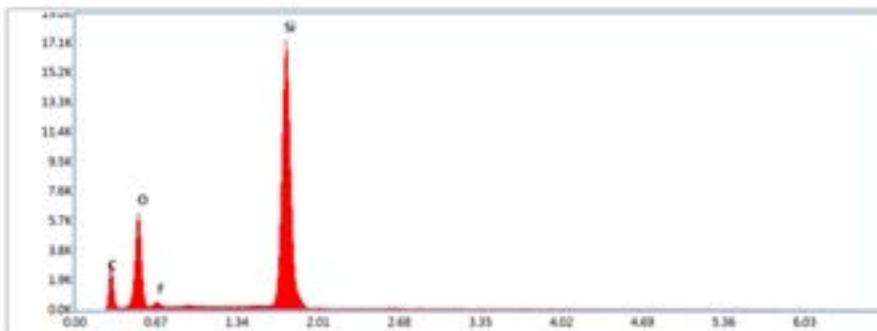
	11% C K
	18% O K
	2% F K
	70% Si K

EDAX APEX



WV: 10 Mag: 800 **Depth: 20** Live Time(s): 102.8 Amp Time(µs): 3.84 Resolution(kV): 128.0

Sum Spectrum



Smart Quant Results

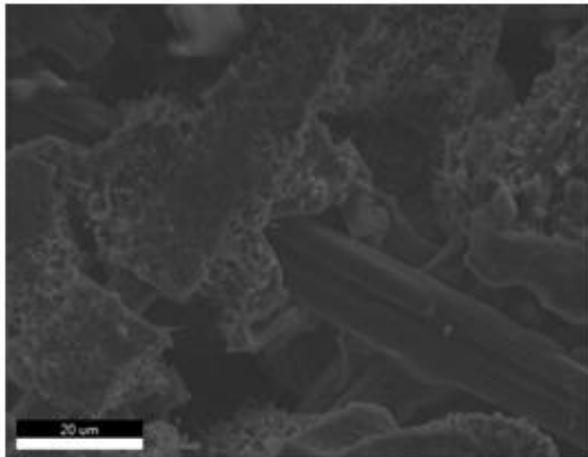
Elements	Weight %	Atomic %	Net cps	Error %
C K	20.9	33.3	81.6	10.9
O K	21.8	26.5	248.2	7.9
F K	1.5	1.3	15.4	10.8
Si K	56.2	38.9	894.9	2.5

EDAX APEX

Page 1

Author: Apex User
Creation: 07/18/2018 3:15:24 PM
Sample Name: Cp40-T0030

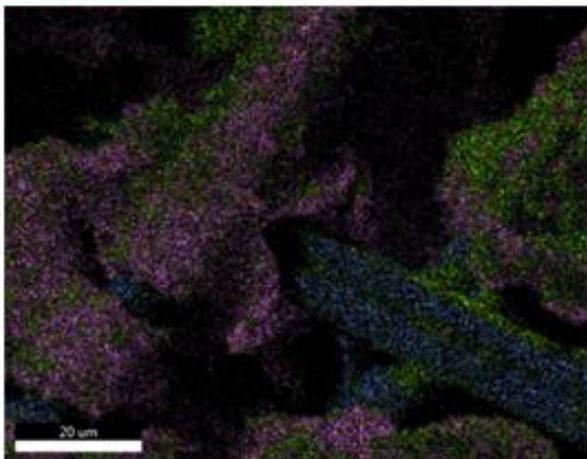
C1-31c



Image

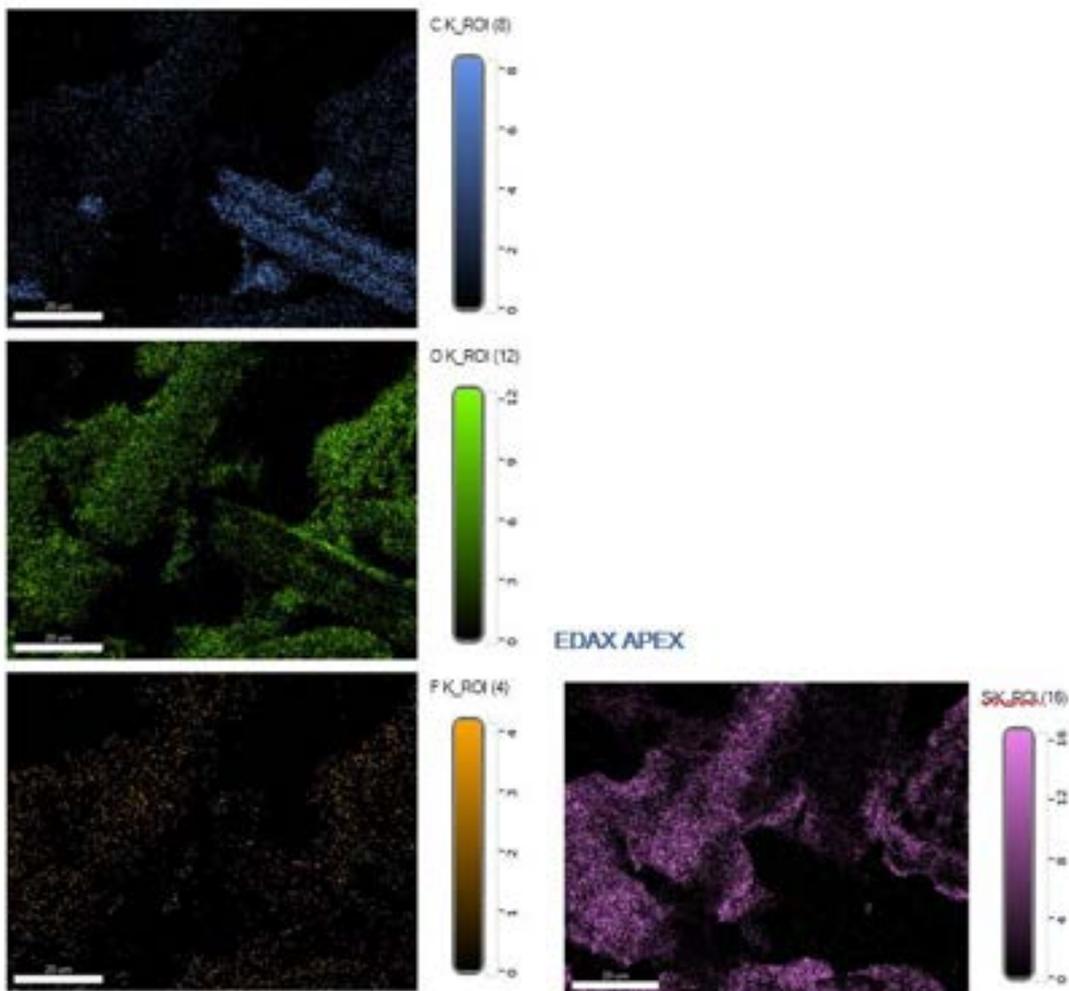
Live Map 1

ElementOverlay



	14% C K
	29% O K
	2% F K
	55% Si K

EDAX APEX

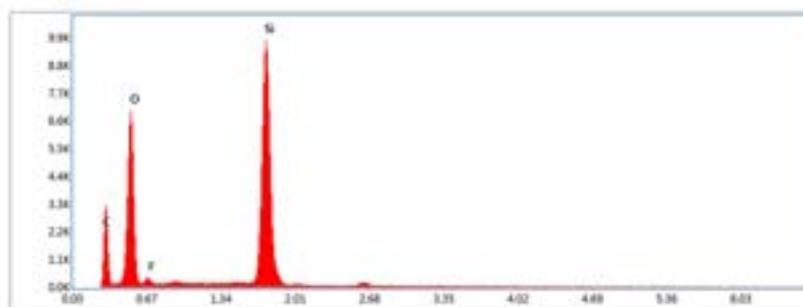


EDAX APEX

Page 4

128.5

Sum Spectrum



Smart Quant Results

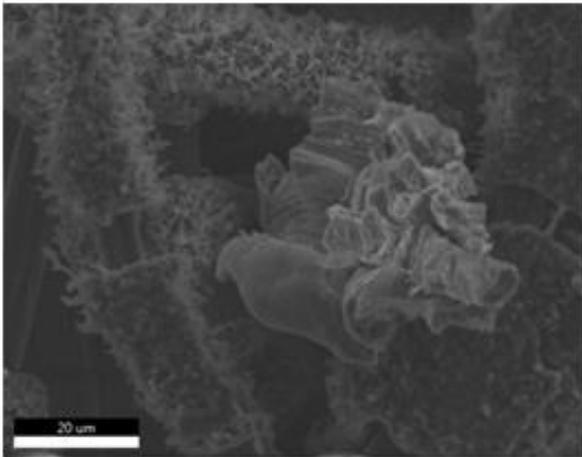
Elements	Weight %	Atom %	Net Int.	Error %
C	25.7	35.5	91.5	10.4
O	31.6	35.3	262.0	7.6
F	1.8	1.1	13.8	13.4
Si	40.7	27.6	321.0	2.8

EDAX APEX

Page 1

Author: Apex User
Creation: 07/18/2018 3:29:36 PM
Sample Name: Cp46-T0030

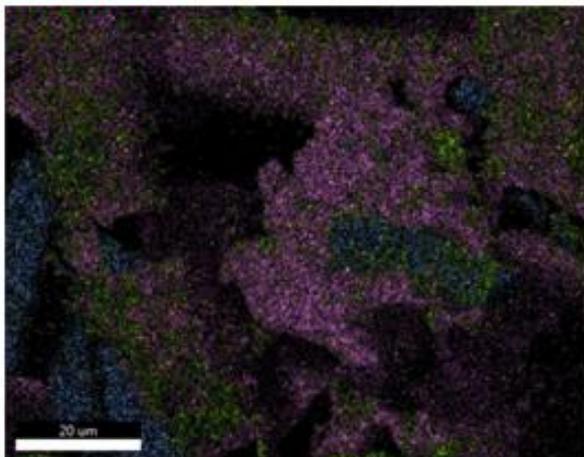
C2-3k



Image

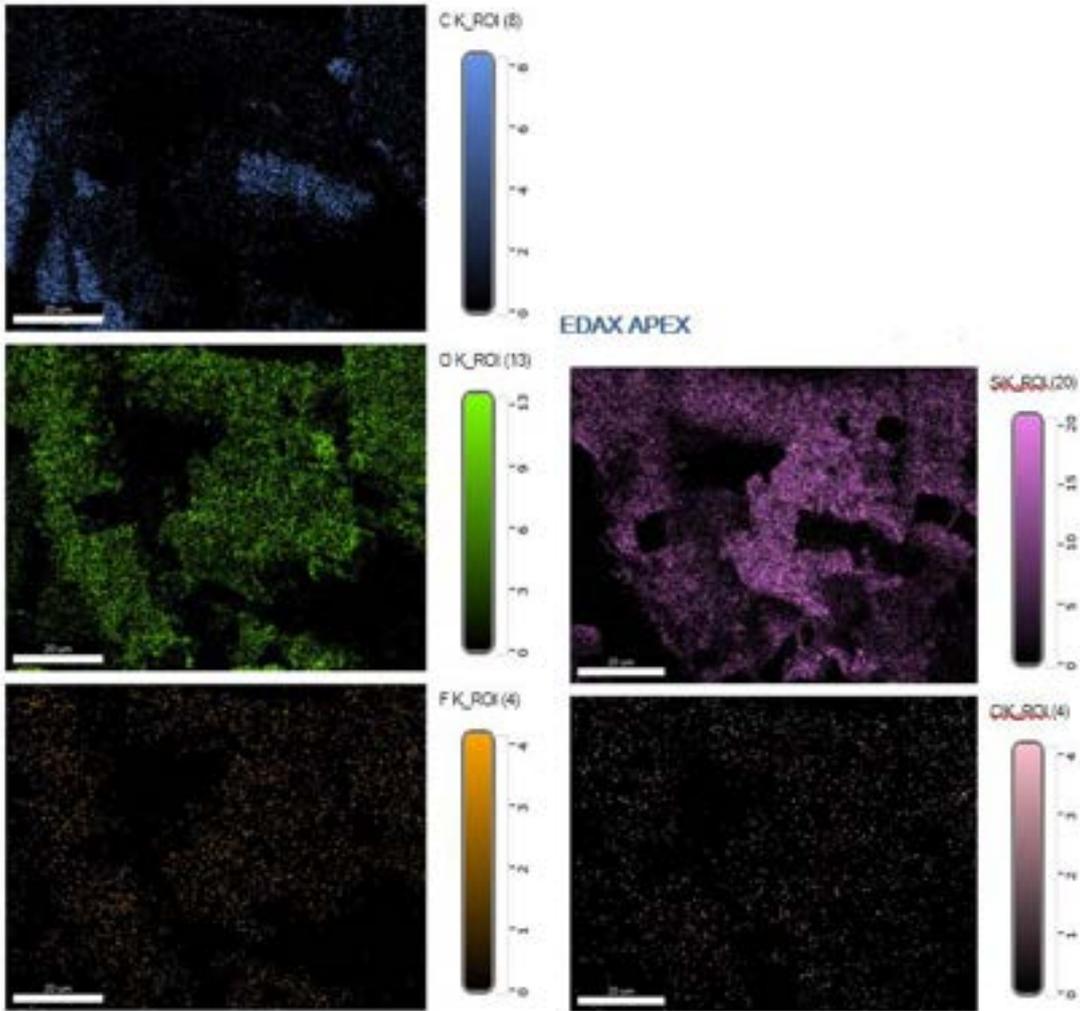
PhaseROI 2

ElementOverlay



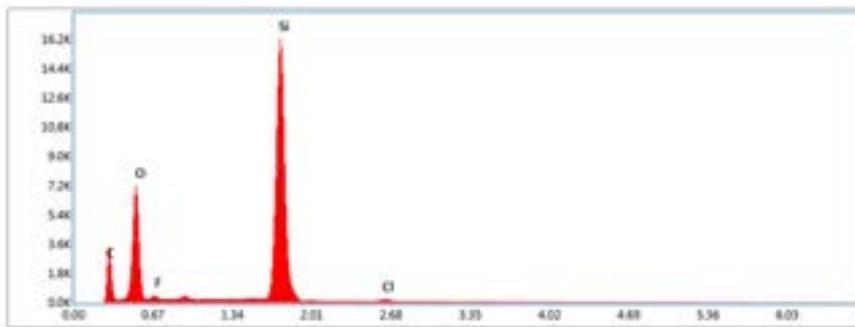
	11% C K
	22% O K
	2% F K
	64% Si K
	1% Cl K

EDAX APEX



128.5

Sum Spectrum



Smart Quant Results

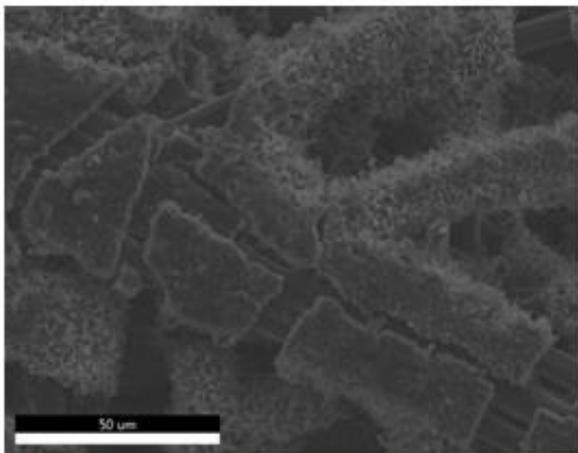
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	21.9	34.5	94.5	10.8
O K	24.8	28.1	288.0	7.8
F K	1.0	1.0	12.4	12.5
Si	81.4	34.7	850.0	2.7
Cl	1.1	1.1	9.1	12.4

EDAX APEX

Page 1

Author: Apex User
Creation: 07/18/2018 3:42:01 PM
Sample Name: Cp46-T0030

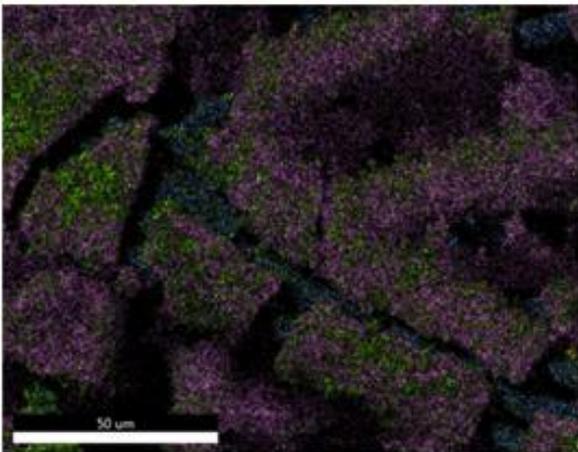
D-2k



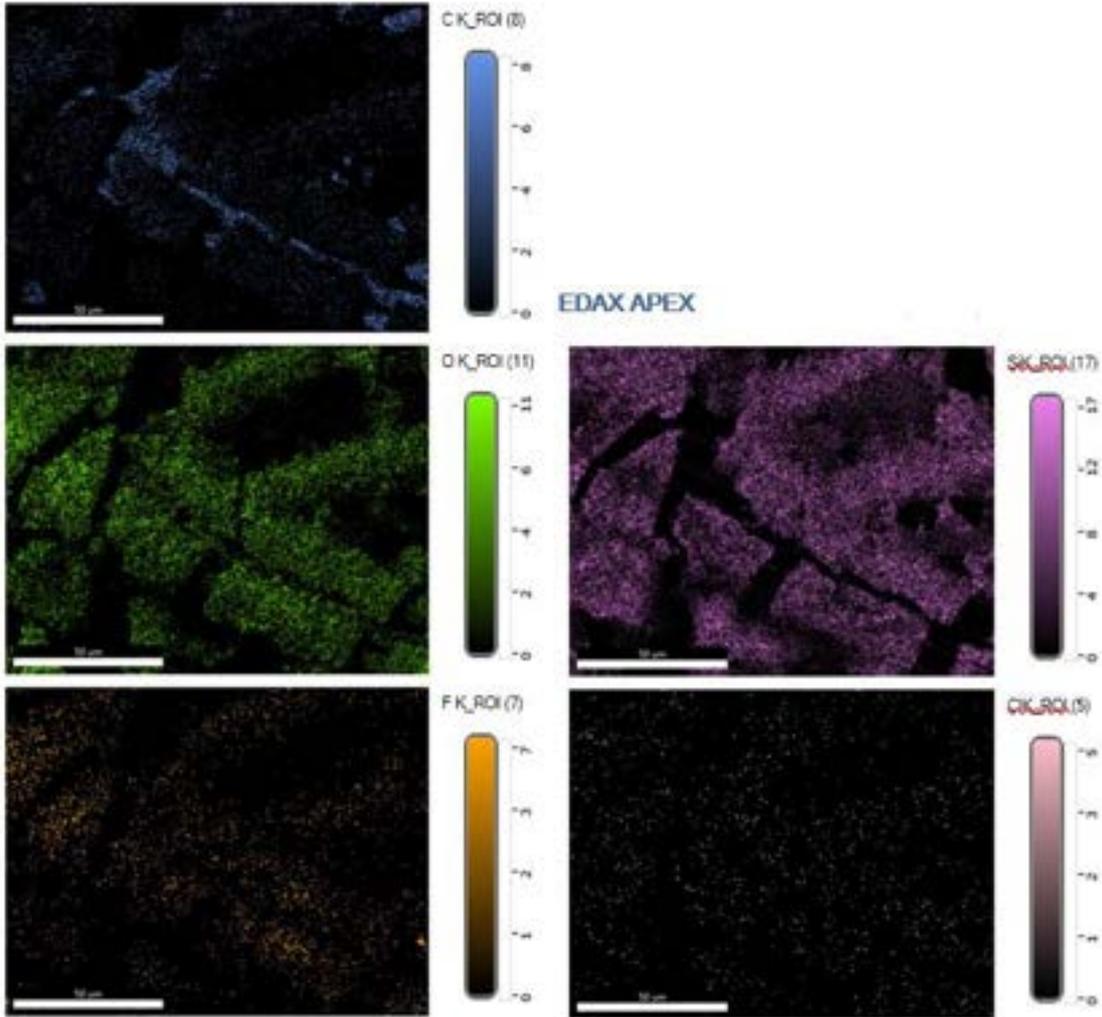
Image

Live Map 1

ElementOverlay

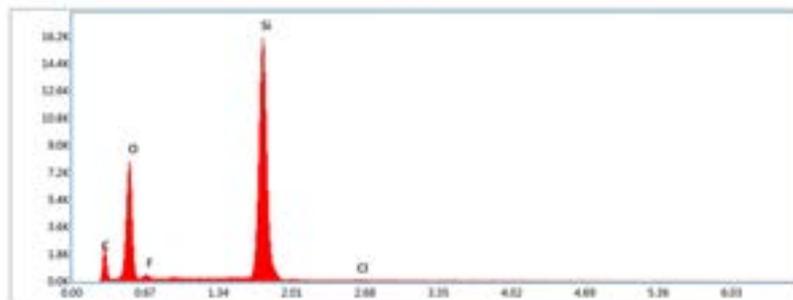


EDAX APEX



128.1

Sum Spectrum



Smart Data Results

Element	Weight %	Atomic %	Net cps	Error %
C K	16.8	27.8	67.6	11.0
O K	27.3	33.3	302.8	7.8
F K	1.4	1.2	16.4	11.1
Si L	33.8	27.4	645.1	2.7
Cl K	0.8	0.3	4.8	16.9