



Ricerca di Sistema elettrico

Progettazione di varie configurazioni di
celle da laboratorio e caratterizzazione
elettrochimica preliminare dei nuovi
materiali elettrodici

Pier Paolo Prosini

PROGETTAZIONE DI VARIE CONFIGURAZIONI DI CELLE DA LABORATORIO E CARATTERIZZAZIONE
ELETTROCHIMICA PRELIMINARE DEI NUOVI MATERIALI ELETTRICI

Pier Paolo Prosini (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

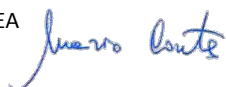
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Realizzazione e caratterizzazione dei materiali in celle da laboratorio

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

A handwritten signature in blue ink, reading "Mario Conte".

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA ED ELETTROCHIMICA DEI MATERIALI	5
2.1 MATERIALE COMPOSITO DI FORMULA $0.9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0.1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$	5
2.2 MATERIALE DI FORMULA $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	12
2.2 MATERIALE A BASE DI NANOFILI DI SILICIO.	18
2.4 MATERIALE A BASE DI Si/GRAFENE	22
3 CONCLUSIONI.....	25

Sommario

All'interno delle attività programmatiche per la Ricerca sul Sistema Elettrico, l'obiettivo a2 si propone di caratterizzare in laboratorio con analisi chimiche, fisiche ed elettrochimiche i materiali acquisiti e/o sviluppati all'interno del Task a1. All'interno di questo task sono stati sviluppati o acquisiti sia materiali anodici che catodici. In particolare sono stati esaminati materiali catodici basati su $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ e $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e materiali anodici basati sul silicio e su compositi Silicio/grafene. Con tali materiali sono stati realizzati degli elettrodi che sono stati caratterizzati in celle di riferimento da laboratorio. Tutte le celle prodotte sono state sottoposte a cicli di prova per verificarne prestazioni e vita utile tramite ciclazioni galvanostatiche. La caratterizzazione elettrochimica degli elettrodi sarà di supporto per la realizzazione di celle litio-ione operanti in elettroliti a base di carbonati organici e sali di litio, con catodi sia a base di LiFePO_4 che $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e con anodi sia di grafite che a base di silicio/grafene.

1 Introduzione

All'interno del Task a1 sono state effettuate ricerche su materiali catodici ed anodici di nuova generazione. Per quanto riguarda quelli catodici sono stati studiati materiali a base di fosfato di manganese e di ossido di manganese. Nel precedente anno di progetto l'Università di Bologna aveva sviluppato un materiale a base di litio manganese fosfato contenente basse percentuali di V_2O_3 , caratterizzato da un'ottima stabilità alla ciclazione e risposta alle correnti elevate, ma con limitati valori di capacità specifica. Quest'anno è stata completata l'ottimizzazione di questo materiale, che presenta il vantaggio di poter operare con elettroliti convenzionali. L'Università di Bologna ha fornito all'ENEA un campione di tale materiale dal peso di 9.03 g e di formula $0.9 LiMnPO_4 \cdot 0.1 Li_3V_2(PO_4)_3/C5,5\%$ ottenuto tramite sintesi allo stato solido. Inoltre sono stati forniti 10.57 g di un materiale commerciale a base di ossidi misti di Ni e Mn per svolgere prove in parallelo su celle da laboratorio. Il materiale di formula $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ è stato prodotto dalla NEI Corporation e venduto con il nome commerciale di NANOMYTE SP-10. Per quanto riguarda i materiali anodici, l'Università di Camerino ha prodotto dei derivati Sn/grafene e Si/grafene (dove con grafene si intende il prodotto di riduzione del grafene ossido, Reduced Graphene Oxide - RGO), sintetizzato in laboratorio o commerciale, che sono stati forniti all'ENEA in quantità dell'ordine del grammo.

Allo stato attuale, gli elettrodi Sn/grafene e Si/grafene sono in grado di fornire capacità dell'ordine di 500 mAh/g e 1000 mAh/g, rispettivamente, ad una corrente specifica di 100 mA/g.

Quando la corrente specifica viene incrementata a 500 mA/g, gli elettrodi Sn/grafene mostrano attualmente un decadimento della capacità al di sotto dei 300 mAh/g con un'efficienza Coulombica pari al 96%. I compositi Sn/grafene e Si/grafene attuali, dovrebbero presentare una vita ciclica più elevata e maggiori prestazioni elettrochimiche in modo da poter incrementare le correnti specifiche tollerabili dagli elettrodi. Altri materiali anodici che sono stati testati sono quelli a base di silicio nanostrutturato (nanowires) ottenuti per ottimizzazione di tecniche di preparazione e loro deposizione su supporti di acciaio. Sono stati ricevuti tre campioni preparati utilizzando tre differenti metodi di deposizione: i) deposizione per via chimica mediante l'utilizzo di sospensioni di nanoparticelle di Au con differenti diametri, PVD (Physical Vapour Deposition), ii) con un evaporatore a bombardamento elettronico operante in modalità "wet wire" ed infine iii) tramite tecnica PVD con una cella di Knudsen dotata di crogiuolo e termocoppia. Il confronto delle proprietà elettrochimiche dei campioni ottenuti con questi tre metodi permetterà di determinare il sistema di deposizione migliore che verrà quindi scelto per la successiva realizzazione di celle litio-ione. Le prestazioni degli elettrodi sono state valutate in termini di capacità specifica di scarica a diversi valori di C-rate (da C/10 a 5C in funzione del tipo di materiale) tramite cariche galvanostatiche, ripetendo diversi cicli e valutando anche la stabilità al ciclaggio (100 cicli profondi a 1 C). Come elettrolita è stato utilizzato una miscela di carbonati organici e sali di litio. Le prove sono state effettuate in celle vs. Li metallico (area elettrodica $\sim 1 \text{ cm}^2$, carico elettrodico $\sim 1 \text{ mAh/cm}^2$) a 20°C . Per il composito $0.9 LiMnPO_4 \cdot 0.1 Li_3V_2(PO_4)_3/C5,5\%$ sono state condotte anche misurazioni a temperature più elevate pari a 40° e 50°C , per valutare l'effetto dell'aumento della temperatura di lavoro sulla capacità specifica esibita dal materiale.

2 Caratterizzazione chimico fisica ed elettrochimica dei materiali

2.1 Materiale composito di formula $0.9 LiMnPO_4 \cdot 0.1 Li_3V_2(PO_4)_3/C5,5\%$

Il materiale composito di formula $0.9 LiMnPO_4 \cdot 0.1 Li_3V_2(PO_4)_3/C5,5\%$ si presenta come polvere di colore nero. Innanzitutto il materiale è stato sottoposto ad una analisi di diffrazione ai raggi X per valutarne la struttura cristallina e la figura 1 riporta il relativo diffrattogramma, mentre i dati utilizzati per l'esecuzione della misura sono riportati in tabella 1. L'analisi cristallografica è stata effettuata con il diffrattometro Miniflex della Rigaku. Nella figura sono riportati, oltre ai picchi di diffrazione relativi al materiale in esame

(in blu) anche i segnali relativi al LiMnPO_4 cristallino (in rosso) come riportati dalla carta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards n° 33-803.

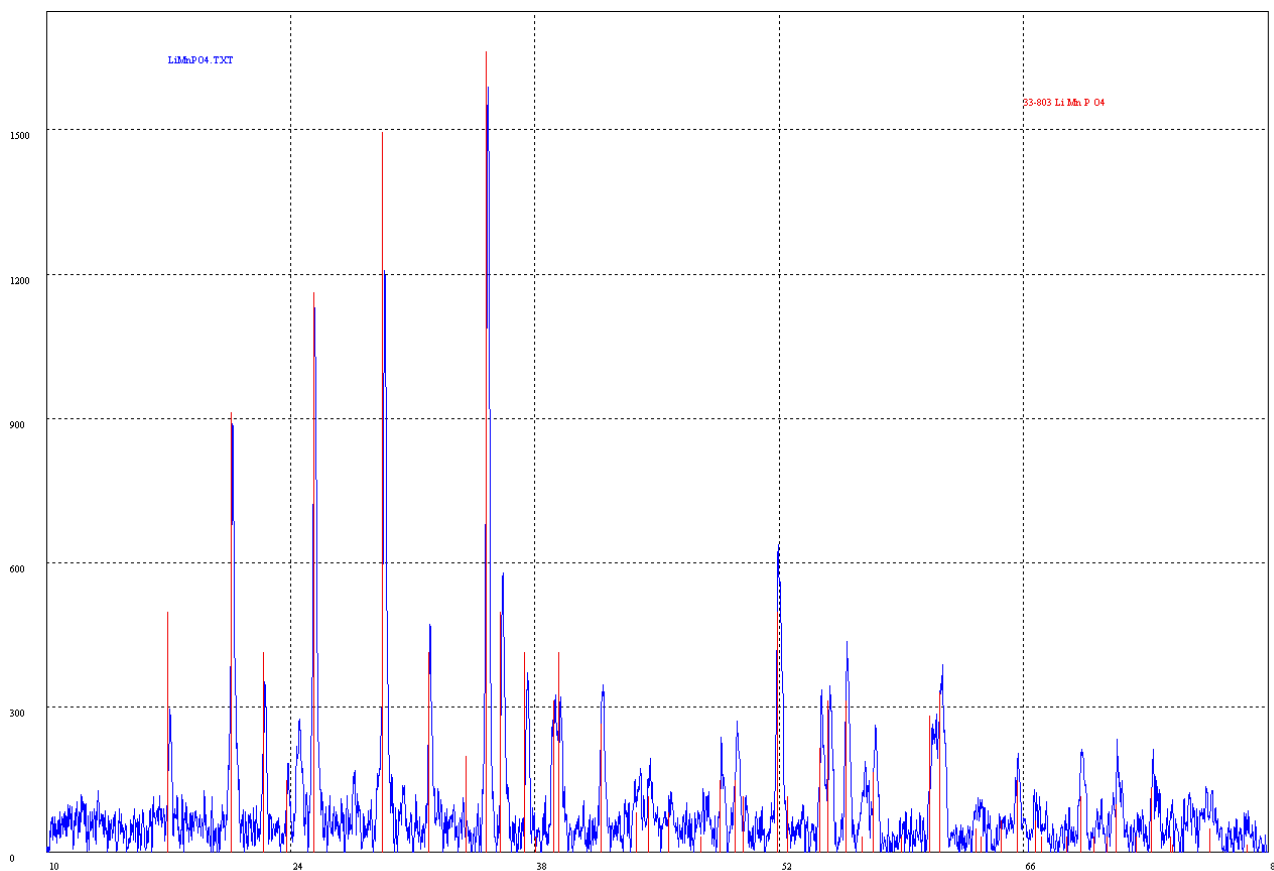


Figura 1. Diffrattogramma ai raggi X dei campione 0.9 LiMnPO_4 0.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$. In rosso sono riportati i segnali relativi al LiMnPO_4 cristallino come riportati dalla carta del JCPDS n° 33-803.

Come si può osservare c'è una perfetta sovrapposizione sia nella posizione che nell'intensità dei picchi tra il diffrattogramma ed i segnali riportati per il LiMnPO_4 con struttura Lithiophilite cristallizzata nel sistema ortorombico. La Lithiophilite è isostrutturale con l'olivina, struttura nella quale cristallizza l'analogo fosfato contenente ferro (il LiFePO_4). Dal diffrattogramma non si evidenziano altri segnali al di fuori di quelli appartenenti al LiMnPO_4 . Da questo risultato possiamo concludere che l'introduzione di 0.1 moli di $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ non interferiscono con la struttura cristallografica del LiMnPO_4 .

Tabella 1. Dati di setting del diffrattometro Miniflex per la raccolta dei dati cristallografici relativi al campione 0.9 LiMnPO_4 0.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$.

ScanningMode	2Theta/Theta
ScanningType	Continuos Scanning
X-Ray	30kV/15mA
Divergence slit	Variable
Scattering slit	4.2deg.
Receiving slit	0.3mm
Start	10 deg.
Stop	80 deg.
Step	0.02 deg./min

Tabella 2. Caratteristiche degli elettrodi a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5%.

Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Tipo di cella	Nome file
21.5	16.125	2.58	Bottone	4182-46-1810.033
10.0	7.14	1.14	Bottone	4182-46-1852.008

Per la caratterizzazione elettrochimica sono stati preparati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. A tal fine il composito di formula 0,9 LiMnPO₄-0,1 Li₃V₂(PO₄)₃/C è stato pesato e mescolato con del carbone. In particolare sono stati pesati 456 mg del materiale (75% in peso) che sono stati mescolati con 103 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione, effettuata in un mortaio di agata, si aggiungono 50 mg di Teflon (8% in peso) e si trasforma la miscela in un materiale plastico. Il materiale così ottenuto è posto tra due fogli di mylar ognuno da 100 micron di spessore e calandrato sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un nastro dallo spessore finale di 105 micron. Dal nastro si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 2. Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Gli elettrodi sono stati ciclati con il programma descritto in tabella 3.

La figura 2 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e la capacità specifica erogata in scarica e carica in funzione del numero dei cicli (a destra). Nella figura di destra è anche riportato il coefficiente di carica inteso come il rapporto tra le capacità in carica e quella ottenuta nella scarica successiva.

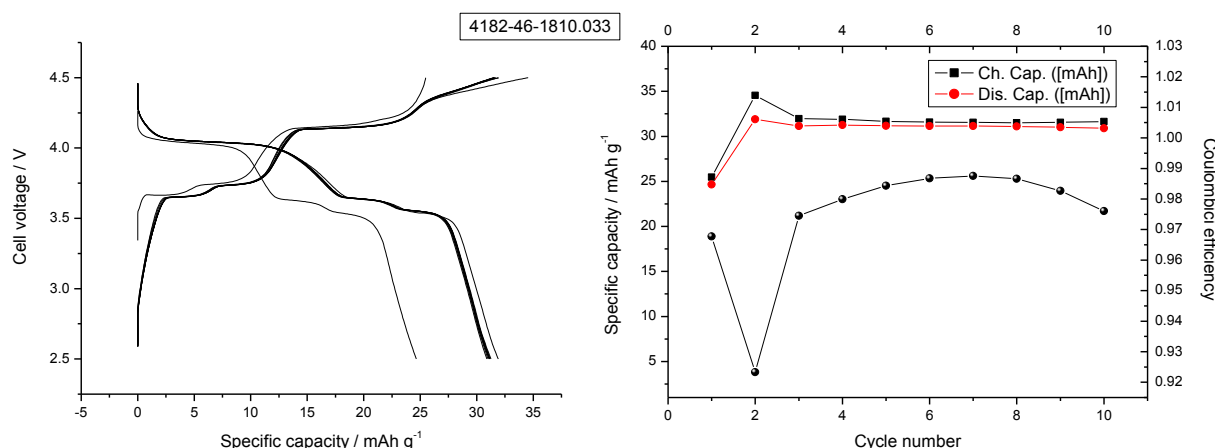


Figura 2. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a C/10 a 20°C. Nella figura di destra è riportato anche il valore dell'efficienza coulombica.

Il primo ciclo di carica/scarica è differente dai successivi in quanto la capacità specifica è limitata rispetto ai cicli successivi. Osservando il profilo di tensione durante la prima carica si possono osservare due plateau di uguale estensione (circa 5 mAh per grammo ciascuno) localizzati a 3.64 e 3.74 V. Subito dopo il secondo plateau, la tensione di cella si alza fino a raggiungere un ulteriore plateau localizzato a 4.14 V e che si estende per circa 14 mAh per grammo. La capacità totale accumulata durante il primo ciclo di carica ammonta a 25 mAh per grammo. In scarica si ripete quanto osservato in carica, con un primo plateau ad elevata tensione (4.03 V) che si estende per circa 12 mAh per grammo e due plateau a 3.63 e 3.53 V ognuno pari a 5 mAh per grammo. La capacità specifica durante la prima scarica ammonta in tutto a 25 mAh per grammo. Al secondo ciclo di carica si assiste ad un aumento di 10 mAh per grammo della capacità specifica che arriva a circa 32 mAh per grammo.

Tabella 3. Programma utilizzato per la ciclazione degli elettrodi a base di 0.9 LiMnPO_4 $0.1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C5,5\%}$.

Step	Condition	Mode	Value		End condition	Value	Then
1	Adv Cycle				Cycle number	> 10	Go to 7
2	Rest				Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/10		Voltage	> 4.5V	Go to 4
4	Rest				Time	5 min.	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C/10		Voltage	< 2.5V	Go to 6
6	Rest				Time	5 min.	Go to 1
7	End						

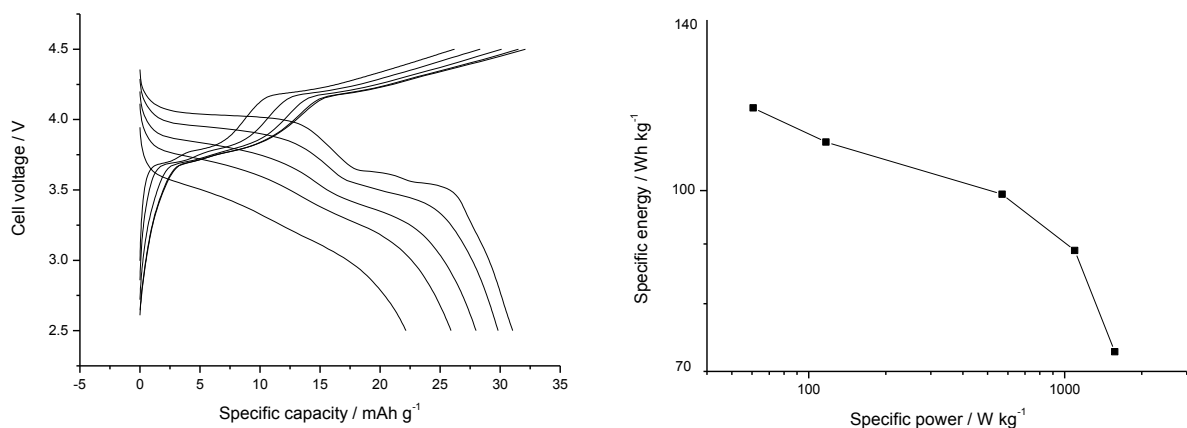


Figura 3. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) per una cella scaricata a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C e 3C. A destra: Plot di Ragone ottenuto utilizzando i valori di capacità specifica, corrente di scarica e tensione media di scarica.

L'aumento di capacità è essenzialmente dovuto alla comparsa di una ulteriore fase di carica, non contraddistinta da un valore di plateau. Verso la fine della carica la tensione di cella sale in maniera monotona portandosi da 4.3 V a 4.5 V, per un'estensione di capacità di circa 10 mAh per grammo. Nella scarica successiva la tensione si porta immediatamente ad un valore di plateau localizzato a 4.04 V e che si estende per circa 15 mAh per grammo. Quindi seguono i due plateau a 3.63 e 3.53 V per finire ai 2.5 V che corrispondono alla tensione di fine scarica. La capacità totale scaricata al secondo ciclo risulta pertanto pari 32 mAh per grammo. Nei successivi 8 cicli di carica e scarica la capacità rimane stabile a poco più di 30 mAh per grammo ed il coefficiente di carica assume un valore unitario (figura 2 a destra).

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita dal materiale, l'elettrodo è stato fatto ciclare a differenti correnti (0.258, 0.51, 2.58, 2.15 e 7.74 mA) pari a rate di scarica di C/10, C/5, C, 2C e 3C. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.5 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.5 volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10. La figura 3 a sinistra mostra i profili di tensione di cella registrati ai diversi rate di scarica. Quando scaricata a C/10 rate, come visto in precedenza, l'elettrodo è in grado di fornire 31.05 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 29.82 mAh per grammo a C/5 rate, 27.89 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 25.9 mAh

per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 22.5 mAh per grammo. Progressivamente alla diminuzione della capacità con l'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione della tensione di cella. Il risultato è riportato in figura 3 a destra dove si mostra il plot di Ragone (energia specifica in funzione della potenza specifica). A bassa potenza la cella era in grado di erogare circa 120 W per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). All'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione dell'energia specifica. La cella era comunque capace di scaricare ancora circa il 60% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine di 1500 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). Per valutare l'effetto della temperatura sulla capacità specifica in scarica, una delle batterie è stata fatta ciclare a 40 e 50°C. Il risultato della prova è riportato in figura 4.

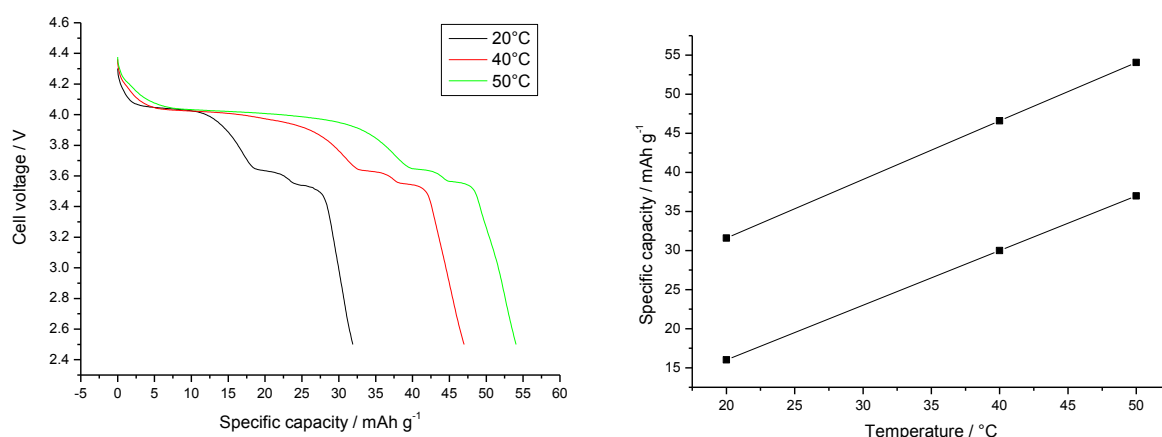


Figura 4. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) per una cella ciclata a differenti valori di temperatura. I valori di temperatura sono riportati in figura. A destra: plot ottenuto utilizzando i valori di capacità specifica totali (linea in alto) e quelli riferiti solo al primo plateau (linea in basso) riportati in funzione della temperatura di lavoro della cella.

Come era facile prevedere, all'aumentare della temperatura si assiste ad un progressivo aumento della capacità specifica che si porta da 31.6 mAh per grammo registrata a 20°C, a 46.6 mAh per grammo registrata a 40°C fino a 54.08 mAh per grammo registrata a 50°C. Quello che è interessante notare è che tale aumento di capacità è tutto concentrato nel plateau a più alta tensione la cui estensione aumenta progressivamente all'aumentare della temperatura. In figura 4 a destra è riportata la capacità specifica totale (linea più in alto) e la capacità specifica riferita solo al primo plateau (linea più in basso) in funzione della temperatura. È interessante notare come i punti siano perfettamente allineati e che le due curve abbiano la stessa pendenza proprio in virtù del fatto che l'aumento di capacità è da ascrivere solo all'aumento del plateau a più alta tensione, essendo la differenza tra le due curve la somma delle estensioni di capacità registrate ai valori di tensione più bassi.

Sempre con lo stesso materiale è stata preparata una stesa utilizzando il poly vinil acetato come polimero legante. A tal fine si pesano 0.75 grammi di $0,9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0,1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{C}$ e 0.15 grammi di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati in un frullatore elettrico per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.3 grammi di una soluzione acquosa al 50% di polimero vinilico e si sciolgono in 10 ml di acqua. La soluzione è aggiunta alla miscela di polveri e si aziona il frullatore per alcuni minuti. Si ottiene in tal modo una pasta abbastanza fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di alluminio coprendo una superficie di 50 cm^2 . Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare in stufa a 100°C sotto vuoto per alcune ore. La composizione dell'elettrodo è riportata in tabella 4, mentre in figura 5 è riportata un'immagine del nastro elettrodo.

Tabella 4. Caratteristiche del nastro elettrodico a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% e PVAc.

Materiale	Peso / mg	Percentuale peso / %
Materiale attivo	750	71.4
Carbone	150	14.3
Polimero	150	14.3
Peso totale	1050	100.0

Dal foglio si ritagliano due elettrodi dal diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 5.

Tabella 5. Caratteristiche degli elettrodi a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% e PVAc.

Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Tipo di cella	Nome file
12.4	8.86	1.42	Bottone	4182-46-1895.047
10.0	7.14	1.14	Bottone	4182-46-1938.048

**Figura 5. Immagine del nastro elettrodico preparato con il materiale di formula 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% e polimero vinilico.**

Per la caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Gli elettrodi sono stati ciclati con il programma descritto in tabella 3.

La figura 6 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e la capacità specifica erogata in scarica e carica in funzione del numero dei cicli (a destra). Nella figura di destra è anche riportato il coefficiente di carica inteso come il rapporto tra le capacità in carica e quella ottenuta nella scarica successiva. In questo caso il primo ciclo di carica/scarica è di poco differente rispetto ai successivi: si possono osservare bene i due plateau di uguale estensione localizzati a 3.62 e 3.72 V e quello più esteso localizzato a 4.11 V. La capacità totale accumulata durante il primo ciclo di carica ammonta a poco più di 25 mAh per grammo. In scarica si ripete quanto osservato in precedenza, con un primo plateau ad elevata tensione (4.03 V) che si estende per circa 12 mAh per grammo e due plateau a 3.63 e 3.53 V. La capacità specifica durante la prima scarica ammonta a poco meno di 25 mAh per grammo. Al secondo ciclo di carica si assiste ad un aumento della capacità specifica che si porta a circa di 25 mAh per grammo. Con il progredire dei cicli si assiste ad un aumento della capacità in carica che però non è seguito da un corrispondente aumento della capacità in scarica così che l'efficienza Coulombica del sistema tende a diminuire (figura 6 a destra).

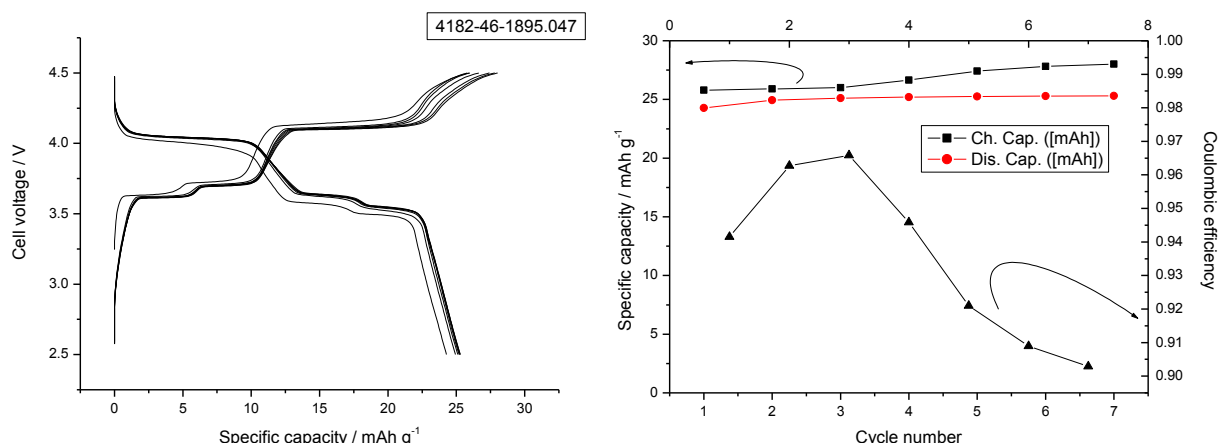


Figura 6. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% e PVAc fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a C/10 a 20°C. Nella figura di destra è riportato anche il valore dell'efficienza coulombica.

La cella è stata poi portata a 50°C e sulla stessa sono state operate ciclazioni galvanostatiche a differenti rate di scarica. L'elettrodo è stato fatto ciclare a differenti correnti (0.14, 0.28, 1.40, 2.80, 4.20 e 7.05 mA) pari a rate di scarica di C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.5 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.5 volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10. La figura 7 a sinistra mostra i profili di tensione di cella registrati ai diversi rate di scarica.

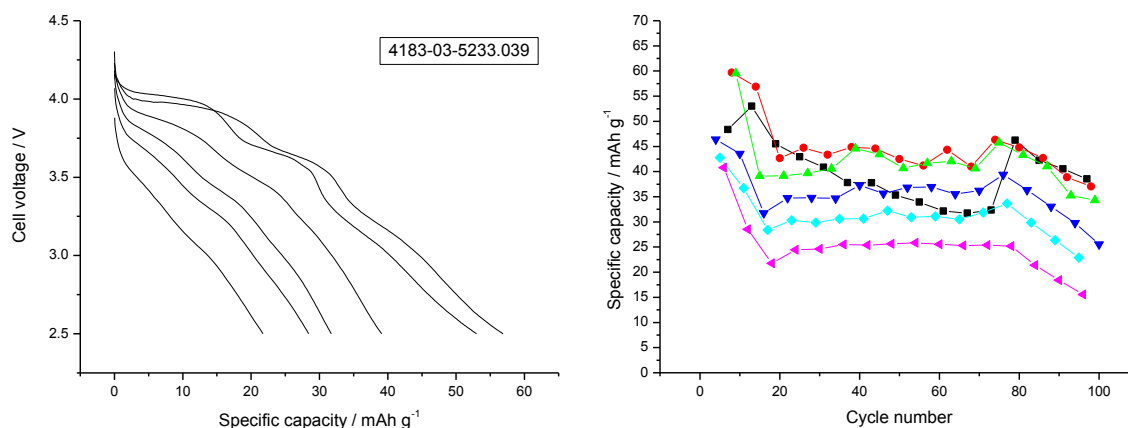


Figura 7. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo a base di 0.9 LiMnPO₄ 0.1 Li₃V₂(PO₄)₃/C5,5% e PVAc scaricato a differenti rate di scarica a 50°C. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C e 3C. A destra: andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli.

Quando scaricata a C/10 rate l'elettrodo è in grado di fornire 57 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 52 mAh per grammo a C/5 rate, 40 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 32 mAh per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 28 mAh per grammo. Infine al rate di 5C la capacità è di circa 20 mAh per grammo. L'andamento della capacità specifica in funzione del numero dei cicli è riportata in figura 7 a destra. L'andamento è abbastanza irregolare dato che alla temperatura di 50°C e al potenziale di 4.5 V l'elettrodo risulta abbastanza instabile ed in alcuni cicli la carica è inficiata da una reazione parassita. Ciononostante sono stati effettuati circa 100 cicli di carica e scarica con una buona

ritenzione della capacità specifica. Verso il termine della ciclazione si assiste ad una perdita di capacità per tutti i rate esaminati.

2.2 Materiale di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Il materiale di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ si presenta come polvere di colore nero. Anche in questo caso il materiale è stato sottoposto ad una analisi di diffrazione ai raggi X per valutarne la struttura cristallina e la figura 8 riporta il relativo diffrattogramma, mentre i dati utilizzati per l'esecuzione della misura sono riportati in tabella 6.

Tabella 6. Dati di setting del diffrattometro Miniflex per la raccolta dei dati cristallografici relativi al campione $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

ScanningMode	2Theta/Theta
ScanningType	Continuos Scanning
X-Ray	30kV/15mA
Divergence slit	Variable
Scattering slit	4.2deg.
Receiving slit	0.3mm
Start	10 deg.
Stop	80 deg.
Step	0.01 deg./min

L'analisi cristallografica è stata effettuata con il diffrattometro Miniflex della Rigaku. Nella figura sono riportati, oltre ai picchi di diffrazione relativi al materiale in esame (in blu) anche i segnali relativi al $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cristallino come riportati dalla carta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards n° 32-581. Come si può osservare c'è una perfetta sovrapposizione sia nella posizione che nell'intensità dei picchi tra il diffrattogramma ed i segnali riportati per il $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ con struttura spinello con ordinamento cationico di tipo 1:3. Dal diffrattogramma si evidenziano due principali anomalie relative all'assenza del picco localizzato a 70.9° e la presenza di un picco non presente nella scheda n° 32-581 localizzato a 67.5° .

Per la caratterizzazione elettrochimica sono stati preparati degli elettrodi circolari da 12 mm di diametro. A tal fine il materiale attivo è stato pesato e mescolato con del carbone. In particolare sono stati pesati 507 mg del materiale (75% in peso) che sono stati mescolati con 115 mg di carbone Super P (17% in peso). Dopo intensa omogeneizzazione in un mortaio di agata si aggiungono 54 mg di Teflon (8% in peso). Si trasforma la miscela in un materiale plastico che è posto tra due fogli di mylar ognuno da 100 micron di spessore e calandrato sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un nastro dallo spessore finale di 95-100 micron. Dal nastro si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 7. Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Gli elettrodi sono stati ciclati con il programma descritto in tabella 8.

La figura 9 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e la capacità specifica erogata in scarica e carica in funzione del numero dei cicli (a destra). Nella figura di destra è anche riportata l'efficienza Coulombica intesa come il rapporto tra le capacità ottenute in scarica e quella accumulata nella carica precedente. I cicli di carica e scarica mostrano tutti lo stesso andamento e la capacità specifica rimane costante durante il perdurare della ciclazione. Il plateau di carica è localizzato a circa 4.74 V e quello di scarica a 4.64 V. Questo plateau si estende per quasi tutta la capacità del materiale. A fine scarica ed inizio carica si assiste ad un tipico profilo a serpentina che contribuisce solo in minima parte alla capacità totale che raggiunge, a fine scarica, i 133 mAh per grammo. La capacità in carica è leggermente superiore a quella recuperata in scarica e questo determina che il valore dell'efficienza Coulombica sia di poco inferiore all'unità. L'efficienza Coulombica tende comunque ad aumentare man mano che il materiale cicla a causa del fatto che il divario tra la capacità in carica e quella in scarica tende ad annullarsi (figura 9 a destra).

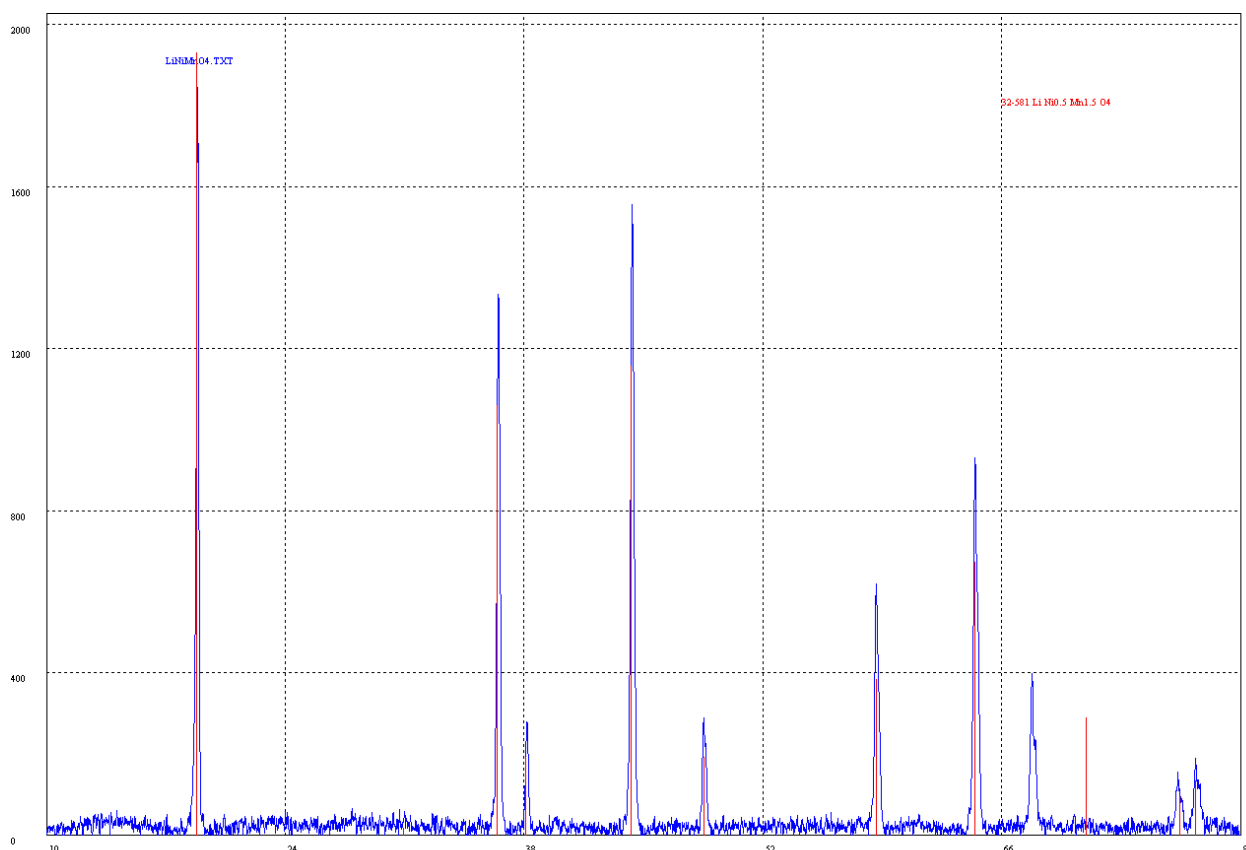


Figura 8. Diffattogramma ai raggi X dei campione $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. In rosso sono riportati i segnali relativi al $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cristallino come riportati dalla carta del JCPDS n° 32-581.

Tabella 7. Caratteristiche degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Tipo di cella	Nome file
21.0	15.75	2.0	Bottone	4182-46-2182.046
25.7	19.27	2.5	Bottone	4182-46-2214.043

Tabella 8. Programma utilizzato per la ciclazione degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Step	Condition	Mode	Value		End condition	Value	Then
1	Adv Cycle				Cycle number	> 10	Go to 7
2	Rest				Time	5 min.	Go to 3
3	Charge	Constant current	C/10		Voltage	> 4.85V	Go to 4
4	Rest				Time	5 min.	Go to 5
5	Discharge	Constant current	C/10		Voltage	< 3.5V	Go to 6
6	Rest				Time	5 min.	Go to 1
7	End						

Per valutare l'effetto della velocità di scarica sulla capacità esibita dal materiale, l'elettrodo è stato fatto ciclare a differenti correnti (0.2, 0.4, 2.0, 4.0, 6.0 e 10 mA) pari a rate di scarica di C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

La carica è stata effettuata galvanostaticamente a C rate fino a 4.85 Volt seguita da una carica potenziostatica a 4.85 volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/10. La figura 10 a sinistra mostra i profili di tensione di cella registrati ai diversi rate di scarica. Quando scaricata a C/10 rate l'elettrodo è in grado di fornire 115 mAh per grammo.

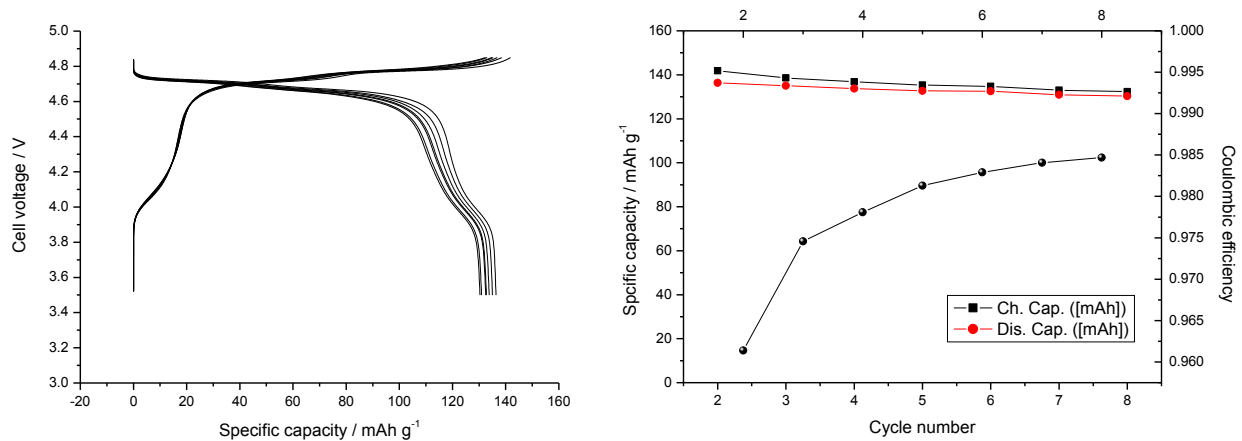


Figura 9. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra). e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a C/10. Nella figura di destra è riportato anche il valore dell'efficienza Coulombica.

All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 79 mAh per grammo a C/5 rate, 70 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 60 mAh per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 40 mAh per grammo. Al più alto rate di scarica (5C) la capacità specifica è di appena 10 mAh per grammo.

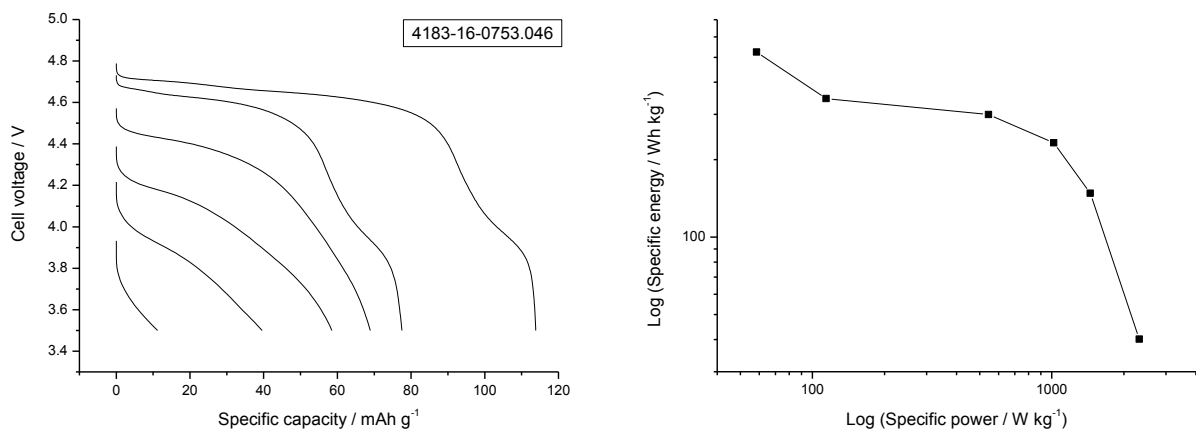


Figura 10. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) per una cella scaricata a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A destra: Plot di Ragone ottenuto utilizzando i valori di capacità specifica, corrente di scarica e tensione media di scarica.

Parallelamente alla diminuzione della capacità con l'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione della tensione di cella. Il risultato è riportato in figura 10 a destra dove si mostra il plot di Ragone (energia specifica in funzione della potenza specifica). A bassa potenza la cella è stata in grado di erogare circa 530 Wh per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). All'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione dell'energia specifica. La cella è stata comunque capace di scaricare ancora circa il 28% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine

di 1400 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). La ciclabilità dell'elettrodo scaricato a differenti rate di scarica è mostrata in figura 11. Dalla figura si evince che la perdita di capacità durante i primi 80 cicli di carica e scarica è ridotta e l'elettrodo mantiene pressoché inalterata la sua capacità iniziale.

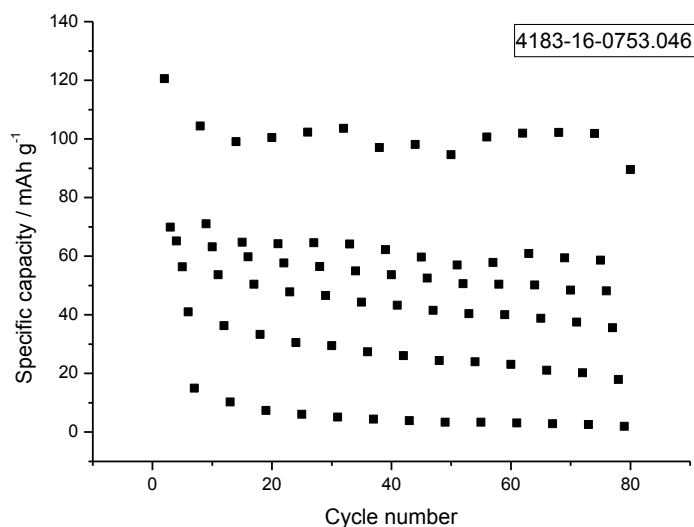


Figura 11. Capacità specifica in funzione del numero dei cicli per un elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in una cella scaricata a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C.

Sempre con lo stesso materiale è stata preparata una stesa utilizzando il poly vinyl acetato come polimero legante. Si pesano 0.75 grammi di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e 0.15 grammi di carbone Super P. I due materiali sono amalgamati nel frullatore per alcuni minuti in modo da mescolarli intimamente. A parte si pesano 0.3 grammi di una soluzione acquosa al 50% di un polimero vinilico e si sciolgono in 8 ml di acqua. La soluzione è aggiunta alla miscela di polveri e si aziona il frullatore per alcuni minuti. Si ottiene in tal modo una pasta abbastanza fluida. La pasta è stesa a più riprese su un foglio di alluminio coprendo una superficie di 50 cm^2 . Al termine della stesa il foglio è lasciato asciugare in stufa a 100°C sotto vuoto per alcune ore. La composizione dell'elettrodo è riportata in tabella 9, mentre in figura 12 è riportata un'immagine del nastro elettrodo.

Tabella 9. Caratteristiche del nastro elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e PVAc.

Materiale	Peso / mg	Percentuale peso / %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	750	71.4
Carbone	150	14.3
Polimero	150	14.3
Peso totale	1050	100.0

Dal foglio si ritagliano due elettrodi dal diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 10. Per la caratterizzazione elettrochimica gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Gli elettrodi sono stati ciclati con il programma descritto in tabella 8.

Tabella 10. Caratteristiche degli elettrodi a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e PVAc.

Peso	Materiale attivo	Capacità / mAh	Tipo di cella/ corrente	Nome file
15.4	11.0	1.43	Bottone	4182-46-2252.031
16.6	11.8	1.54	Bottone	4182-46-2283.040

La figura 13 riporta i profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e la capacità specifica erogata in scarica e carica in funzione del numero dei cicli (a destra). Nella figura di destra è anche riportato il coefficiente di carica inteso come il rapporto tra le capacità in carica e quella ottenuta nella scarica successiva.



Figura 12. Immagine del nastro elettrodico preparato con il materiale di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e polimero vinilico.

I cicli di carica e scarica mostrano tutti lo stesso andamento e la capacità specifica rimane costante durante il perdurare della ciclazione. Il plateau di carica è localizzato a circa 4.72 V e quello di scarica a 4.69 V. Questo plateau si estende per quasi tutta la capacità del materiale. A fine scarica ed inizio carica si assiste ad un tipico profilo a serpentina che contribuisce solo in minima parte alla capacità totale che raggiunge, a fine scarica, i 126 mAh per grammo. Ad eccezione del quinto ciclo dove si assiste ad una carica anomala, la capacità in carica è di poco superiore a quella recuperata in scarica e questo determina che il valore dell'efficienza Coulombica sia di poco inferiore all'unità. (figura 13 a destra).

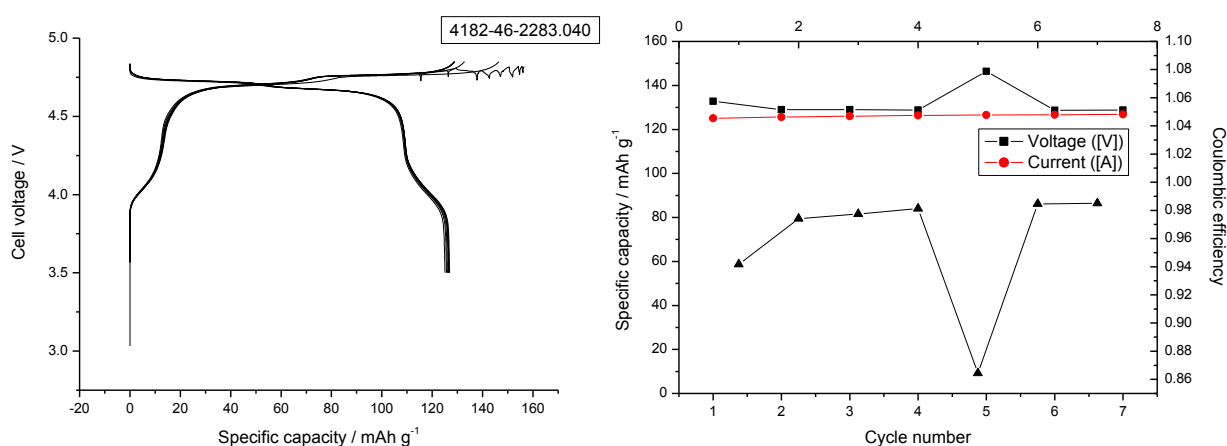


Figura 13. Profili di tensione in funzione della capacità specifica (a sinistra) e capacità specifica in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e PVAc fatto ciclare in una cella al litio metallico a rate di carica/scarica pari a C/10 a 20°C. Nella figura di destra è riportato anche il valore dell'efficienza coulombica.

La figura 14 a sinistra mostra i profili di tensione di cella registrati ai diversi rate di scarica. Quando scaricata a C/10 rate l'elettrodo è in grado di fornire 122 mAh/g. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 118 mAh per grammo a C/5 e C rate, circa 110 mAh/g a 2C e 3C rate, mentre a 5C rate l'elettrodo è ancora in grado di liberare 92 mAh/g.

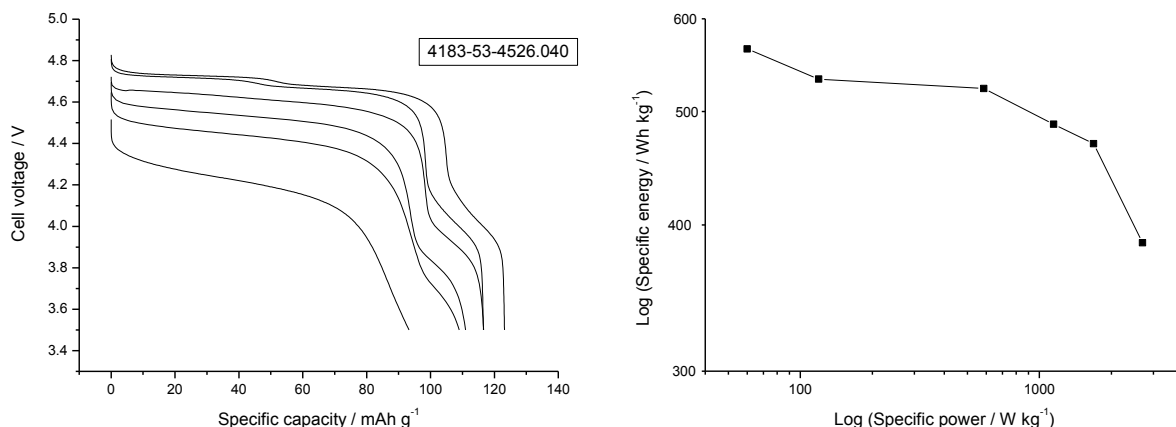


Figura 14. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ e PVAc scaricato a differenti rate di scarica. I rate di scarica sono pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A destra: Plot di Ragone ottenuto utilizzando i valori di capacità specifica, corrente di scarica e tensione media di scarica.

Il fatto che l'elettrodo mantenga un'elevata capacità anche per alte correnti di scarica determina che il plot di Ragone mostrato a destra in figura 14 risulti molto piatto. A bassa potenza la cella è stata in grado di erogare circa 570 Wh per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). All'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione dell'energia specifica. La cella è stata comunque capace di scaricare ancora circa il 67% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine di 2700 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo).

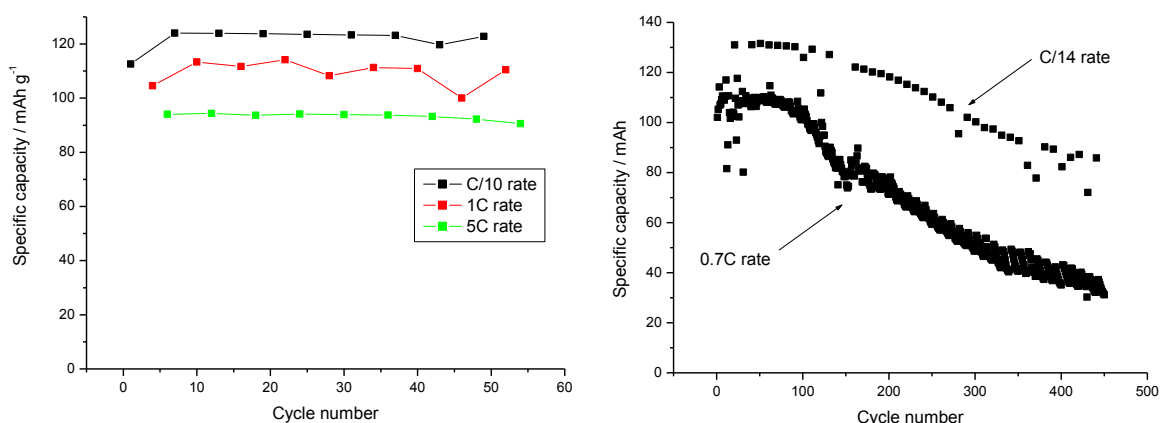


Figura 15. Capacità specifica in funzione del numero dei cicli per un elettrodo a base di $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ PVAc. A sinistra: l'elettrodo è scaricato a differenti rate di scarica pari a C/10, C/5, C, 2C, 3C e 5C. A destra: l'elettrodo è scaricato a 0.7 C rate. Ogni dieci cicli è condotto un ciclo a C/14 rate.

La ciclabilità dell'elettrodo è mostrata in figura 15 dove sono riportate la capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La figura di sinistra si riferisce ad un elettrodo scaricato a differenti rate di scarica pari a C/10, 1C e 5C. Quella a destra si riferisce ad un elettrodo scaricato a 0.7 C rate. Ogni dieci cicli è stato condotto una scarica a C/14 rate per valutare la capacità dell'elettrodo in condizioni meno drastiche. La carica è stata effettuata galvanostaticamente a 0.7C rate fino a 4.85 Volt seguita da una carica statica a 4.85 volt fin quando la corrente diminuisce ad un valore pari a C/14. In entrambi i casi si nota una buona conservazione della capacità erogata in funzione del numero dei cicli, almeno per i primi 100 cicli.

2.3 Materiale a base di nanofili di silicio.

I campioni di nanofili di silicio non sono stati ulteriormente caratterizzati da un punto di vista chimico fisico ma sono stati utilizzati direttamente per valutare le loro proprietà elettrochimiche. Per la caratterizzazione elettrochimica, i campioni sono stati inseriti direttamente in celle elettrochimiche a T senza nessun procedimento preliminare. I campioni sono stati ricoperti con un separatore in fibra di vetro sul quale è stato sovrapposto un anodo di litio metallico di dimensioni e capacità superiore a quella del silicio. Le celle sono state riempite con una soluzione a base di etilene carbonato-dietilcarbonato contenente disciolto l'elettrolita costituito da litio esafluorofosfato in concentrazione 1.0 molare. Le celle sono state quindi collegate ad un ciclatore (Maccor 4000) per la caratterizzazione elettrochimica effettuata tramite cariche e scariche galvanostatiche.

Campione di nanofili di silicio ottenuto tramite nebulizzazione chimica. Il campione ha un peso di circa 360 micro grammi ed è stato etichettato dal produttore con il numero progressivo 327. La figura 16 a sinistra mostra i profili di tensione per i primi quattro cicli per il campione 327 ciclato galvanostaticamente con una corrente pari a 50 microA tra 0,05 e 1.4 V.

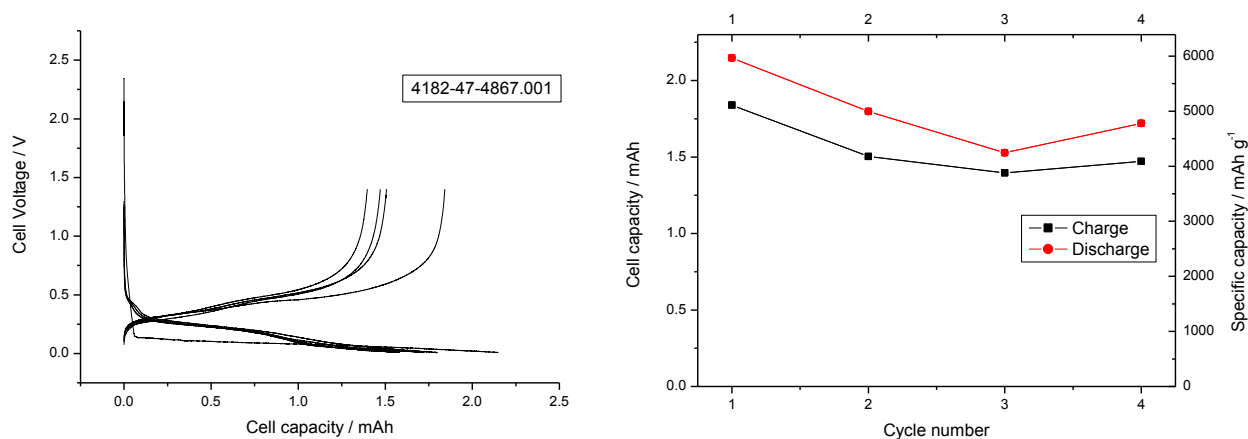


Figura 16. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) durante i primi quattro cicli per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite nebulizzazione chimica (materiale 327) fatto ciclare in una cella al litio metallico a corrente di carica/scarica pari a 50 microA. A destra sono riportati anche i valori di capacità specifica.

Il potenziale iniziale del silicio è di circa 2.3 V vs. Li/Li⁺. Appena la corrente inizia a fluire il potenziale tende ad abbassarsi molto velocemente per raggiungere un punto d'inversione dopo che sono stati inseriti circa 0.06 mAh di corrente. Dopo questo punto d'inversione il potenziale rimane pressoché costante diminuendo in maniera molto lenta. Al termine della scarica l'elettrodo è stato in grado di accumulare circa 2.147 mAh. In carica, il potenziale di cella risale rapidamente e si porta a circa 0.27 V vs. Li/Li⁺. Tale valore di tensione aumenta in maniera monotona per gran parte della durata della carica. Verso la fine della carica il potenziale di cella aumenta molto rapidamente fino a raggiungere il valore di fine carica. A questo punto l'elettrodo è stato in grado di liberare circa 1.84 mAh, corrispondenti all' 86% della capacità accumulata. Considerando la capacità totale liberata in carica dell'elettrodo (1.84 mAh) come la capacità teorica del

materiale e considerando il valore della corrente utilizzata per la scarica (50 microA) segue che la velocità di scarica impostata corrisponde ad un rate pari a $C/36$. In tali condizioni la capacità irreversibile al primo ciclo è stata pari a 0.3 mAh. Tale capacità irreversibile è probabilmente dovuta alla decomposizione delle molecole del solvente e dell'elettrolita sulla superficie dei nanofili di silicio cui corrisponde la formazione dell'interfaccia elettrochimica solida (SEI, dall'inglese Solid Electrochemical Interface). La figura 16 a destra riporta i valori della capacità e della capacità specifica in carica e scarica. Si nota come la capacità in scarica sia sempre maggiore di quella in carica. Questo significa che, all'interno dei valori di potenziale scelti per effettuare la ciclazione, la decomposizione dell'elettrolita continua anche nei cicli successivi al primo. Per valutare l'effetto della corrente di carica sulla capacità dell'elettrodo, lo stesso è stato ciclato galvanostaticamente a differenti correnti di carica pari a 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 e 5.0 mA. La cella è stata sempre scaricata con una corrente pari a 0.1 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità totale in carica esibita dall'elettrodo (che valutata a 0.05 mA è pari a 1.5 mAh) come la capacità teorica, segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a $C/15$, $C/7.5$, $C/3$, $C/1.5$, $1.3C$ e $3.3C$. La figura 17 a sinistra mostra i profili di potenziale registrati alle differenti velocità di carica. Com'è logico aspettarsi, la capacità in carica diminuisce all'aumentare della corrente mentre il potenziale di cella aumenta. Tale risultato è riassunto nella figura 17 a destra dove la capacità dell'elettrodo ed il potenziale medio in carica sono riportati in funzione della corrente di carica.

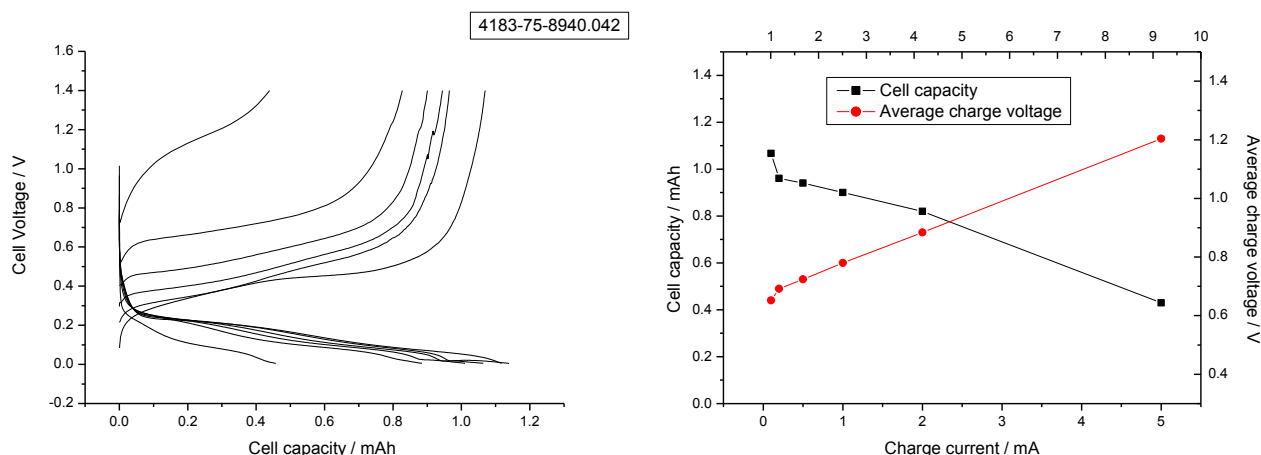


Figura 17. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità per una per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite nebulizzazione chimica (materiale 327) a differenti rate di carica, pari a $C/15$, $C/7.5$, $C/3$, $C/1.5$, $1.3C$ e $3.3C$. La cella è stata scaricata con una corrente di 0.05 mA. A destra: capacità e tensione media di carica in funzione della corrente di carica.

Campione di nanofili di silicio ottenuto tramite cella di Knudsen. Il campione ha un peso di circa 510 micro grammi ed è stato etichettato dal produttore con il numero progressivo 328. La figura 18 a sinistra mostra i profili di tensione per i primi dieci cicli per il campione 328 ciclato galvanostaticamente con una corrente pari a 50 microA tra 0,05 e 1.4 V. Il potenziale iniziale del silicio è di circa 3.3V vs. Li/Li^+ . Appena la corrente inizia a fluire il potenziale tende ad abbassarsi con una certa pendenza. Dopo che sono stati inseriti circa 0.12 mAh di capacità il profilo di tensione subisce una inversione di tendenza. Dopo aver raggiunto questo punto d'inversione il potenziale rimane pressoché costante diminuendo in maniera molto lenta. Al termine della scarica l'elettrodo è stato in grado di accumulare circa 1.1 mAh. In carica, il potenziale di cella risale rapidamente e si porta a circa 0.27 V vs. Li/Li^+ . Tale valore di tensione aumenta in maniera monotona per gran parte della durata della carica. Il valore medio di tensione è di circa 0.47 V. Verso la fine della carica il potenziale di cella aumenta molto rapidamente fino a raggiungere il valore di fine carica. A questo punto l'elettrodo è stato in grado di liberare circa 0.8 mAh, corrispondenti al 73% della capacità accumulata. Considerando la capacità totale liberata in carica dell'elettrodo (0.8 mAh) come la capacità teorica del materiale e considerando il valore della corrente utilizzata per la scarica (50 microA) segue che la velocità di carica impostata corrisponde ad un rate pari a $C/16$. In tali condizioni la capacità irreversibile al primo ciclo

è stata pari a 0.3 mAh. La figura 18 a destra riporta i valori della capacità e della capacità specifica in carica e scarica. Si nota come la capacità in scarica sia sempre maggiore di quella in carica. Questo significa che, all'interno dei valori di potenziale scelti per effettuare la ciclazione, la decomposizione dell'elettrolita continua anche nei cicli successivi al primo.

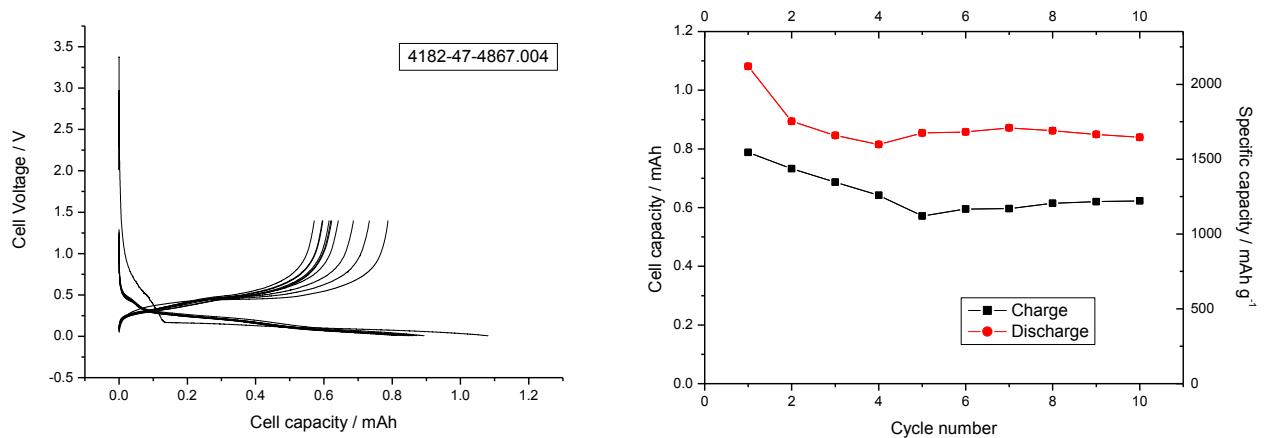


Figura 18. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) durante i primi dieci cicli per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite cella di Knudsen (materiale 328) fatto ciclare in una cella al litio metallico a corrente di carica/scarica pari a 50 microA. A destra sono riportati anche i valori di capacità specifica in carica e scarica.

Per valutare l'effetto della corrente di carica sulla capacità dell'elettrodo, lo stesso è stato ciclato galvanostaticamente a differenti correnti di carica pari a 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 e 2.5 mA. La cella è stata sempre scaricata con una corrente pari a 0.05 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità totale in carica esibita dall'elettrodo (che valutata a 0.05 mA è pari a 0.8 mAh) come la capacità teorica, segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a C/8, C/3.2, C/1.6, 1.25C e 3.125C. La figura 19 a sinistra mostra i profili di potenziale registrati alle differenti velocità di carica.

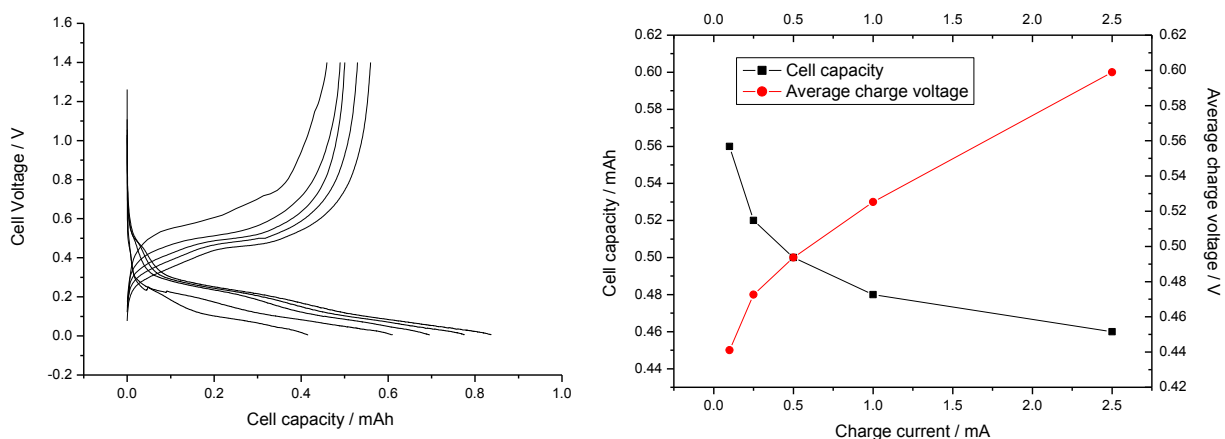


Figura 19. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità per una per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite cella di Knudsen (materiale 328) a differenti rate di carica pari a C/8, C/3.2, C/1.6, 1.25C e 3.125C. La cella è stata scaricata con una corrente di 0.05 mA. A destra: capacità e tensione media di carica in funzione della corrente di carica.

Anche in questo caso la capacità in carica diminuisce all'aumentare della corrente mentre il potenziale di cella aumenta. Tale risultato è riassunto nella figura 19 a destra dove la capacità dell'elettrodo ed il potenziale medio in carica sono riportati in funzione della corrente di carica.

Campione di nanofili di silicio ottenuto tramite electron beam. Il campione ha un peso di circa 350 microgrammi ed è stato etichettato dal produttore con il numero progressivo 329.

La figura 20 a sinistra mostra i profili di tensione per i primi dieci cicli per il campione 329 ciclato galvanostaticamente a una corrente pari a 50 microA tra 0,05 e 1.4 V.

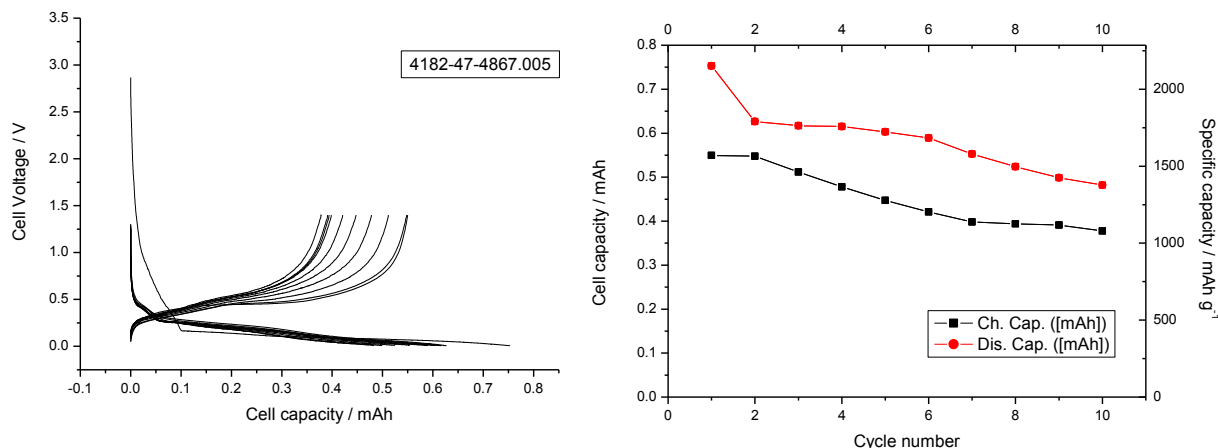


Figura 20. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) durante i primi dieci cicli per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite electron beam (materiale 329) fatto ciclare in una cella al litio metallico a corrente di carica/scarica pari a 50 microA. A destra sono riportati anche i valori di capacità specifica.

Il campione si è comportato in maniera molto simile a quello esaminato in precedenza. Il potenziale iniziale del silicio è di poco inferiore ai 3.0 V vs. Li/Li⁺. Appena la corrente inizia a fluire il potenziale tende ad abbassarsi con una certa pendenza. Dopo che sono stati inseriti circa 0.10 mAh di capacità il profilo di tensione raggiunge un punto d'inversione. Dopo questo punto d'inversione il potenziale rimane pressoché costante diminuendo in maniera molto lenta. Al termine della scarica l'elettrodo è stato in grado di accumulare circa 0.75 mAh. In carica, il potenziale di cella risale rapidamente e si porta a circa 0.27 V vs. Li/Li⁺. Tale valore di tensione aumenta in maniera monotona per gran parte della durata della carica. Il valore medio di tensione è di circa 0.47 V. Verso la fine della carica il potenziale di cella aumenta molto rapidamente fino a raggiungere il valore di fine carica. A questo punto l'elettrodo è stato in grado di liberare circa 0.55 mAh, corrispondenti al 73% della capacità accumulata. Considerando la capacità totale liberata in carica dell'elettrodo (0.55 mAh) come la capacità teorica del materiale e considerando il valore della corrente utilizzata per la scarica (50 microA) segue che la velocità di carica impostata corrisponde ad un rate pari a C/11. In tali condizioni la capacità irreversibile al primo ciclo è stata pari a 0.2 mAh. La figura 20 a destra riporta i valori della capacità e della capacità specifica in carica e scarica. Si nota come la capacità in scarica sia sempre maggiore di quella in carica. Questo significa che, all'interno dei valori di potenziale scelti per effettuare la ciclazione, la decomposizione dell'elettrolita continua anche nei cicli successivi al primo. I valori di capacità specifica sono simili a quelli ottenuti con l'elettrodo preparato tramite cella di Knudsen.

Per valutare l'effetto della corrente di carica sulla capacità dell'elettrodo, lo stesso è stato ciclato galvanostaticamente a differenti correnti di carica pari a 0.1, 0.25, 0.5 e 1.0 mA. La cella è stata sempre scaricata con una corrente pari a 0.05 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità totale in carica esibita dall'elettrodo (che valutata a 0.05 mA è pari a 0.55 mAh)

come la capacità teorica, segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a $C/5.5$, $C/2.2$, $C/1.1$, e $2C$. La figura 21 a sinistra mostra i profili di potenziale registrati alle differenti velocità di carica.

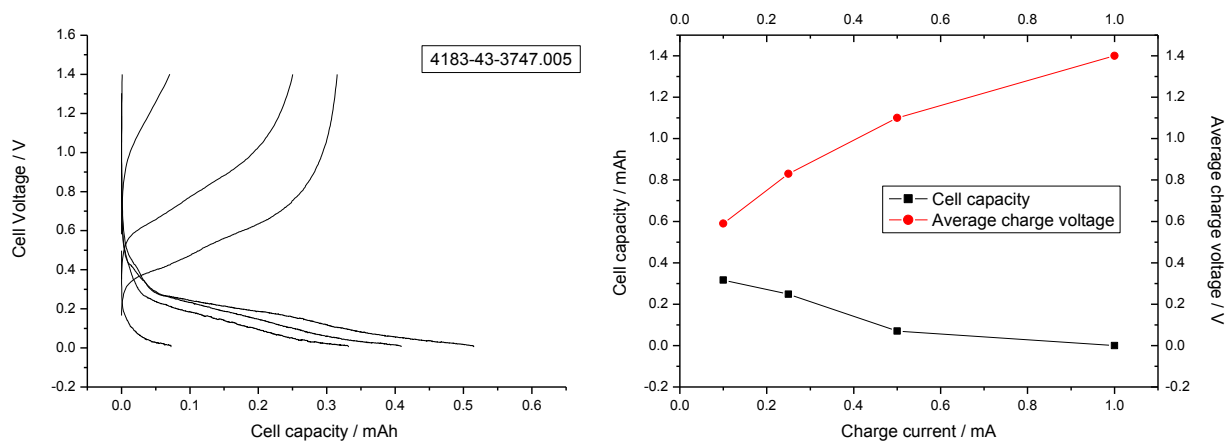


Figura 21. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità per un elettrodo a base di nanofili di silicio ottenuto tramite electron beam (materiale 329) a differenti rate di carica pari a $C/5.5$, $C/2.2$, $C/1.1$, e $2C$. La cella è stata scaricata con una corrente di 0.05 mA. A destra: capacità e tensione media di carica in funzione della corrente di carica.

Anche in questo caso la capacità in carica diminuisce all'aumentare della velocità di corrente ma in maniera molto più rapida rispetto al precedente elettrodo. Al massimo regime di carica ($2C$) la capacità liberata è praticamente trascurabile. Nella figura 21 a destra sono riportati i valori di capacità dell'elettrodo ed il potenziale medio in carica in funzione della corrente di carica.

2.4 Materiale a base di Si/grafene

Il materiale a base di Si/grafene si presenta come polvere di colore beige. Il materiale è stato sottoposto ad una analisi di diffrazione ai raggi X per valutarne la struttura cristallina e la figura 22 riporta il relativo diffrattogramma, mentre i dati utilizzati per l'esecuzione della misura sono riportati in tabella 11. L'analisi cristallografica è stata effettuata con il diffrattometro Miniflex della Rigaku. Nella figura sono riportati, oltre ai picchi di diffrazione relativi al materiale in esame (in blu) anche i segnali relativi al silicio cristallino come riportati dalla carta del Joint Committee on Powder Diffraction Standards n° 27-1402.

Tabella 11. Dati di setting del diffrattometro Miniflex per la raccolta dei dati cristallografici relativi al campione Si/grafene.

ScanningMode	2Theta/Theta
ScanningType	Continuous Scanning
X-Ray	30kV/15mA
Divergence slit	Variable
Scattering slit	4.2deg.
Receiving slit	0.3mm
Start	10 deg.
Stop	80 deg.
Step	0.01 deg./min

Come si può osservare esiste una perfetta sovrapposizione sia nella posizione che nell'intensità dei picchi tra il diffrattogramma ed i segnali riportati per il silicio cristallino con struttura a diamante appartenente al gruppo spaziale $227 Fd-3m$. Dal diffrattogramma si evidenziano due picchi non appartenenti alla scheda n°

27-1402 e localizzati a 18.1° e 25.7°. Quest'ultimo picco è molto allargato ed è probabilmente collegato alla presenza di carbone con dimensioni nanometriche. Per determinare le dimensioni dei cristalliti del silicio è stata utilizzata la formula di Scherrer: $d = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta$ dove d è la dimensione dei cristalliti, k è una costante che dipende dalla forma dei cristalliti (e che nel nostro caso è stata assunta pari a 0.89), λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata (pari a 1.54 Å avendo usato una lampada al rame), B è l'ampiezza del picco a metà altezza e θ è l'angolo di diffrazione del picco.

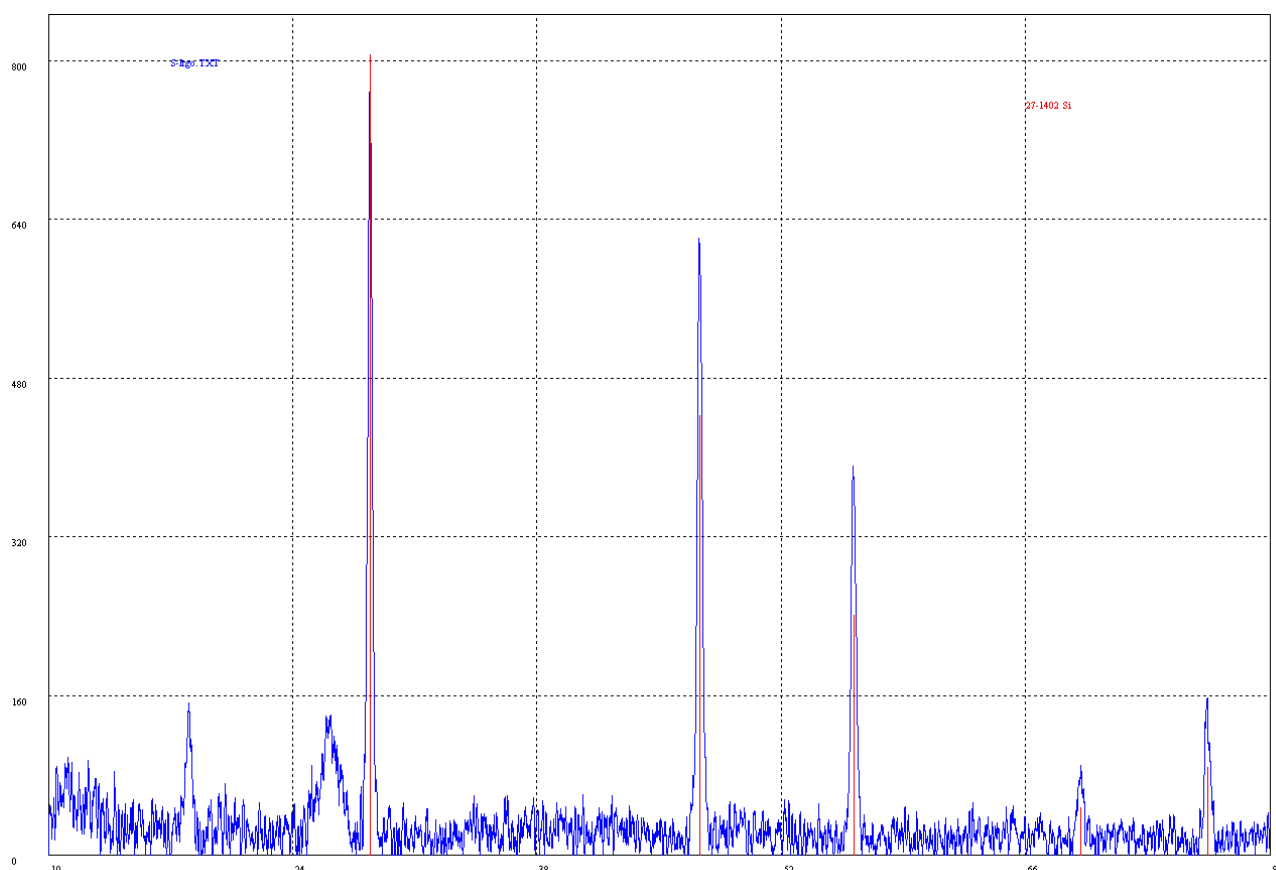


Figura 22. Diffrattogramma ai raggi X dei campione Si/grafene. In rosso sono riportati i segnali relativi al silicio cristallino come riportati dalla carta del JCPDS n° 27-1402.

In figura 23 si riporta un allargamento del diffrattogramma mostrato nella figura precedente in corrispondenza dei tre picchi principali del silicio localizzati a 28.4°, 47.3° e 56.1°. I numeri riportati nelle figure corrispondono proprio all'angolo di diffrazione del picco e agli angoli del picco calcolati a metà altezza. Utilizzando questi valori nella formula di Sherrer si calcola un valore delle dimensioni dei cristalliti pari a 55.8 nm per il picco localizzato a 28.4°, 26.0 nm per il picco localizzato a 47.3° e 32.0 nm per il picco localizzato a 56.1°. Siamo pertanto in presenza di un silicio con dimensioni dei cristalliti nanometriche.

Preparazione dell'elettrodo. 145 mg del materiale denominato Si/RGO (80% in peso) sono stati mescolati con 20 mg di carbone Super P (11% in peso). Dopo omogeneizzazione si aggiungono 16 mg di Teflon (9% in peso) e si trasforma la miscela in un materiale plastico, tramite mescolamento in un mortaio di agata. Il materiale plastico è posto tra due fogli di mylar ognuno da 100 micron di spessore e calandrato sotto la pressa. Si ottiene in tal modo un nastro dallo spessore finale di 95-100 micron. Dal nastro si ritagliano due elettrodi circolari del diametro di 12 mm. Le caratteristiche degli elettrodi sono riportate in tabella 12. Per calcolare i valori di capacità sono state usate una capacità specifica irreversibile e reversibile pari a 1200

mAh g^{-1} e 400 mAh g^{-1} , rispettivamente. Gli elettrodi sono stati montati su celle a bottone, utilizzando del litio metallico come contro elettrodo ed elettrodo di riferimento. Come elettrolita si è utilizzato il litio esafluorofosfato in una soluzione a base di etilene carbonato-dietilcarbonato contenente disciolto il sale in concentrazione 1.0 molare.

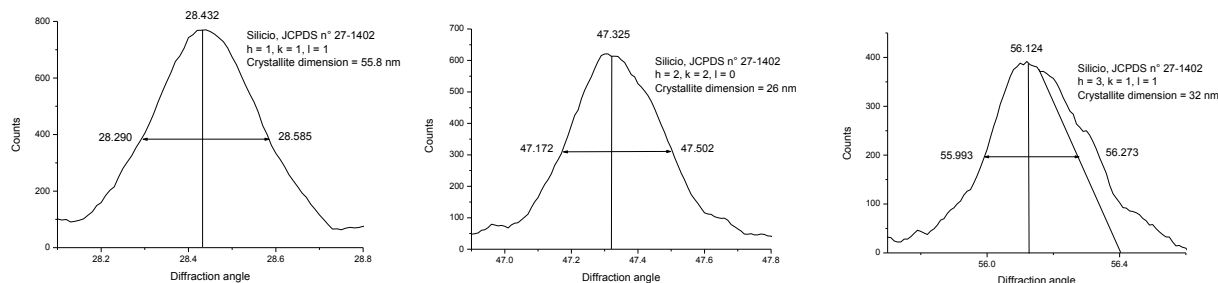


Figura 23. Ingrandimento del diffattogramma ai raggi X dei campione Si/grafene utilizzati per calcolare le dimensioni dei cristalliti di silicio.

Tabella 12. Caratteristiche degli elettrodi a base di Si/grafene.

Peso	Materiale attivo	Capacità irrev. / mAh	Capacità rev. / mAh	Nome file
6.5	5.2	6.24	2.08	4182-84-3197.047
9.0	7.2	8.64	2.88	4182-84-3197.048

La figura 24 a sinistra mostra i profili di tensione per i primi cinque cicli per uno dei due campioni (il primo in tabella 12) ciclato galvanostaticamente con una corrente pari a 0.20 mA tra 0,01 e 2.5 V.

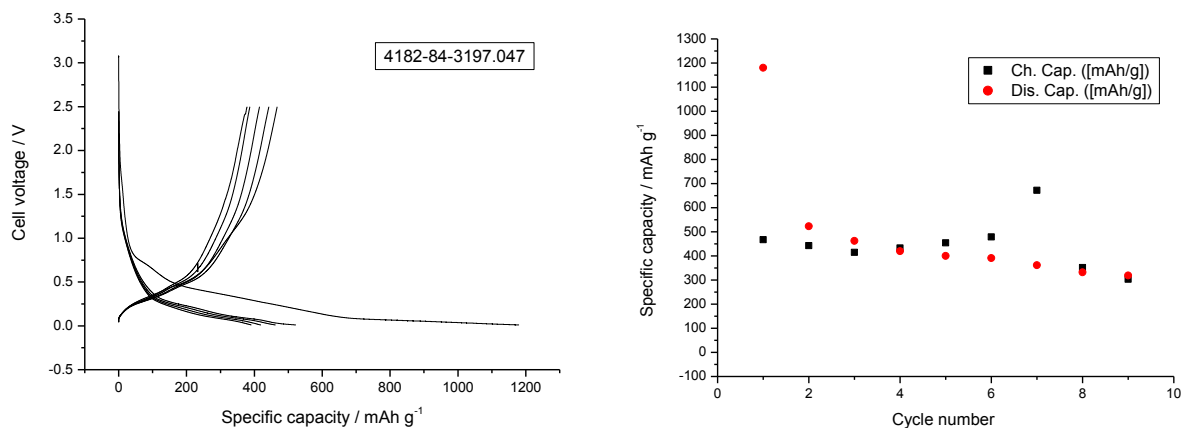


Figura 24. Profili di tensione in funzione della capacità (a sinistra) e capacità in funzione del numero dei cicli (a destra) per un elettrodo a base di Si/grafene fatto ciclare in una cella al litio metallico a corrente di carica/scarica pari a 0.20 mA.

Il potenziale iniziale dell'elettrodo è di circa 3.08 V vs. Li/Li^+ . Appena la corrente inizia a fluire il potenziale tende ad abbassarsi rapidamente. Dopo che la tensione di cella è scesa a 0.75 V, si assiste ad una gobba nel profilo di tensione e la stessa inizia a diminuire in maniera molto lenta. Dopo che sono stati introdotti circa 600 mAh per grammo di capacità, la pendenza della curva di tensione diminuisce ulteriormente e questo permette all'elettrodo di accumulare ulteriori 600 mAh per grammo di capacità prima di raggiungere la tensione di fine scarica. Al termine della scarica l'elettrodo è stato in grado di accumulare circa 1.2 Ah per grammo. In carica, la tensione di cella risale rapidamente e si porta ad un valore medio di carica pari a circa

0.37 V vs. Li/Li^+ . Verso la fine della carica il potenziale di cella aumenta molto rapidamente fino a raggiungere il valore di fine carica. La capacità recuperata è pari a 470 mAh per grammo, corrispondenti ad un 40% della capacità inserita nell'elettrodo. A destra nella figura 24 sono riportati i valori di capacità specifica in funzione del numero dei cicli. La capacità in scarica tende a diminuire con il progredire della ciclazione e quella in carica ad aumentare e i due valori si avvicinano progressivamente fino al terzo ciclo. Dal quarto ciclo fino al settimo la capacità in carica diventa superiore a quella in scarica. Tale comportamento è dovuto a qualche reazione parassita che avviene durante il processo di carica e che scompensa il rapporto carica/scarica. Tale reazione scompare dopo il settimo ciclo e il rapporto carica/scarica torna a valori unitari negli ultimi due cicli.

Per valutare l'effetto della corrente di carica sulla capacità dell'elettrodo, lo stesso è stato ciclato galvanostaticamente a differenti correnti di carica pari a 0.15, 0.30, 0.75, 1.5, 3 e 7.5 mA. La cella è stata sempre scaricata con una corrente pari a 0.15 mA, per assicurare le medesime condizioni iniziali dell'elettrodo. Considerando la capacità totale in carica esibita dall'elettrodo nell'ultimo ciclo e pari a 300 mAh per grammo, segue che le correnti usate corrispondono a rate di scarica pari a C/10, C/5, C/2, 1C e 2C e 5C.

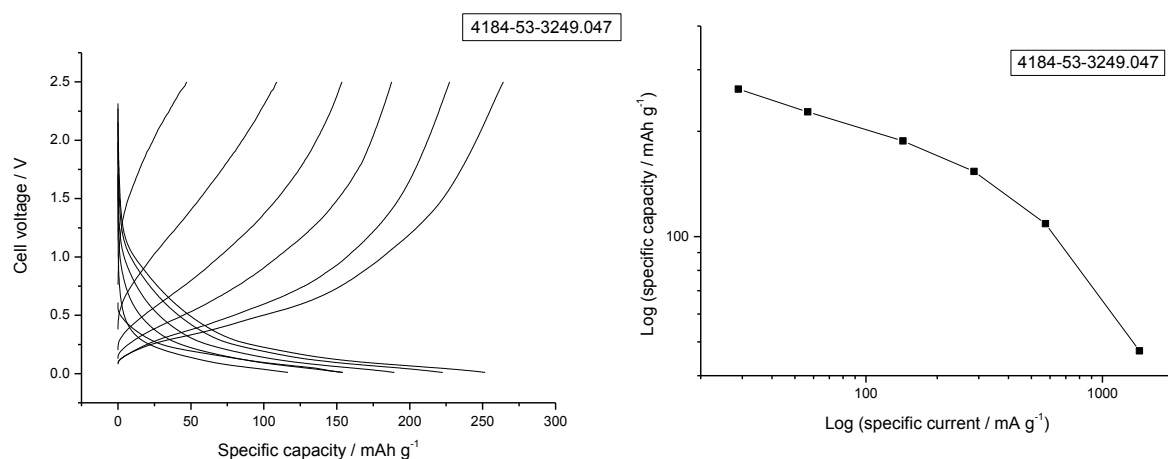


Figura 25. A sinistra: profili di tensione in funzione della capacità specifica per un elettrodo a base di Si/grafene ciclato a differenti correnti di carica. Le correnti di carica sono pari a 0.15, 0.30, 0.75, 1.5, 3 e 7.5 mA. La cella è stata scaricata con una corrente di 0.15 mA. A destra: capacità specifica in funzione della corrente di carica specifica.

La figura 25 a sinistra mostra i profili di potenziale registrati alle differenti velocità di carica. Al primo ciclo di carica, a correnti pari a C/10 l'elettrodo è capace di liberare circa 260 mAh per grammo. Com'è ovvio la capacità in carica diminuisce all'aumentare della corrente ma in maniera molto contenuta. Nella figura 25 a destra sono riportati, in un grafico doppio logaritmico, i valori di capacità specifica dell'elettrodo in funzione della corrente specifica di carica. Al massimo regime di scarica (5C) la capacità liberata è pari a poco meno di 50 mAh per grammo. In pratica l'elettrodo è capace di fornire il 18% della capacità esibita a C/10, quando caricato ad una corrente specifica pari a 1.5 A per grammo di materiale.

3 Conclusioni

In questo rapporto sono stati caratterizzati quattro materiali innovativi da usarsi come materiali elettrodici per la realizzazione di batterie litio-ione. In particolare sono state studiate le proprietà di due materiali catodici e due materiali anodici. I materiali catodici sono stati forniti dall'Università di Bologna: il primo è un composito di formula $0.9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0.1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}5,5\%$ ottenuto tramite sintesi allo stato solido. Il secondo è un campione commerciale di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, prodotto dalla NEI. I materiali anodici sono stati preparati dall'Università di Camerino e dall'Unità Tecnica Applicazioni delle Radiazioni del Centro

Ricerche ENEA di Frascati. Dei due materiali preparati dall'Università di Camerino è stato possibile caratterizzare solo un derivato Si/grafene in quanto il derivato Sn/grafene si è rivelato inattivo. Il Centro Ricerche ENEA di Frascati ha preparato tre campioni a base di nanofili di silicio con tre tecniche di deposizione differenti: i) deposizione per via chimica mediante l'utilizzo di sospensioni di nanoparticelle di Au, PVD (Physical Vapour Deposition), ii) con un evaporatore a bombardamento elettronico operante in modalità "wet wire" ed infine iii) tramite tecnica PVD con una cella di Knudsen dotata di crogiuolo e termocoppia. I materiali sono stati analizzati da un punto di vista cristallografico tramite diffrazione ai raggi X per valutarne la struttura cristallina. Tutti i materiali hanno mostrato possedere una struttura cristallina ben sviluppata e riconducibile a quelle note in letteratura. Il materiale composito Si/grafene ha inoltre mostrato possedere dimensioni dei cristalliti nanometriche oscillanti tra 26.0 e 55.8 nm, in funzione dell'angolo di diffrazione usato per calcolare la dimensione dei cristalliti.

Per la caratterizzazione elettrochimica, i materiali elettrolici sono stati trasformati in elettrodi. Nel caso dei materiali catodici sono stati preparati sia elettrodi tradizionali utilizzando come legante un polimero fluorurato (teflon) sia elettrodi innovativi utilizzando come legante il poly vinyl acetato (PVAc).

Il comportamento elettrochimico del materiale composito di formula $0.9 \text{ LiMnPO}_4 \cdot 0.1 \text{ Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}5,5\%$ è stato identico, indipendentemente dal tipo di legante usato. Si possono osservare nei profili di tensione due plateau di uguale estensione, localizzati a 3.62 e 3.72 V, ed un terzo, più esteso, localizzato a 4.11 V. In entrambi i campioni la capacità specifica registrata durante la prima scarica ammontava in tutto a 25 mAh per grammo. Nell'elettrodo a base di teflon, al secondo ciclo di carica, si è assistito ad un leggero aumento della capacità specifica che si è portata a 32 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si è assistito ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 29.82 mAh per grammo a C/5 rate, 27.89 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 25.9 mAh per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 22.5 mAh per grammo. A bassa potenza la cella è stata in grado di erogare circa 120 W per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). La cella era comunque capace di scaricare ancora circa il 60% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine di 1500 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). All'aumentare della temperatura di lavoro si assiste ad un progressivo aumento della capacità specifica che si porta dai 31.6 mAh per grammo misurata a 20°C, a 46.6 mAh per grammo misurata a 40°C fino a 54.08 mAh per grammo misurata a 50°C. Quello che è interessante notare è che tale aumento di capacità è tutto concentrato nel plateau a più alta tensione la cui estensione aumenta progressivamente all'aumentare della temperatura. Il campione con il PVAc scaricato a C/10 rate a 50°C è stato in grado di fornire 57 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 52 mAh per grammo a C/5 rate, 40 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 32 mAh per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 28 mAh per grammo. Infine al rate di 5C la capacità è di circa 20 mAh per grammo. E' da notare che alla temperatura di 50°C e a potenziali elevati l'elettrodo risulta abbastanza instabile ed in alcuni cicli la carica è inficiata da una reazione parassita. Ciononostante sono stati effettuati circa 100 cicli di carica e scarica con una buona ritenzione della capacità specifica.

Il comportamento elettrochimico del materiale di formula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ è stato differente in funzione del tipo di legante usato. Infatti, se a bassa velocità di scarica (C/10) i due elettrodi presentano cicli di carica e scarica simili e la capacità specifica rimane costante durante il perdurare della ciclazione, all'aumentare del rate di scarica, l'elettrodo a base di PVAc ha un comportamento più performante rispetto all'altro. A bassa velocità di scarica, per entrambi gli elettrodi è possibile osservare il plateau di carica localizzato a circa 4.74 V e quello di scarica a 4.64 V. Questo plateau si estende per quasi tutta la capacità del materiale. A fine scarica ed inizio carica si assiste ad un tipico profilo a serpentina che contribuisce solo in minima parte alla capacità totale che raggiunge, a fine scarica, i 133 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica, nel caso dell'elettrodo a base di teflon, si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 79 mAh per grammo a C/5 rate, 70 mAh per grammo a C rate. Raddoppiando questa corrente la capacità scende a 60 mAh per grammo mentre triplicandola (3C) la capacità si porta a 40 mAh per grammo. Al più alto rate di scarica (5C) la capacità specifica è di appena 10 mAh per grammo. Progressivamente alla diminuzione della capacità con l'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione della tensione

di cella. A bassa potenza la cella è stata in grado di erogare circa 530 Wh per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). All'aumentare del rate di scarica si assiste ad una diminuzione dell'energia specifica. La cella è stata comunque capace di scaricare ancora circa il 28% della sua energia quando scaricata a potenze dell'ordine di 1400 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). Anche nel caso dell'elettrodo a base di PVAc si assiste ad una diminuzione della capacità specifica con l'aumentare del rate di scarica, ma questa è più contenuta. Quando scaricata a C/10 rate l'elettrodo è in grado di fornire 122 mAh per grammo. All'aumentare della corrente di scarica si assiste ad una diminuzione della capacità specifica che raggiunge i 118 mAh per grammo a C/5 e C rate, circa 110 mAh per grammo a 2C e 3C rate, mentre a 5C rate l'elettrodo è ancora in grado di liberare 92 mAh per grammo. Il fatto che l'elettrodo mantenga una elevata capacità anche per alte correnti di scarica determina che le energie liberate ad alta potenza di scarica siano più grandi rispetto all'elettrodo che usa come legante il teflon. A bassa potenza la cella è stata in grado di erogare circa 570 Wh per kg di materiale attivo (dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). Ad alto rate di scarica (5C) la cella è stata in grado di scaricare ancora il 67% dell'energia con potenze dell'ordine di 2700 W per kg di materiale attivo (anche questo dato basato solo sul peso del materiale attivo nel catodo). Entrambi gli elettrodi hanno poi mostrato una buona conservazione della capacità erogata in funzione del numero dei cicli.

I campioni di nanofili di silicio non sono stati ulteriormente caratterizzati da un punto di vista chimico fisico ma sono stati utilizzati direttamente per valutare le loro proprietà elettrochimiche. Il materiale che ha mostrato la capacità specifica più alta è stato quello preparato tramite tecnica PVD (Physical Vapour Deposition), cioè tramite deposizione per via chimica mediante l'utilizzo di sospensioni di nanoparticelle di oro. La capacità specifica di tale materiale si è assestata intorno ai 4000 mAh per grammo. Gli altri due campioni, quello preparato con evaporatore a bombardamento elettronico e quello preparato tramite tecnica PVD con una cella di Knudsen si sono comportati in maniera analoga tra loro. La capacità specifica di entrambi i materiali è stata valutata di poco superiore ai 1000 mAh per grammo.

Il materiale composito Si/grafene, scaricato a C/15, ha mostrato una capacità specifica al primo ciclo pari a 1200 mAh g⁻¹ e 400 mAh g⁻¹ ai cicli successivi. All'aumentare del rate di carica si assiste ad una diminuzione della capacità. A correnti pari a C/10 l'elettrodo è capace di liberare circa 260 mAh g⁻¹. Al massimo regime di scarica (5C) la capacità liberata è pari a poco meno di 50 mAh g⁻¹. In pratica l'elettrodo è capace di fornire il 18% della capacità esibita a C/10 quando caricato ad una corrente specifica pari a 1.5 A per grammo di materiale.