



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione elettrochimica di nanofili di silicio cresciuti su substrati alternativi

M. Moreno, M. Ottaviani, M. Pasquali, P.P. Prosinì

## CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI NANOFILI DI SILICIO CRESCIUTI SU SUBSTRATI ALTERNATIVI

M. Ottaviani , M. Pasquali (Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria, "Sapienza" Università di Roma)

M: Moreno, 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 elettrodici per batterie innovative"

Responsabile scientifico ENEA: Fabrizio Alessandrini

Responsabile scientifico Sapienza Università di Roma: Mauro Pasquali

## Indice

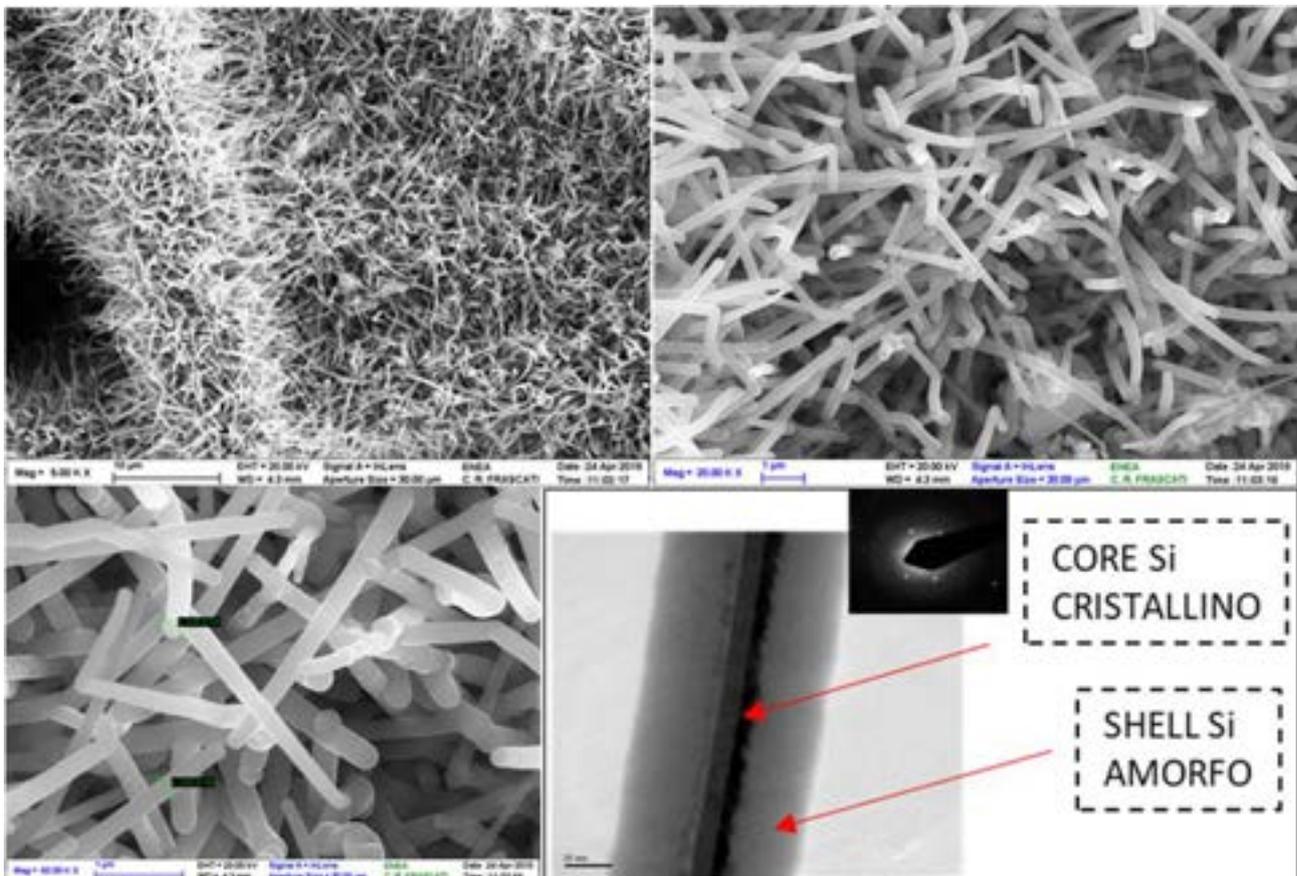
SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	8
2.2 PREPARAZIONE DELLE CELLE.....	8
2.3 VOLTAMMETRIA CICLICA RISULTATI .....	9
2.4 CICLAZIONI GALVANOSTATICHE: OTTIMIZZAZIONE DEL PROTOCOLLO .....	10
2.5 CICLAZIONI GALVANOSTATICHE: ADDITIVI DELL'ELETTROLITA .....	14
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	17

## Sommario

In questo rapporto tecnico vengono descritte le caratterizzazioni elettrochimiche di anodi composti da nanostrutture di silicio (nanofili). Questi vengono ottenuti, nel laboratorio ENEA di Frascati (Report ENEA RdS/PAR2017/152), mediante tecnica di deposizione chimica da vapore (CVD), utilizzando come precursore gassoso il silano e come metallo catalizzatore il rame. In precedenza il substrato utilizzato è stato l'acciaio; in questa annualità si è utilizzato come substrato il carbon paper. I campioni cresciuti su carbon paper sono stati caratterizzati morfologicamente dal gruppo del Prof. Mauro Pasquali del Dipartimento SBAI dell'Università di Roma "La Sapienza" (Report ENEA RdS/PAR2017/153). Le caratterizzazioni elettrochimiche (voltammetria ciclica e ciclazioni galvanostatiche) sono state effettuate in semi-celle vs. Li metallico, in elettroliti liquidi convenzionali (LP30) o modificati con aggiunta di additivi per migliorare la formazione del film passivante sul silicio. In questa annualità dopo alcune prove preliminari, sono stati ottimizzati i parametri di ciclazione come la finestra di potenziale, un primo ciclo a rate più lento, e l'aggiunta di additivi come il Fluor Etilen Carbonato (FEC) nell'elettrolita classico. Si è stabilito un protocollo solido di esecuzione degli esperimenti che presuppone, come prima cosa, un controllo della quantità di acqua nell'elettrolita, in quanto anche una minima quantità (< 100 ppm di acqua) può inficiare la buona riuscita dell'esperimento. Inoltre si è introdotto l'utilizzo di un separatore polimerico per diminuire peso e volume e per facilitare il disassemblaggio in funzione delle analisi chimico-fisiche post mortem.

## 1 Introduzione

In questo rapporto vengono descritte le attività relative alla caratterizzazione elettrochimica (ciclazioni galvanostatiche, voltammetrie cicliche) di anodi di silicio nanostrutturati [1, 2, 3]. In particolare sono state valutate le prestazioni elettrochimiche di nanofili di silicio cresciuti tramite tecnica di Chemical Vapor Deposition (CVD) mediante il meccanismo Vapor Liquid Solid (VLS) utilizzando come catalizzatore delle nanoparticelle di rame, depositate su supporto carbonioso a basso peso (carbon paper). I campioni ottenuti sono dei nanofili di silicio con diametri di 200-300 nm e lunghezze maggiori di 5  $\mu\text{m}$  distribuiti in maniera omogenea sulle fibre di carbon paper con una densità elevata (2-5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ). La loro struttura è costituita da silicio cristallino nella parte più interna (core) e da silicio amorfo nello strato più esterno (shell) come mostrato in figura 1. Il core cristallino garantisce un corridoio conduttivo efficace tra materiale attivo (Si) e il collettore di corrente mentre la shell di silicio amorfo nella parte esterna dei fili facilita l'alligazione tra gli ioni di litio e il silicio [4]. I dettagli del processo di crescita e delle morfologie ottenute sono riportati nel relativo rapporto tecnico redatto dal gruppo di ENEA-Frascati della dottoressa Montereali (FSN-TECFIS-MNF). Su tali materiali è stata portata avanti anche una approfondita caratterizzazione morfologica (SEM), composizionale (EDS) e strutturale (XRD) in collaborazione con il gruppo del Prof. Mauro Pasquali dell'Università di Roma "La Sapienza" (dipartimento SBAI).



**Figura 1. Immagini SEM a diversi ingrandimenti dei nanofili e in basso a destra immagine TEM che mostra la struttura core-shell dei campioni. Immagini gentilmente concesse dal gruppo di ENEA Frascati della Dott.ssa Montereali.**

Gli anodi a base di silicio sono considerati molto promettenti per lo sviluppo della cosiddetta "generazione 3b" delle batterie Litio-ione ovvero le batterie litio-ione avanzate per applicazioni sia a più alta energia che a più alta potenza. Il silicio rappresenta l'anodo ideale poichè possiede sia un'elevata densità di energia volumetrica ( $9786 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ ) che gravimetrica ( $\approx 4000 \text{ mAh}/\text{g}$ ) in corrispondenza della litiazione completa ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ) [5], ma per determinare le prestazioni effettive del sistema si deve valutare la cella nel suo

complesso e diventa quindi fondamentale la riduzione del peso dei materiali non elettrochimicamente attivi come ad esempio il supporto conduttivo che permette il passaggio di elettroni dal materiale anodico al circuito esterno. In una cella agli ioni di litio il contributo alla capacità totale viene, infatti, espresso tenendo conto della capacità teorica specifica dell'anodo ( $C_A$ ) del catodo ( $C_C$ ) ma anche della massa specifica ( $1/Q_M$  espressa in  $g\ mAh^{-1}$ ) degli altri elementi che compongono la cella (ad esempio il separatore, l'elettrolita e i collettori di corrente). Il fattore  $1/Q_M$  assume un valore differente a seconda della geometria e delle dimensioni della cella e tenuto conto anche del suo contributo la capacità totale della cella viene espressa come segue:

$$\text{Capacità specifica totale della cella (mAhg}^{-1}\text{)} = \frac{1}{(1/C_A) + (1/C_C) + (1/Q_M)}$$

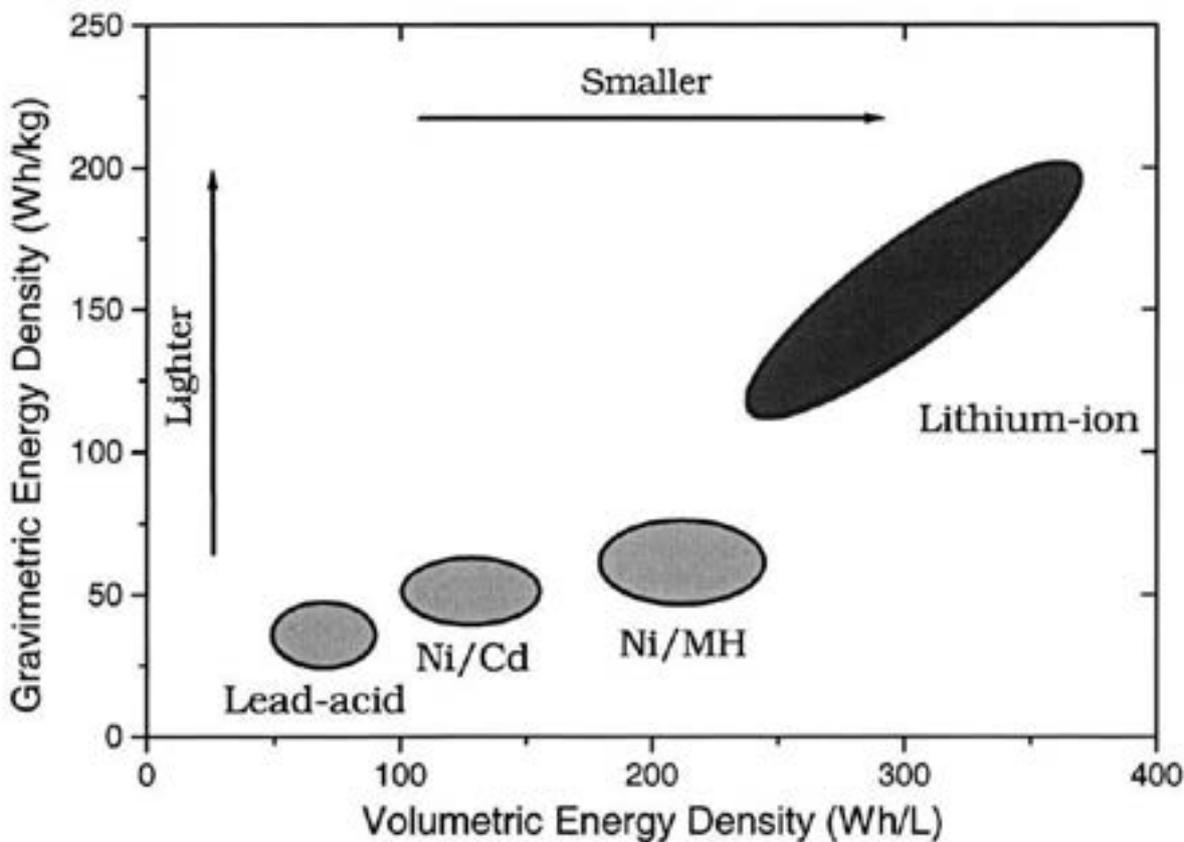


Figura 2. Comparazione dell'energia gravimetrica e volumetrica tra i diversi sistemi di batterie ricaricabili [6].

Per tale ragione come substrato è stato scelto il carbon paper, un materiale molto leggero (circa  $10\ mg/cm^2$ ), rispetto, ad esempio, all'acciaio utilizzato in passato (circa  $400\ mg/cm^2$ ) che in prospettiva di utilizzare questo materiale anodico in una cella completa può portare ad ottenere una maggiore capacità specifica (mAh/g) totale del sistema. Grazie, inoltre, alla natura fibrosa del substrato i nanofili di silicio si sono sviluppati in modo da avere degli ampi spazi tra di essi che facilitano l'espansione di volume durante l'alligazione Si-Li. La scelta di un materiale carbonioso ha garantito inoltre un buon contatto elettrico tra materiale attivo (nanofili di silicio) e il collettore di corrente.

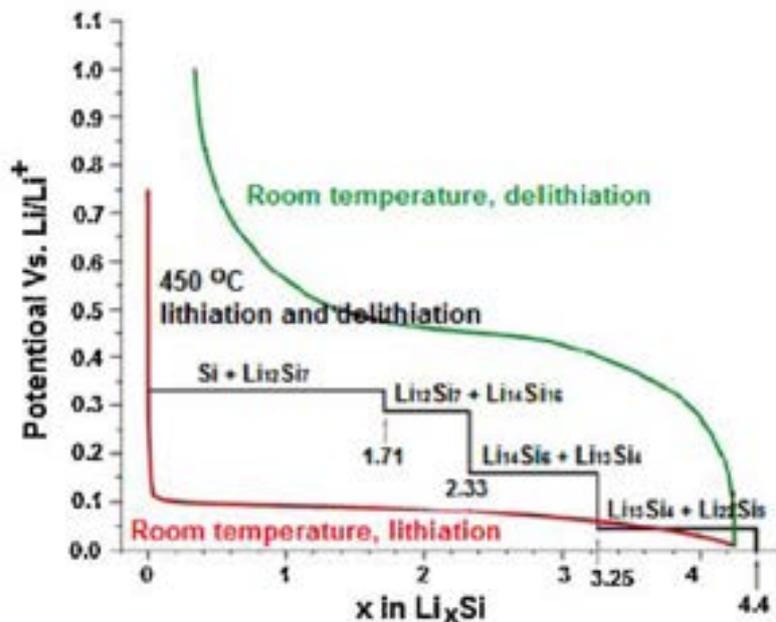
Una cella completa è costituita da un anodo (elettrodo a potenziale minore) che viene accoppiato ad un catodo (controlettrodo a potenziale maggiore); durante il processo di scarica l'anodo fornisce gli elettroni al circuito esterno e contemporaneamente gli ioni  $Li^+$  (cationi) migrano attraverso la soluzione elettrolitica verso il catodo. Nel caso preso in esame il materiale attivo (silicio) è un materiale anodico che ha un

potenziale standard rispetto ad idrogeno di -0.10V. Nelle celle sperimentali che sono state utilizzate è stato testato rispetto al litio metallico che ha un potenziale di ossidazione maggiore (-3.04V rispetto ad idrogeno). In tale configurazione, detta a semicella, sul silicio durante la scarica avviene una semireazione di riduzione, ovvero assume un comportamento di tipo catodico ed il litio assume il ruolo di materiale anodico. Per tale motivo nella trattazione che segue si è preferito indicare i processi di scarica e carica rispettivamente con i termini di litiazione e delitiazione per evitare eventuali ambiguità sui processi termodinamici in atto durante la ciclazione.

**Tabella 1. Strutture cristalline delle varie leghe Li-Si e i corrispondenti valori dei volumi della cella unitaria [7].**

Compound and crystal structure	Unit cell volume ( $\text{\AA}^3$ )	Volume per silicon atom ( $\text{\AA}^3$ )
Silicon cubic	160.2	20.0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ , ( $\text{Li}_{1.71}\text{Si}$ ) orthorhombic	243.6	58.0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ , ( $\text{Li}_{1.71}\text{Si}$ ) rhombohedral	308.9	51.5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , ( $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ ) orthorhombic	538.4	67.3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ) cubic	659.2	82.4

In letteratura [7] è stato ormai confermato che nel processo di alligazione tra il silicio cristallino e il litio si ha la formazione di quattro leghe Li-Si a partire da  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  fino ad arrivare alla lega  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  che corrisponde alla completa alligazione a cui corrisponde una capacità di 4200 mAh/g (Tabella 1 e figura 3). Gli studi sul sistema binario litio/silicio hanno mostrato come per ogni atomo di silicio possono essere alligati 4.4 ioni litio, la cui inserzione all'interno della struttura cristallina del silicio determina una variazione di volume pari ad un aumento del 400% per la lega  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Questo fenomeno è uno dei maggiori punti deboli del silicio come materiale anodico: soprattutto nel caso del silicio cristallino si verifica dopo pochi cicli la completa polverizzazione del materiale.



**Figura 3. Profili di litiazione e delitiazione del sistema binario Li-Si in cui in nero sono indicati la serie di plateau teorici che corrispondono alle varie trasformazioni di fase da silicio cristallino a silicio amorfo fino alla fase metastabile  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  che si ha al di sotto deli 50 mV [5].**

Nel caso dei nanofili di silicio con struttura core-shell si deve tener conto che sia il silicio cristallino che quello amorfo possono alligare il litio ma a potenziali leggermente diversi [4]. Come si vede anche dalla curva rossa in figura 3, il silicio cristallino alliga il litio ad un valore di potenziale di circa 100-120 mV. Invece il silicio amorfo [4,8-9] reagisce con il litio ad un potenziale più alto: circa 220 mV. Questa lieve differenza di potenziale potrebbe essere oggetto di un prossimo studio per limitare l'alligazione al solo silicio amorfo con un duplice obiettivo: sfruttare la maggiore disponibilità alla variazione volumetrica del silicio amorfo e preservare il core cristallino che garantisce un buon contatto elettrico tra il materiale attivo e il collettore di corrente.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

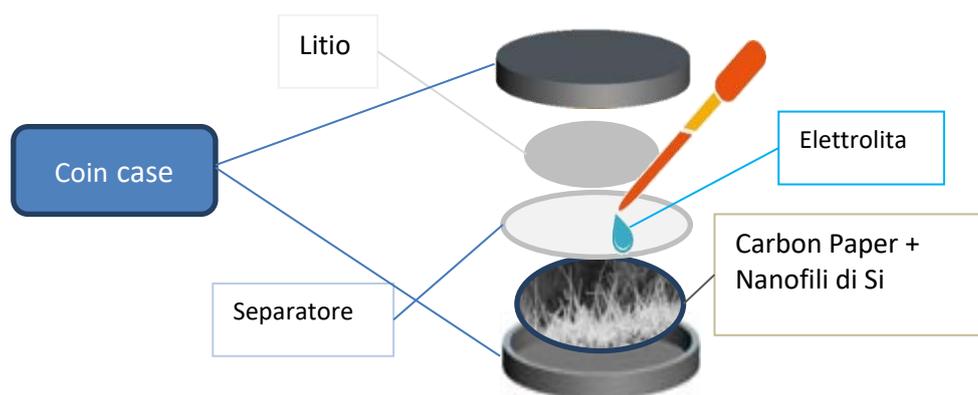
### 2.1 Metodologie sperimentali di caratterizzazione elettrochimica

Le proprietà elettrochimiche del materiale, ovvero la sua densità di energia gravimetrica (o capacità specifica generalmente espressa in mAh/g) nel processo di carica e scarica, la reversibilità di tali processi e la durata della batteria sono state valutate attraverso le seguenti procedure:

- Ciclazioni galvanostatiche, che consistono in processi di carica e scarica effettuati ad un valore di corrente costante, non necessariamente uguale per i due processi. Le procedure galvanostatiche vengono definite di volta in volta in base alla proprietà specifiche del materiale, con particolare riferimento all'intervallo di potenziale in cui si ha il controllo dei processi termodinamici, e la formazione dello strato passivante (SEI) che si forma alla fine del primo processo di scarica.
- Voltammetrie cicliche in cui vengono impostate delle scansioni di potenziale a differenti velocità, entro un certo intervallo di potenziale, che permettono di definire la finestra di potenziale in cui la cella lavora in condizioni di stabilità.

Tali analisi sono state effettuate rispettivamente utilizzando un ciclatore Maccor 4000 multicanale e un potenziostato Solartron 1287/1260.

### 2.2 Preparazione delle celle



**Schema 1. Schematizzazione dell'assemblaggio delle celle sperimentali.**

Per effettuare le prove elettrochimiche il materiale attivo è stato assemblato in celle di tipo a bottone (coin cell di tipo 2016), come contro elettrodo è stato utilizzato un dischetto di litio metallico di circa 12 mm, come separatore dapprima dei dischetti di lana di vetro (Whatman Grade GF/A) e successivamente un separatore polimerico (Celgard 2325) con diametri di 16mm imbibiti di soluzione elettrolitica composta da un solvente bicomponente (LP30 della Merck) costituito da Etilen Carbonato/Di-Metil Carbonato (EC/DMC) in rapporto 1:1 e un sale di litio (LiPF<sub>6</sub>) in concentrazione 1 molare (schema 1). La cella è stata assemblata

all'interno di una camera a temperatura e umidità controllata (*dry room* con umidità <0.1%, T=20°C) o in *glove box* con atmosfera inerte di Argon in modo da minimizzare i rischi legati alla violenta reazione tra il litio metallico e l'acqua presente nell'aria.

Di seguito in figura 4 vengono mostrate le varie fasi di assemblaggio di una cella sperimentale.



Figura 4. Foto delle varie fasi di assemblaggio delle celle sperimentali.

### 2.3 Voltammetria ciclica risultati

Attraverso la voltammetria ciclica è stato possibile determinare la finestra di potenziale del materiale, ovvero l'intervallo di tensione in cui l'elettrodo risulta stabile. La voltammetria ciclica consiste nell'effettuare delle scansioni di potenziale entro certi intervalli a differenti velocità e permette di determinare oltre che la finestra di potenziale caratteristica del materiale anche i picchi che corrispondono al valore di tensione a cui avviene la litiazione e la delitiazione (figura 5).

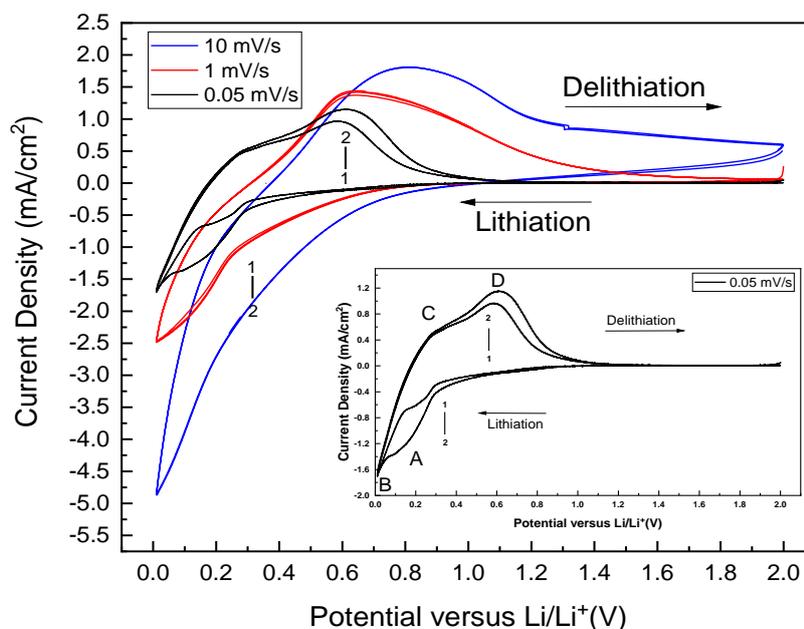


Figura 5. Nel grafico sono state riportate le voltammetrie cicliche effettuate a diverse velocità e nel riquadro inserito viene evidenziata quella a più bassa velocità. Con le lettere A e B sono indicati i picchi corrispondenti alla litiazione e con C e D quelli della delitiazione.

Per effettuare tale analisi sono state impostate tre successive voltammetrie cicliche a velocità decrescenti (rispettivamente di 10 – 1 - 0.005 mV/s) in una finestra di potenziale tra 0.005 V e 2 V, ripetendo due volte le scansioni. Attraverso tale misura è stato possibile definire una finestra di potenziale tra 0.005-0.9V dove avvengono le reazioni elettrochimiche sul silicio. Si vede anche che tale finestra sembra allargarsi con l'aumento della velocità di scansione per effetto in realtà della cinetica lenta di alcune delle reazioni del sistema in esame. Questo tipo di analisi ci ha fornito informazioni interessanti da utilizzare nelle ciclazioni galvanostatiche, permettendoci di ottimizzare il protocollo di ciclazione.

**Tabella 2. Valori corrispondenti ai picchi della CV nel dettaglio in figura 5.**

PICCO	1° CICLO	2° CICLO
(A)	≈ 250 mV	≈ 140 mV
(B)	≈ 10 mV	≈ 10 mV
(C)	≈ 280 mV	≈ 280 mV
(D)	≈ 580 mV	≈ 620 mV

Come già detto, i nanofili analizzati presentano una struttura core-shell e pertanto in questo caso l'analisi dei picchi di litiazione e delitiazione va fatta tenendo conto della coesistenza della fase cristallina e amorfa. Analizzando la curva con i picchi più definiti, ottenuta con una velocità di scansione minore (curva nera in figura 5, evidenziata nel dettaglio), si può notare un primo picco intorno a 250 mV (picco A) che come descritto nel lavoro di Li-Feng Cui [4] corrisponde alla litiazione della shell amorfa di silicio. Nel medesimo lavoro viene messo in evidenza che nella struttura core-shell in un range tra 150-70 mV continua la litiazione della shell amorfa e contemporaneamente si ha l'amorfezza del core cristallino a causa dell'alligazione con il litio. Tale spiegazione risulta compatibile con il valore del picco A osservato nel secondo ciclo che risulta meno pronunciato e con una forma più a campana ad un valore di potenziale più basso (140 mV). Ciò può voler dire che durante il primo ciclo il litio viene alligato solo nella shell esterna amorfa, ma già nel secondo ciclo l'alligazione avviene anche più in profondità.

Al potenziale di circa 10 mV si ha la completa litiazione del silicio in corrispondenza della fase metastabile  $Li_{22}Si_5$ . Osservando i picchi di delitiazione si ha un picco più pronunciato (D) a 580 mV nel primo ciclo e a 620 mV nel secondo che risultano entrambi al di sopra del valore di 450 mV riportato nel lavoro di Li-Fen Cui attribuito alla coesistenza della fase cristallina  $Li_{15}Si_4$  e la fase amorfa  $Li_xSi$ . Allo stesso modo il secondo picco di delitiazione 280 mV (picco C) che si trova più in alto rispetto al picco a 170 mV riportato nel lavoro di Cui. È interessante notare che i picchi che subiscono un sensibile cambiamento tra primo e secondo ciclo sono il picco A e il picco D che corrispondono alle reazioni del silicio amorfo della shell con il litio rispettivamente in scarica (litiazione) e in carica (delitiazione). Questo denota che durante il primo ciclo la shell subisce una modifica strutturale parzialmente reversibile, compatibile con la formazione del SEI e relativa capacità irreversibile. Tale risultato ha guidato la successiva scelta di un protocollo di ciclazione galvanostatica che ponesse attenzione sul primo ciclo effettuato sul materiale per poter controllare la qualità delle performance elettrochimiche dei cicli successivi.

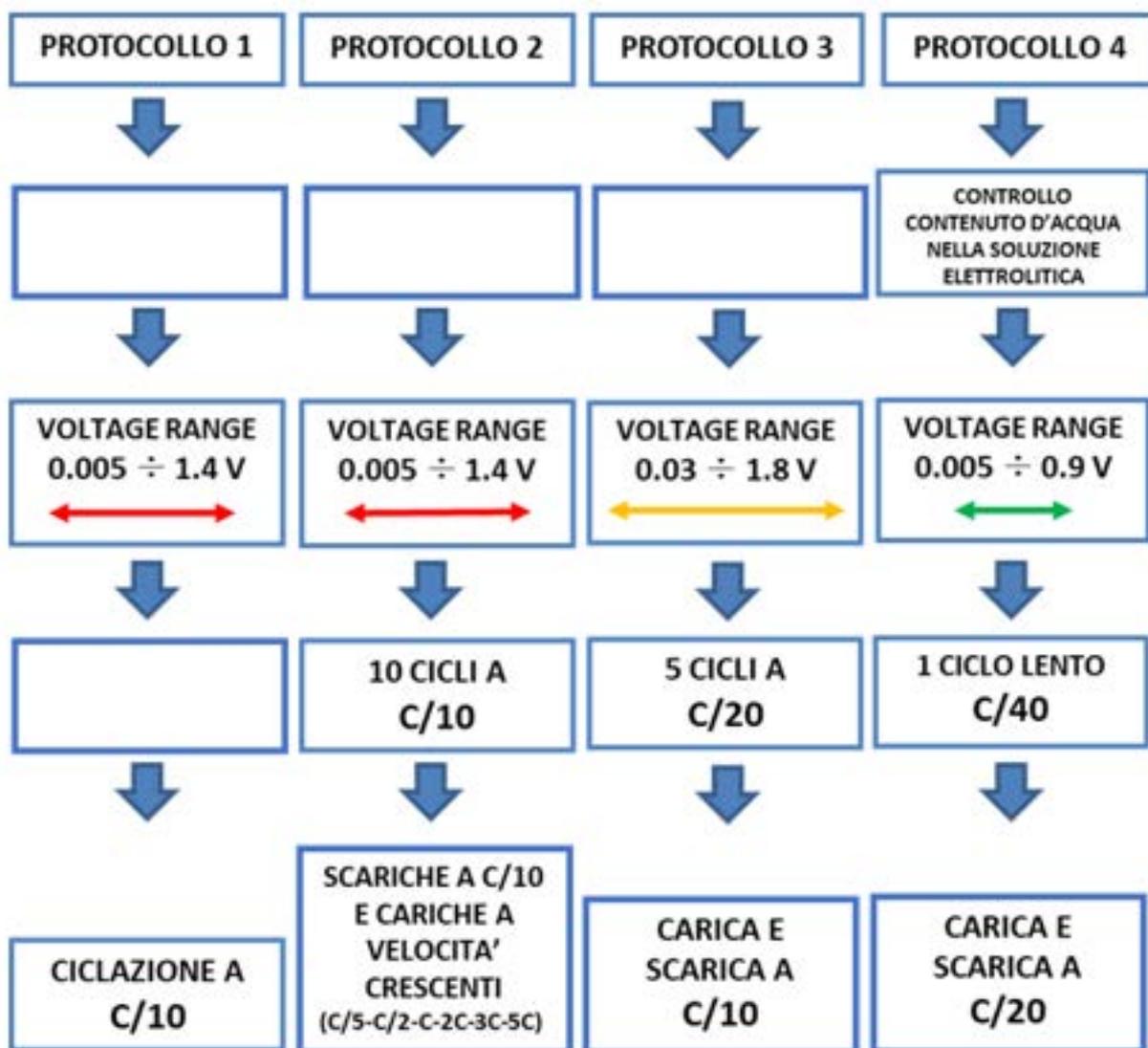
## 2.4 Ciclazioni galvanostatiche: ottimizzazione del protocollo

Numerosi campioni provenienti da differenti campagne di sintesi sono stati sottoposti a cicli galvanostatici a temperatura costante (20°C). Inizialmente sono stati utilizzati parametri di ciclazione standard per valutare le prestazioni a rate costante, nello specifico C/10 ("Protocollo 1" in Schema 2), e a rate variabile in

carica ("Protocollo 2" in Schema 2). Dopo i primi risultati, e grazie alla prova della voltammetria ciclica a bassa velocità, si è ritenuto necessario ottimizzare il protocollo, modificando alcuni parametri:

1. Introduzione di un "pre-ciclo" lento.

Per un corretto funzionamento dell'anodo in silicio è fondamentale che si formi un SEI (Solid Electrolyte Interface) stabile, uniforme e sottile. Per fare ciò si è introdotto un passaggio iniziale che consiste in un ciclo di litiazione e delitiazione molto lento (C/40) prima della ciclazione a velocità più sostenuta. Questo accorgimento è stato dimostrato essere valido da vari gruppi di ricerca [10,11] ed è stato confermato anche nel nostro caso. Infatti, come risulta evidente dalla figura 6, i cicli con il protocollo ottimizzato (figura 6 grafico a destra) presentano degli andamenti molto meno irregolari e dei valori di capacità di scarica molto più alti, con una migliore reversibilità dei processi di litiazione e delitiazione. Il protocollo di ciclazione ottimizzato prevede quindi un primo ciclo a velocità molto bassa (C/40) e i successivi 50 cicli di litiazione e delitiazione ad una velocità doppia (C/20), ma comunque utilizzando correnti molto basse ( $\approx 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ).



Schema 2. Diagrammi di flusso dei diversi protocolli di ciclazione galvanostatica adottati.

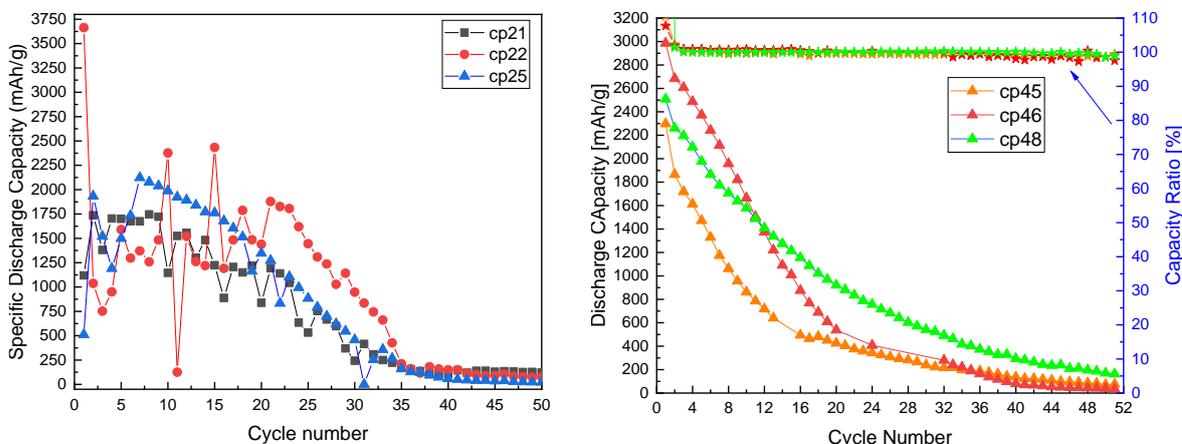


Figura 6. Confronto degli andamenti delle capacità di litiazione dei campioni fatti ciclare secondo il protocollo 1 (sinistra) e il protocollo 4 (destra). Nel riquadro di sinistra il rapporto di capacità di litiazione/delitiazione non è stato riportato in quanto troppo irregolare.

2. Riduzione della finestra elettrochimica.

Un altro parametro che è stato ottimizzato nel corso di questa annualità è stato quello della finestra di potenziale. Da letteratura [10,11] il silicio viene testato (caricato) contro il litio fino a potenziali di circa 1.4 V in modo da essere sicuri che siano avvenute completamente le reazioni di delitiazione. Come già detto per le voltammetrie cicliche, tali processi possono avere delle cinetiche non favorevoli e quindi il potenziale al quale il silicio è completamente “delitiato” può variare con la velocità di ciclazione. Purtroppo non è comunque detto che aumentando il potenziale di fine carica si riesca a far avvenire del tutto le reazioni e nel contempo si possono innescare delle reazioni parassite che consumano capacità in maniera irreversibile. Per questo molti [4-5] preferiscono ridurre la finestra di potenziale e rinunciare ad una parte della capacità teorica (da 4200 mAh/g a 3500 mAh/g), alligando un numero minore di ioni di Li allo scopo di minimizzare lo stress a cui la struttura viene sottoposta nell’espansione di volume.

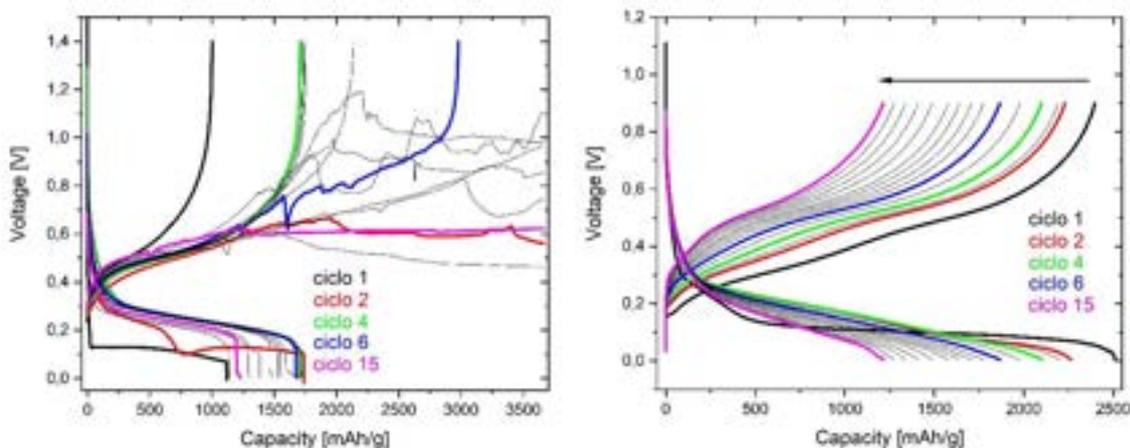


Figura 7. Confronto dei profili (cicli da 1 a 15) delle capacità di litiazione dei campioni fatti ciclare secondo il protocollo 1 (sinistra) e il protocollo 4 (destra). Nei grafici sono riportati i valori di tensione in funzione della capacità specifica.

Nel nostro caso abbiamo verificato, come si vede dal confronto in figura 7, che passando dai test preliminari con finestra di potenziale più ampia (tra 1.4 e 0.005 V) a quelli con finestra elettrochimica ridotta (tra 0.9 e 0.005 V), si ottengono prestazioni più stabili e durature (lato destro figura 7). Si vede proprio dalla forma delle curve nel grafico a sinistra di figura 7 che il profilo viene "sporcato" da altre reazioni parassite che ad esempio possono coinvolgere i composti organici dell'elettrolita. Invece riducendo il cutoff di carica i profili risultano più puliti ed è stato possibile ottenere delle capacità di scarica prossime al valore teorico, almeno nei primi cicli, ed un'ottima reversibilità del processo di litiazione e delitiazione (capacity ratio in fig 6). Da una attenta osservazione della figura 7 (lato destro), si può notare come la scarica (litiazione) del primo ciclo mostri due plateau, mentre ciò non avviene per i successivi. Trattandosi del protocollo 4, questo primo ciclo corrisponde ad una galvanostatica a bassa velocità e rispecchia il fatto che anche nella CV si potevano notare due picchi (A e B) solo riducendo la velocità di scansione. Inoltre, come già discusso nel paragrafo precedente, il profilo a doppio scalino è tipico dell'iniziale formazione del SEI con una parte di capacità che risulta irreversibile.

### 3. Controllo e minimizzazione del contenuto di acqua nell'elettrolita.

Grazie alle prime prove di ciclazione che hanno avuto delle prestazioni molto deludenti, si è verificato che una presenza di impurezza di H<sub>2</sub>O >100ppm (parti per milione) nell'elettrolita comporta una rapida degradazione della cella e un malfunzionamento. Si è per tanto proceduto ad un controllo di routine con titolatore coulometrico Karl-Fischer, che, essendo inserito nel laboratorio ad umidità controllata è in grado di misurare con una sensibilità fino all'unità di ppm.

Infine, trattandosi di nanofili di Si su un supporto di carbon paper ci si è chiesti se quest'ultimo potesse avere una sua capacità intrinseca di litiazione/delitiazione. Il carbon paper, infatti, ha una certa affinità con la grafite che attualmente è usata nelle batterie litio-ione commerciali come materiale anodico (capacità specifica 372 mAh/g). Per verificare ciò si è pertanto assemblata una cella, con le stesse modalità già descritte, utilizzando come elettrodo direttamente il substrato e i medesimi parametri del protocollo di ciclazione (protocollo 4). Tale esperimento è mostrato in figura 8. I risultati ottenuti dal campione di solo carbon paper (CP) hanno permesso di escludere del tutto il contributo del substrato poiché lo stesso contribuisce al massimo con una capacità ≈ 60mAh/g che paragonata al valore del silicio può essere del tutto trascurata.

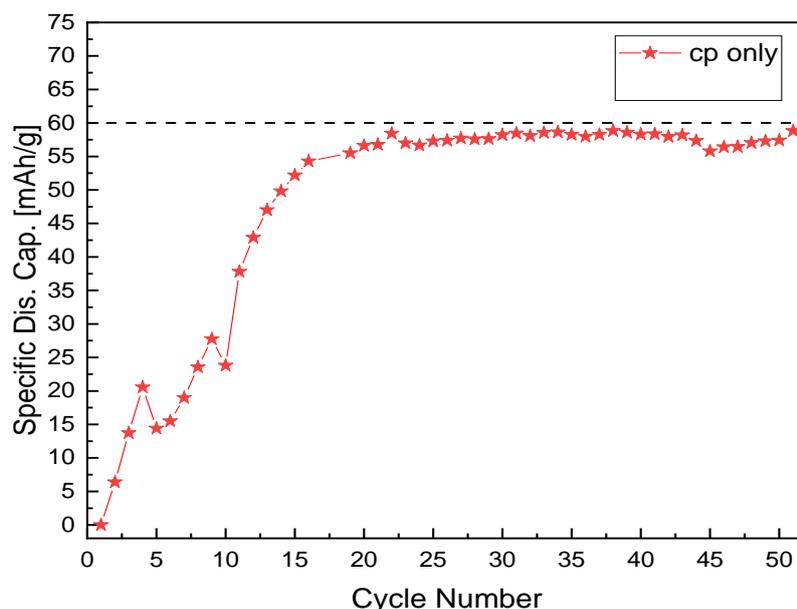


Figura 8. Capacità specifica in funzione del numero di cicli per il solo CP.

Nella tabella 3 sono riassunti i risultati dei numerosi test effettuati, divisi secondo i protocolli utilizzati; per confronto sono riportati anche i valori relativi al solo carbon paper. Nelle prime due colonne sono riportati la capacità di litiazione del materiale testato e il rapporto di capacità riferiti entrambi al primo ciclo. Nelle successive due colonne sono riportati gli stessi valori per il ventesimo ciclo. Nell'ultima colonna si riportano il numero effettivo di cicli in cui la semicella ha erogato una capacità superiore a quella della grafite commerciale (372 mAh/g); si noti che alcuni test hanno dato luogo a comportamenti molto variabili per cui, sebbene la cella possa aver raggiunto un numero congruo di cicli (>20) non è detto che tutti siano stati di capacità sufficiente a superare la soglia della grafite.

**Tabella 3. Tabella riassuntiva delle performance elettrochimiche delle celle analizzate secondo i diversi protocolli. I valori sono da considerarsi valori medi per tutte le repliche dei test effettuati.**

Protocolli di ciclazione	% Capacità di scarica al 1° ciclo rispetto al valore teorico di 3500 mAh/g	Rapporto di Capacità 1°ciclo (%)	% Capacità di scarica al 20° ciclo rispetto al valore teorico di 3500 mAh/g	Rapporto di Capacità 20°ciclo (%)	Numero di cicli con capacità superiore alla grafite (372 mAh/g)
Protocollo 1	≈ 38%	83%	≈34%	44%	32
Protocollo 2	≈ 26%	69%	≈ 20%	20%	4
Protocollo 3	≈ 44%	47%	-	-	5
Protocollo 4	≈ 66%	93%	≈ 16%	99,5%	30
CP only	0	0	≈ 15% (rispetto alla grafite)	99,6%	0

Questo è proprio il caso del protocollo 2, mentre per il protocollo 3 le celle hanno avuto tutte un repentino calo di capacità. Dal confronto tra il protocollo 1 e 4, potrebbe sembrare che il primo dia migliori risultati in termini di capacità di litiazione, ma se si confronta anche il valore del rapporto di capacità (dato dal rapporto tra la capacità di litiazione su quella di delitiazione) si capisce che a quel tipo di cella è stata fornita una grande quantità di energia in carica (delitiazione) che non è stata rilasciata alla scarica successiva. Come discusso in precedenza questo effetto è stato causato da numerosi fattori quale l'elevato cutoff di carica che ha attivato delle reazioni collaterali e la presenza indesiderata di tracce di acqua maggiori di 100ppm. Anche dalla tabella 3 si capisce che la direzione presa ottimizzando il protocollo è quella giusta nell'ottica di migliorare le prestazioni delle celle. Per quanto riguarda la durabilità delle celle, è ancora in studio una correlazione tra la resistenza alla ciclazione, che per il silicio vuol dire comunque cicli di espansione/contrazione, e la forma e il tipo di deposizione dei nanofili forniti dal partner di Enea Frascati.

## 2.5 Ciclazioni galvanostatiche: additivi dell'elettrolita

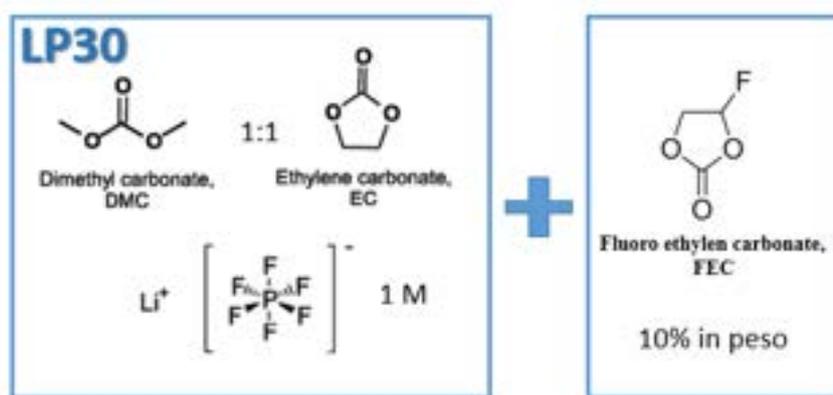
Il silicio, come visto, seppure con un'elevata capacità iniziale, tende a perdere rapidamente la sua capacità con il progredire dei cicli. Questo problema può essere attenuato riuscendo a far formare sul silicio stesso uno strato protettivo chiamato SEI (Solid Electrolyte Interphase), attraverso una serie di riduzioni dei componenti dell'elettrolita, che abbia le seguenti caratteristiche: i) deve poter garantire una stabilità meccanica al materiale attivo; ii) deve comunque avere uno spessore e una composizione chimica tale da garantire una buona conducibilità ionica; iii) deve essere esso stesso stabile nel range di potenziale a cui

viene sottoposta la cella e cioè deve formarsi solo durante il primo ciclo di litiazione e quindi i prodotti di riduzione devono essere insolubili nell'elettrolita.

In letteratura [12-15] un metodo ormai largamente utilizzato per assicurare la formazione di un buon SEI è quello di aggiungere degli additivi a base di carbonati in piccole quantità (dal 2 al 10 % in peso). La funzione degli additivi è di tipo sacrificale poiché vengono ridotti a differenti valori di potenziale rispetto a quelli dei componenti di base dell'elettrolita, formando prodotti di decomposizione che sono incorporati nel SEI.

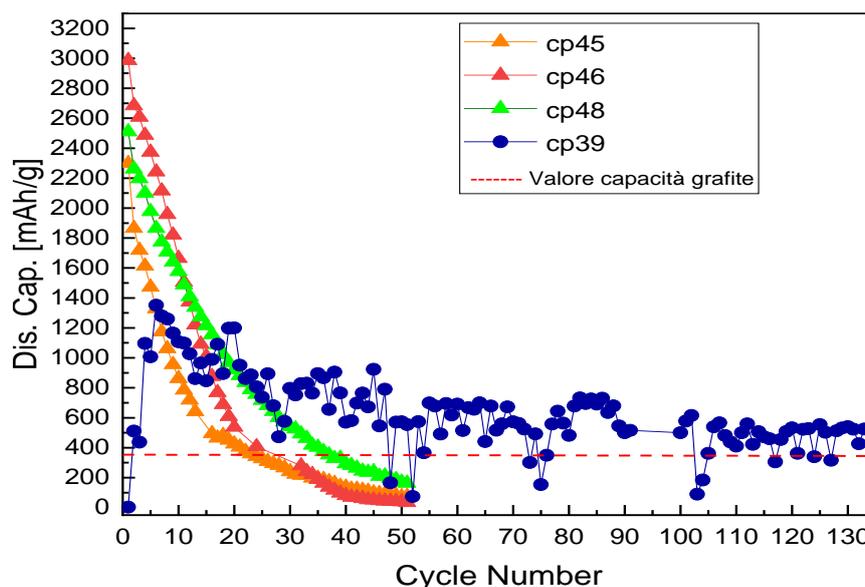
Da notare che, nel caso delle nanostrutture, si ha un maggior rapporto superficie volume e quindi una maggiore area superficiale su cui far avvenire la decomposizione dell'elettrolita.

In questa annualità si è studiato l'effetto di un solo additivo, ritenuto quello con le migliori prestazioni in letteratura [12-13], il Fluoro Etilen Carbonato (FEC). Il FEC ha una serie di caratteristiche interessanti per l'applicazione nelle celle elettrochimiche: i) bassa temperatura di fusione; ii) bassa infiammabilità; e iii) una migliore stabilità all'ossidazione. È stato testato quindi un elettrolita modificato con l'aggiunta del 10% in peso di FEC come riportato nello schema 3.



**Schema 3. Composizione del elettrolita con l'additivo FEC.**

Il FEC utilizzato è stato acquistato dalla Sigma Aldrich ad elevato grado di purezza ed usato tal quale. Lo stoccaggio in camera secca (contenuto di H<sub>2</sub>O < 0.1%) a bassa temperatura (4°C) dovrebbe mantenere il materiale in condizioni ottimali.



**Figura 5 Andamento caratteristico dei campioni dopo l'ottimizzazione dei parametri di ciclazione per i primi cicli con la percentuale di perdita di capacità irreversibile corrispondente (grafico a destra).**

In figura 9 è riportato il confronto tra una cella con il FEC e alcune celle ciclata con il medesimo protocollo (protocollo 4) ma con il solo elettrolita LP30. Si vede chiaramente come l'aggiunta dell'additivo determini una migliore durabilità e una ritenzione di capacità nei cicli interessante. Dalla figura 9 si può notare, infatti, che aggiungendo il FEC si è determinato un allungamento della durata della cella da 40 a 140 cicli di carica e scarica mantenendo un buon valore di capacità costante (circa 600 mAh/g).

Purtroppo è stato riscontrato un andamento irregolare, dovuto probabilmente alla contaminazione di acqua (a causa di una rottura imprevista della camera secca) che successivamente è stata riscontrata ( $H_2O > 4000$  ppm) nella soluzione elettrolitica. Nonostante ciò la cella ha continuato a ciclare, mentre come detto in precedenza, un contenuto di acqua anche minore (sopra i 100ppm) determinava il repentino calo di prestazioni delle celle con solo LP30.

In tabella 4 sono stati riportati i valori medi delle celle con aggiunta di additivi per un migliore confronto con le altre celle sottoposte alla stessa procedura di ciclazione ma senza FEC.

**Tabella 4. Tabella riassuntiva delle performance elettrochimiche delle celle con aggiunta di additivo (FEC). Per facilitare il confronto sono stati riportati i dati delle celle con protocollo 4 senza additivo e del CP da solo. I valori sono da considerarsi valori medi per tutte le repliche dei test effettuati.**

Protocolli di ciclazione	% Capacità di scarica al 1° ciclo rispetto al valore teorico di 3500 mAh/g	% Capacità di scarica al 20° ciclo rispetto al valore teorico di 3500 mAh/g	% Capacità di scarica al 150° ciclo rispetto al valore teorico di 3500 mAh/g	Numero di cicli con capacità superiore alla grafite (372 mAh/g)
Protocollo 4	≈ 66%	≈ 16%	-	30
Protocollo 4 + FEC	≈ 15%	≈ 35%	≈ 15%	130
CP only	0	≈ 15% (rispetto alla grafite)	-	0

Dalla tabella si capisce in maniera evidente che l'uso del FEC ha notevolmente aumentato il numero di cicli della cella e la ritenzione della capacità di litiazione erogata. Questo fa ben sperare per gli studi previsti nel prossimo anno in cui si valuterà l'utilizzo di diversi additivi ottimizzandone anche le quantità attraverso analisi di tipo design of experiment.

### 3 Conclusioni

Per concludere in questa annualità si sono raggiunti importanti risultati che riguardano:

1. Il supporto leggero in carbon paper è un buon candidato per ottenere celle complete con elevata capacità specifica totale della cella.
2. I nanofili di silicio cresciuti su CP sono di buona qualità e riescono a ciclare per un numero congruo di cicli.
3. È importante la "storia" elettrochimica del campione: l'introduzione di un preciclo lento ha dato grandi risultati soprattutto in termini di migliore efficienza di capacità di litiazione/delitiazione. Come riassunto in figura 10 dal confronto tra il miglior risultato del protocollo 1 e quello del protocollo 4.
4. La riduzione del range elettrochimico può essere la strada per ottenere ulteriori miglioramenti: si rinuncia a una parte di capacità teorica per una migliore ciclabilità e, in futuro, anche per una migliore durabilità.
5. Dal lato elettrolita è fondamentale l'aggiunta di additivi che migliorino la formazione del SEI. In questa prima annualità si è studiato il FEC con interessanti risultati sull'aumento del numero di cicli

a capacità costante. Nel futuro si esploreranno anche altri additivi o altri metodi di formazione di un SEI stabile.

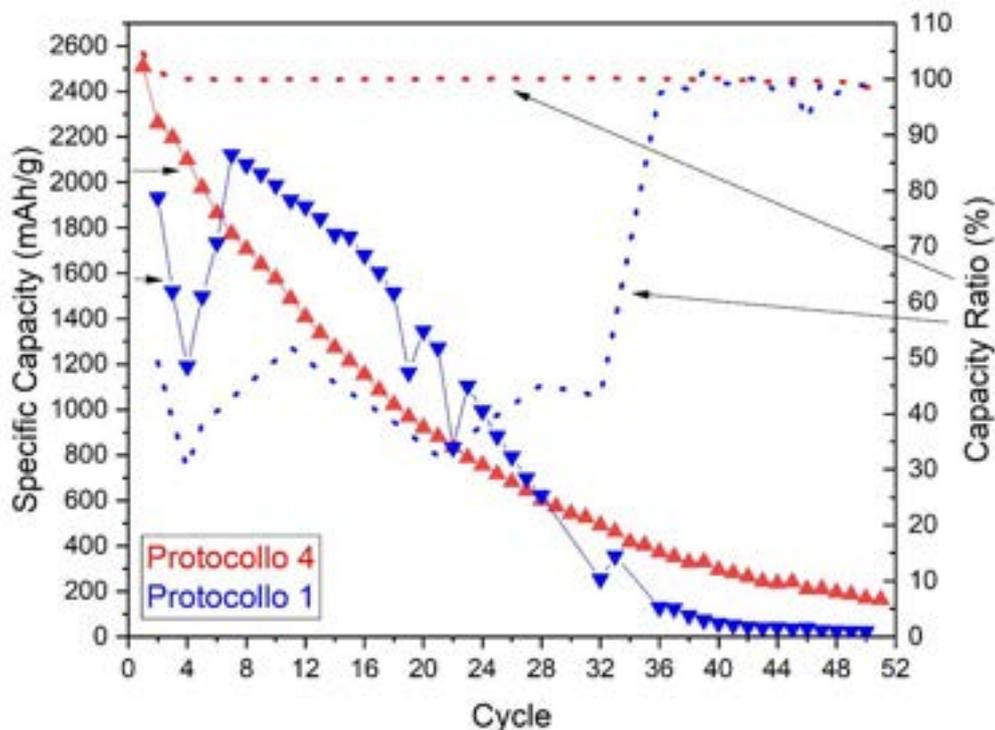


Figura 10. Confronto tra il miglior risultato del protocollo 1 e il migliore del protocollo 4. Sono riportati sia i valori della capacità di litiazione che quelli del rapporto di capacità.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Mihai Robert Zamfir, Hung Tran Nguyen, Eric Moyen, Young Hee Lee, Didier Pribat, "Silicon nanowires for Li-based anodes: A Review", *J.Mater.Chem. A* 1 (2013) pp. 9566-9586.
- [2] Teki Ranganath, Datta Moni K., Krishnan Rahul, Parker Thomas C., Lu Toh-Ming, Kumta Prashant N. and Koratkar Nihil, "Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries", *Small* 5(20) (2009), pp.2236-2242.
- [3] Jeannine R.Szczeczek, Song Jin, "Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes", *Energy & Environmental Science* 4 (2010), pp. 56-72.
- [4] Li-Feng Cui, Riccardo Ruffo, Candace K.Chan, Hailin Peng and Yi Cui, "Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes", *Nano Letters*, 9(1)(2009), pp.491-495.
- [5] Hui Wu, Yi Cui, "Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries", *Nano Today*, Volume 7, Issue 5 (2012), pp. 414-429.
- [6] Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia, "Lithium Batteries: Science and Technology" (2009), Springer.
- [7] Uday Kasavajjula, Chunsheng Wang, A. John Appleby, "Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *Journal of Power Sources* 163 (2007), pp.1003-1039.
- [8] Obrovac M N, Krause L J, "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder", *Journal of the Electrochemical Society* 154(2) (2007), pp. A103-A108.
- [9] Jing Li, Dahn J R, "An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si", *Journal of the Electrochemical Society* 154(3) (2007), pp. A156-A161.
- [10] Lucie Leveau, Barbara Laik, Jean-Pierre Pereira-Ramos, Aurélien Gohier, Pierre Tran-Van, Costel-Sorin Cojocaru, "Cycling strategies for optimizing silicon nanowires performance as negative electrode for lithium battery", *Electrochimica Acta*, 157 (2015), pp.218-224.
- [11] Bertrand Philippe, Rémi Dedryvère, Mihaela Gorgoi, Håkan Rensmo, Danielle Gonbeau, Kristina Edström, "Role of the LiPF6 Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study", *Chem. Mater.* (2013), 25, pp.394-404.

- [12] Vinodkumar Etacheri, Ortal Haik, Yossi Goffer, Gregory A. Roberts, Ionel C. Stefan, Rainier Fasching, Doron Aurbach, "Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes", *Langmuir* (2012), 28, pp.965–976.
- [13] 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", *Chemistry of Materials* 28 (2016), pp.8149-8159.
- [14] Magali Gauthier, Thomas J. Carney, Alexis Grimaud, Livia Giordano, Nir Pour, Hao-Hsun Chang, David P. Fenning, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Christoph Bauer, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, and Yang Shao-Horn, "Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights" *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2015 6 (22), 4653-4672.
- [15] Tadhg Kennedy, Michael Brandon, Fathima Laffir, Kevin M Ryan, "Understanding the influence of the electrolyte on the electrochemical performance and morphology evolution of the silicon nanowire based lithium-ion battery anodes", *Journal of Power Sources* 359 (2017), pp. 601-610.