



## Ricerca di Sistema elettrico

# Caratterizzazione elettrochimica e morfologica dell'interfase elettrodo/soluzione elettrolitica con e senza aggiunta di additivi in celle litio- silicio nanostrutturato

M. Pasquali, M. Ottaviani, F.A. Scaramuzzo,

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA E MORFOLOGICA DELL'INTERFASE ELETTRODO/SOLUZIONE ELETTROLITICA CON E SENZA AGGIUNTA DI ADDITIVI IN CELLE LITIO-SILICIO NANOSTRUTTURATO

M. Pasquali, M. Ottaviani, F.A. Scaramuzzo.

(Laboratorio di Elettrochimica Applicata del Dipartimento SBAI "Sapienza" Università di Roma, Via del Castro Laurenziano 7, Roma)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *(Tecnologie o Sistema Elettrico)*

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: *WP1- Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA 44 - Sintesi di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come anodo in batterie litio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNIROMA1 per una attività di ricerca dal titolo: *"Realizzazione di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come elettrodi in batterie agli ioni di litio."*

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Paola Gislon

Responsabile scientifico UNIROMA1: Prof. Mauro Pasquali

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	10
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI DI CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	10
2.2 PREPARAZIONE DELLE CELLE.....	10
2.3 CICLAZIONI GALVANOSTATICHE DEL SUBSTRATO E DELLE DIFFERENTI MORFOLOGIE.....	11
2.3.1 <i>Ciclazioni galvanostatiche del substrato</i> .....	12
2.3.2 <i>Ciclazioni galvanostatiche della morfologia tipo3: Analisi quantitativa del contributo del substrato alla capacità totale del sistema</i> .....	13
2.3.3 <i>Confronto prestazioni elettrochimiche delle differenti morfologie di fili</i> .....	14
2.4 CAPACITÀ DIFFERENZIALE: ANALISI DELLE DIVERSE MORFOLOGIE E DEI VARI CONTRIBUTI.....	15
2.5 VOLTAMMETRIE CICLICHE MORFOLOGIA TIPO1 E ANALISI DEL CONTRIBUTO DEL SUBSTRATO.....	17
2.6 RUOLO DEGLI ADDITIVI NELLE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE.....	17
2.6.1 <i>Analisi degli effetti degli additivi sul substrato</i> .....	18
2.6.2 <i>Analisi degli effetti degli additivi sulla morfologia di tipo 3</i> .....	18
2.7 ANALISI DEI NANOFILI DI SILICIO CRESCIUTI SU GRAPHENE FOAM.....	22
2.7.1 <i>Misure di impedenza del substrato di graphene foam e confronto con il substrato di carbon paper</i> .....	23
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26

## Sommario

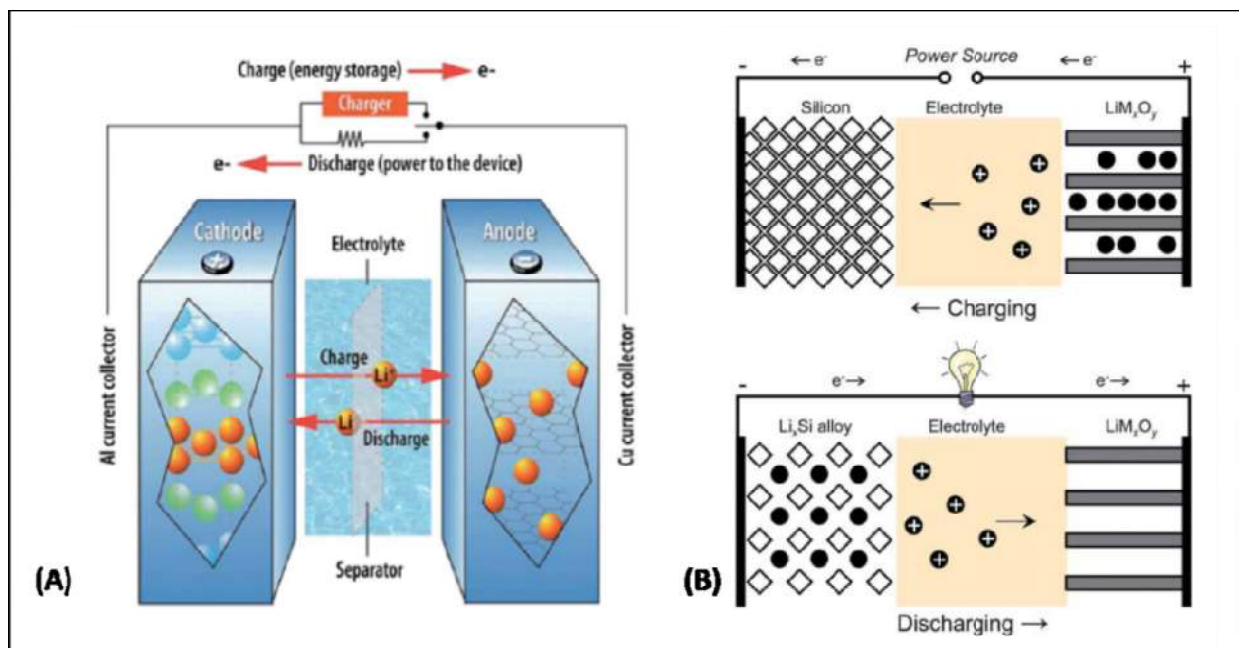
Sulla base dell'accordo di Collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di ROMA, per una attività di ricerca dal titolo: "Caratterizzazione elettrochimica di anodi di silicio nanostrutturati per batterie litio ione avanzate", in questo rapporto tecnico vengono descritte le caratterizzazioni elettrochimiche di anodi composti da nanofili di silicio su un supporto carbonioso. Nel laboratorio FSN-TECFIS-MNF presso il Centro ENEA di Frascati, sono stati cresciuti, mediante tecnica di *Chemical Vapour Deposition* (CVD) utilizzando nanoparticelle di rame come catalizzatore, differenti morfologie di nanofili di silicio. La crescita, visti i promettenti risultati da un punto di vista elettrochimico della precedente annualità (Report ENEA Rds/PAR 2017/154), è stata eseguita sempre su substrati di *carbon paper*. I campioni sono stati caratterizzati da un punto di vista elettrochimico dal gruppo del Prof. Mauro Pasquali del Dipartimento SBAI dell'Università di Roma "La Sapienza". Le caratterizzazioni elettrochimiche (voltammetria ciclica e ciclazione galvanostatica) 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. Tale caratterizzazione, in questa annualità, è stata estesa al substrato carbonioso, al fine di valutarne il contributo alla capacità totale della cella, e quantificato in termini di capacità assoluta. L'analisi del substrato è stata svolta mediante voltammetrie cicliche, ciclazioni galvanostatiche e misure di impedenza. Nel corso di questa annualità è iniziato anche un lavoro di caratterizzazione di un substrato alternativo, *graphene foam* con peso estremamente ridotto adatto a crescere una fitta rete di nanofili di silicio.

## 1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio sono ormai largamente impiegate in ogni dispositivo elettronico portatile e stanno prendendo sempre più piede nel mercato emergente dei veicoli elettrici ed ibridi. Tali tipi di veicoli richiedono, infatti, delle batterie con una elevata densità di energia, lunga durata, basso costo, sicurezza e basso impatto ambientale [1].

Nelle batterie agli ioni di litio nel processo di scarica l'anodo (elettrodo a potenziale minore) fornisce gli elettroni al circuito esterno e contemporaneamente gli ioni  $\text{Li}^+$  (cationi) migrano verso il catodo (controelettrodo a potenziale maggiore) attraverso la soluzione elettrolitica (fig1 A/B). Per la carica avviene il procedimento inverso (fig1 A/B).

Nelle batterie attualmente in commercio, i catodi usati sono tipicamente dei metalli ossidi o fosfati (ad es.  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ) che presentano una struttura lamellare che favorisce l'alloggiamento degli ioni nei siti interstiziali, così come il materiale anodico più largamente in uso è la grafite con la sua caratteristica struttura a piani che favorisce l'alloggiamento degli ioni di litio tra i piani. Tale meccanismo di inserzione/estrazione, detto di intercalazione, determina una modesta variazione irreversibile della struttura dei materiali ospitanti e dunque una perdita di capacità irreversibile molto bassa. Di contro il numero estremamente limitato di siti interstiziali disponibili, ad esempio 1 per ogni 6 atomi di carbonio per la grafite determina una capacità specifica modesta ( $372 \text{ mAhg}^{-1}$ ) [1,2].



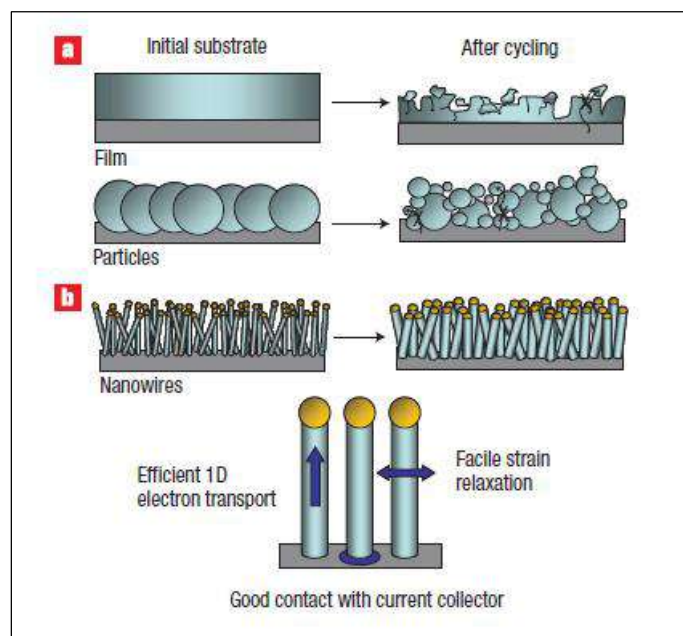
**Figura 1. Schematica rappresentazione del funzionamento delle batterie agli ioni di litio secondo il meccanismo dell'intercalazione in A [3] e dell'alligazione in B [4].**

Il meccanismo di alligazione, invece, permette di "ospitare" un maggior numero di ioni di litio rispetto a quello di intercalazione. Ad esempio, il silicio è in grado di alligare 4.4 ioni  $\text{Li}^+$  per ogni atomo di Si e per tale ragione è favorito per lo sviluppo di batterie ad elevate prestazioni. Se si fa una comparazione tra i materiali anodici (tabella 1) il silicio rappresenta la prospettiva più allettante, dato che nella fase di completa litiazione ( $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) raggiunge una capacità specifica ( $4200 \text{ mAhg}^{-1}$ ) dieci volte superiore a quella della grafite. Tale materiale risulta, inoltre, estremamente appetibile anche perché dopo l'ossigeno è l'elemento più abbondante sul pianeta terra, a basso impatto ambientale, con un potenziale di scarica verso  $\text{Li}/\text{Li}^+$  molto basso (potenziale medio  $\approx 0.4\text{V}$ ) ed una elevata capacità non solo gravimetrica ma anche volumetrica ( $9786 \text{ mAh/cm}^3$ ). Tuttavia, il silicio presenta lo spiacevole inconveniente che, a causa del meccanismo di alligazione, subisce una variazione di volume molto elevata ( $\approx 400\%$ ) e per tale ragione la struttura del materiale subisce uno stress meccanico che ne determina in breve tempo la rottura e la conseguente polverizzazione [1,2,3].

**Tabella 1. Comparazione tra le differenti caratteristiche dei principali materiali anodici [5].**

Materials	Li	C	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Lithiated phase	Li	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>7</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Li <sub>4,4</sub> Si	Li <sub>4,4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Sb	LiAl	Li <sub>3</sub> Mg
Theoretical specific capacity (mAh/g)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Volume change (%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potential versus Li (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

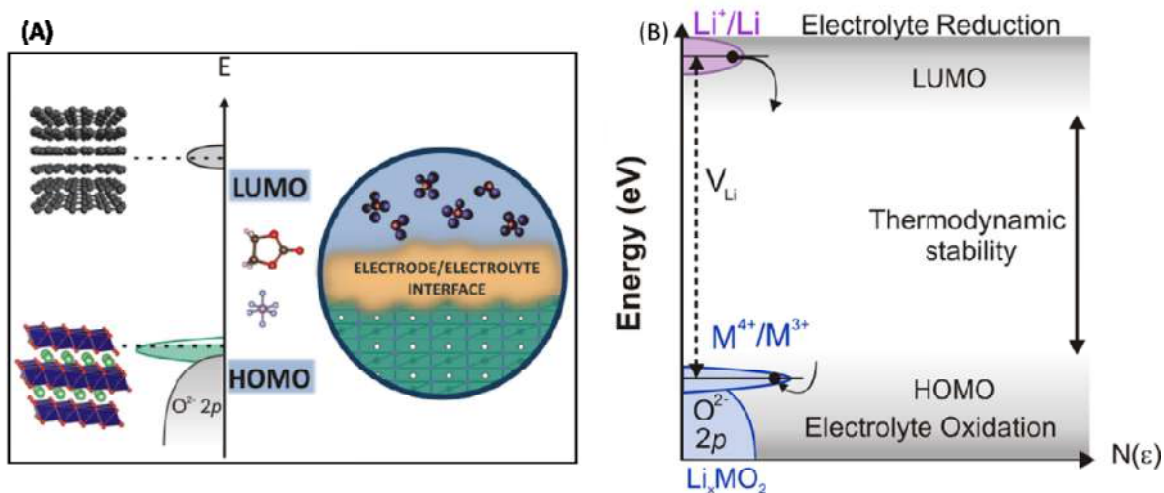
L'utilizzo di materiali nanostrutturati ha mostrato, invece, un notevole miglioramento in termini di resistenza all'espansione di volume durante i processi di alligazione rispetto ai materiali di tipo bulk o di dimensioni micrometriche (fig.2).



**Figura 2. Rappresentazione schematica dei cambiamenti morfologici determinati dal processo di ciclazione per il silicio di tipo bulk (a) e di nanofilo (b) [6].**

Lo spazio tra i nanofili può, infatti, agevolmente accomodare le grandi variazioni di volume a cui il materiale ospitante è sottoposto durante l'alligazione degli ioni di litio. Le nanostrutture presentano, inoltre, il vantaggio che, date le dimensioni nanometriche, le lunghezze di diffusione sono ridotte rispetto ai materiali bulk e dunque la velocità di diffusione degli ioni risulta di molto aumentata. In particolare, le strutture di tipo unidimensionale, direttamente adese al collettore di corrente (substrato su cui vengono cresciute) costituiscono un naturale corridoio conduttivo per il trasporto di carica [2,4,5,6,7]. Tra queste, i nanofili di silicio con struttura core-shell (Si cristallino - Si amorfo) rappresentano una interessante struttura in cui, la parte più interna agisce come ottimo corridoio per il trasporto di carica mentre la parte amorfa più esterna è più adatta ad alligare gli ioni Li<sup>+</sup> dato che tale processo avviene in maniera omogenea e dunque è meno probabile che determini delle rotture lungo delle direzioni preferenziali [2,8].

Essendo ben noto che gli stress meccanici che la sua struttura subisce nell'alligazione con gli ioni Li<sup>+</sup> tendono a far rapidamente degradare una capacità iniziale molto elevata con il progredire del numero di cicli. Riuscire pertanto a comprendere e controllare le reazioni che avvengono all'interfaccia elettrodo/elettrolita diventa di cruciale importanza per migliorare l'efficienza e la durabilità delle batterie agli ioni di litio [11].



**Figura 3. In A rappresentazione degli orbitali molecolari (HOMO, LUMO) che regolano la stabilità termodinamica dell'interfaccia elettrodo/elettrolita e corrispondenti livelli energetici associati alla riduzione e ossidazione dell'elettrolita in B [11].**

Al catodo (polo positivo) si determina una forza termodinamica che spinge l'ossidazione dell'elettrolita quando il livello di Fermi dell'elettrodo si trova a energia più bassa rispetto all'HOMO (acronimo di *Highest Occupied Molecular Orbital*, più alto orbitale molecolare occupato) dell'elettrolita (fig.3B) mentre all'anodo (polo negativo) la riduzione dell'elettrolita si determina qualora il livello di Fermi dell'elettrodo si trova più alto in energia rispetto al LUMO (acronimo di *Lower Unoccupied Molecular Orbital*, più basso orbitale molecolare non occupato) (fig.3B) dell'elettrolita [11].

Al catodo i prodotti dell'ossidazione dell'elettrolita formano uno strato passivante sulla superficie dell'elettrodo detto *electrode electrolyte interface* (EEI) e analogamente all'anodo si determina dalla riduzione dell'elettrolita il *solid electrolyte interface* (SEI). La formazione di tale strato passivante sulla superficie dell'elettrodo determina una attenuazione della tendenza del silicio a sviluppare rotture a causa degli stress meccanici dell'alligazione/de alligazione degli ioni di litio. La formazione di tale strato deve avvenire in modo tale che lo spessore possa avere una composizione chimica tale da garantire una buona conducibilità ionica e possa rimanere stabile nello stesso range di potenziale in cui la cella lavora. Deve pertanto formarsi solo durante il primo ciclo di litiazione, in modo da non consumare inutilmente elettrolita nelle fasi successive e i prodotti di riduzione devono essere insolubili nell'elettrolita [11, 17,18,19]. È ben noto in letteratura [17,18,19] che per assicurare la formazione di un buon SEI l'aggiunta di additivi a base di carbonati, come il FEC o il VC, risulta molto efficace. 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.

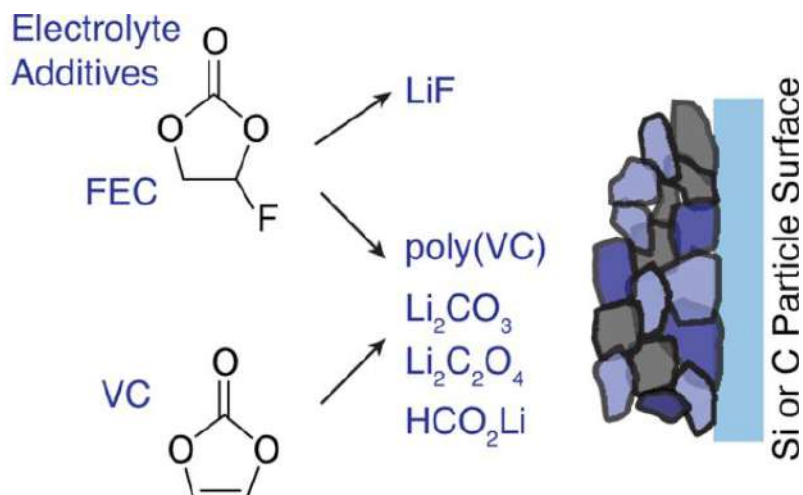
Da notare che, nel caso delle nanostrutture, si ha un maggior rapporto superficie volume e quindi una maggiore area superficiale su cui far avvenire la decomposizione dell'elettrolita.

Gli studi effettuati [18] prevedono che i prodotti di decomposizione degli additivi FEC e VC siano molto simili e la differenza tra i due sia legata alla maggior presenza di LiF nel caso del FEC (fig.4).

Tale prodotto di riduzione determina un miglioramento del trasporto degli ioni di Li attraverso la superficie dello strato passivante [18], tuttavia entrambi gli elettroliti concorrono alla formazione di un buon SEI sulla superficie dell'anodo.

Tali additivi vengono generalmente addizionati all'elettrolita rispettivamente tra il 2-5% per il VC mentre il FEC in quantità maggiori [18].

In questo rapporto tecnico vengono descritte le attività relative alla caratterizzazione elettrochimica (ciclazioni galvanostatiche, voltammetrie cicliche, misure di impedenza) di anodi di silicio nanostrutturati di



**Figura 4. Prodotti di decomposizione del FEC e VC che concorrono alla formazione dello strato passivante sulla superficie dell'elettrodo [18].**

differenti morfologie, e studiato il contributo, in termini di capacità, del supporto carbonioso (carbon paper) su cui sono stati cresciuti.

Tali test elettrochimici sono stati fatti utilizzando come additivi il FEC e il VC che sono stati addizionati all'elettrolita standard e confrontati con campioni senza additivo.

La crescita dei nanofili di silicio è avvenuta mediante la tecnica di Chemical Vapour Deposition (CVD) utilizzando come catalizzatore delle nanoparticelle di rame, depositate su supporto carbonioso a basso peso (carbon paper).

I campioni ottenuti mediante differenti parametri di crescita sono dei nanofili di silicio che sono stati classificati rispettivamente tipo1, tipo2, tipo3 in base ai differenti diametri, lunghezze.

Nella precedente annualità l'analisi morfologica sui campioni di tipo1 (Report RdS/PAR2017/153) aveva messo in luce delle criticità dovute sia alle dimensioni dei fili che alla presenza di uno strato di silicio, di spessore circa  $2\mu\text{m}$ , tra il substrato e la base dei fili [9]. Le prove elettrochimiche effettuate in precedenza dal gruppo di ENEA Casaccia evidenziavano anche loro delle criticità relative alle prestazioni elettrochimiche, infatti evidenziavano una perdita pressoché lineare della capacità durante i primi 50 cicli [9]. Per tale ragione in questa annualità è stato fatto un lavoro di ottimizzazione dei parametri di crescita, volto a ridurre sia lo spessore dello strato di silicio amorfo alla base dei fili, che le dimensioni stesse dei fili. A conclusione del lavoro di ottimizzazione sui parametri di crescita, sono state ottenute tre principali morfologie di fili, che sono mostrate in figura 5.

I dettagli del processo di crescita e delle morfologie ottenute sono riportati nel relativo rapporto tecnico redatto dal gruppo di ENEA-Frascati (FSN-TECFIS-MNF) in precedenza. In tale rapporto sono anche mostrati nel dettaglio sia i risultati della caratterizzazione morfologica (SEM) che di quella strutturale (TEM) effettuate per ciascuna delle tipologie di nanofilo cresciuta.

Nelle strutture di tipo 1 e tipo 2 le dimensioni dei fili sono all'incirca uguali, almeno per quanto riguarda i diametri ( $200\div 300\text{ nm}$ ), così come il loading ( $2\div 5\text{ mg/cm}^2$ ), mentre ciò che li differenzia è lo spessore del substrato di silicio tra la base dei fili e il substrato (fig.3). La morfologia di tipo 3 (fig.5) si distingue dalle prime due per i diametri ridotti dei fili ( $50\text{ nm}$ ) per il loading inferiore a  $1\text{ mg/cm}^2$  e per lo spessore del substrato di silicio amorfo che risulta di molto ridotto rispetto a quello delle altre due morfologie ( $150\text{ nm}$ ). Il substrato di carbon paper, disponendo di una struttura di tipo fibroso ha permesso di crescere una fitta rete di nanofili intrecciati tra loro all'interno delle fibre di carbon paper. Essendo inoltre un supporto di tipo carbonioso, ha fatto in modo che fosse mantenuto un buon contatto elettrico tra i fili e il collettore di corrente [9,10].

GROWING PARAMETERS COMBINATION	TEMPERATURE (°C)	PRESSURE (Torr)	FLUX SiH <sub>4</sub> (sccm)	GROWING TIME (min)	GROWING PARAMETERS COMBINATION	TEMPERATURE (°C)	PRESSURE (Torr)	FLUX SiH <sub>4</sub> (sccm)	GROWING TIME (min)	GROWING PARAMETERS COMBINATION	TEMPERATURE (°C)	PRESSURE (Torr)	FLUX SiH <sub>4</sub> (sccm)	GROWING TIME (min)
TYPE 1	620	2	6	15	TYPE 2	620	0.25±1	1±1.5	30	TYPE 3	620	0.5	1	8

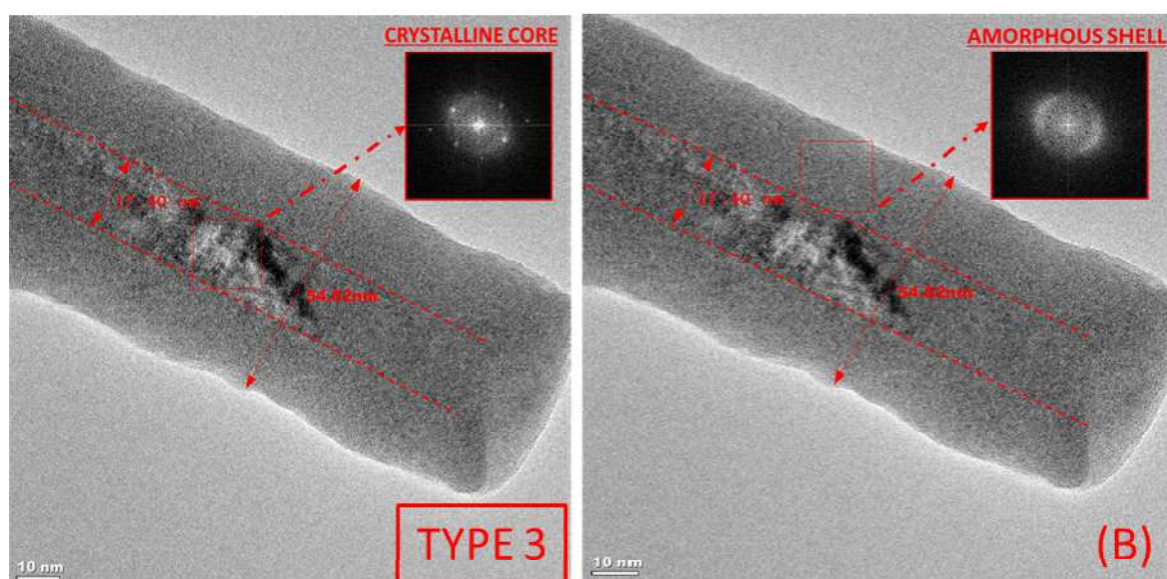
DIAMETER (nm)	LENGTH (µm)	LOADING (mg/cm <sup>2</sup> )	SI SUBSTRATE	DIAMETER (nm)	LENGTH (µm)	LOADING (mg/cm <sup>2</sup> )	SI SUBSTRATE	DIAMETER (nm)	LENGTH (µm)	LOADING (mg/cm <sup>2</sup> )	SI SUBSTRATE
200 ÷ 300	> 5	2 ÷ 5	> 1 µm	200 ÷ 300	1±5	2 ÷ 5	< 1 µm	50	≈ 1	< 1	150 nm

**Figura 5: Tabelle riassuntive dei parametri di crescita dei nanofili di silicio, corrispondenti immagini SEM, e tabelle riassuntive delle caratteristiche morfologiche corrispondenti a ciascuna delle tre tipologie sintetizzate. Immagini SEM gentilmente concesse dal gruppo di ENEA Frascati.**

I nanofili di silicio cresciuti presentano una struttura di tipo core-shell, costituita cioè da una parte più interna (core) di silicio cristallino circondata da uno strato (shell) di silicio amorfo (fig.6)

Questa duplice struttura permette di avere la litiazione del silicio amorfo e cristallino a valori di potenziale leggermente diversi, rispettivamente 220 mV e 100-120 mV [8]. Tale caratteristica, associata al fatto che il silicio amorfo risponde meglio agli stress meccanici delle variazioni di volume, permette, limitando la litiazione alla sola shell amorfa, di preservare la parte cristallina all'interno e mantenere un buon contatto elettrico con il collettore di corrente [2,8].

Per completare lo studio sull'importanza di contenere il peso del substrato, iniziato nella precedente annualità (Report RdS/PAR2017/154) dal gruppo di ENEA Casaccia, sono stati fatti crescere dei nanofili di silicio, mediante CVD, su un substrato di tipo carbonioso a basso peso (spugna di grafene) sintetizzato presso il CNR-IMM di Bologna. È noto, infatti, che per valutare le effettive prestazioni di una cella completa bisogna tenere conto del contributo alla capacità di tutti gli elementi che la compongono, l'anodo, il catodo, l'elettrolita, il separatore, e i collettori di corrente. Per tale ragione è necessario minimizzare il contributo in peso degli elementi elettrochimicamente inattivi come ad esempio il supporto conduttivo.



**Figura 6. Immagini TEM della struttura interna dei nanofili di tipo 3. Immagine acquisita mediante la collaborazione con il Bernal Institute dell'Università di Limerick (Irlanda).**

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Metodologie sperimentali di caratterizzazione elettrochimica

Per valutare le proprietà elettrochimiche dei nanofili di silicio cresciuti su supporto carbonioso, sono state condotte analisi di tipo elettrochimico. Mediante questo tipo di analisi possono essere, infatti, messe in luce le proprietà del materiale, come ad esempio la sua capacità specifica, espressa in mAh/g, durante i processi di carica e di scarica. Tanto più il trasferimento delle cariche (elettroni) in un processo elettrochimico risulta efficiente, tanto più il sistema risulta performante. Attraverso il rapporto percentuale tra la capacità in scarica e quella in carica (efficienza Coulombica) si ha una informazione quantitativa della reversibilità tra i due processi.

Le analisi elettrochimiche effettuate sono state le seguenti:

- **Voltammetrie cicliche.** Analisi che permette di stabilire l'intervallo di tensione in cui il materiale attivo agisce elettrochimicamente in maniera stabile. Tale analisi consiste in una scansione ciclica di potenziale a velocità costante; viene eseguita, entro un intervallo di potenziale definito, a diverse velocità di scansione.
- **Ciclazioni galvanostatiche.** Attivazione dei processi di carica e scarica mediante l'applicazione di una corrente costante al sistema, scelta non necessariamente uguale per entrambi i 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). Tale strato si forma alla fine del primo processo di litiazione, mediante la riduzione dell'elettrolita organico sulla superficie dell'elettrodo negativo [11].
- **Spettroscopia di impedenza.** Applicazione di una tensione sinusoidale di piccola ampiezza al sistema in un vasto range di frequenza (da pochi mHz fino a diversi MHz) e misurando la risposta in corrente. Attraverso la risposta del sistema si possono avere importanti informazioni sulla dinamica dei processi che avvengono ad esempio sulla superficie dell'elettrodo. Lo spettro di impedenza viene rappresentato graficamente mediante l'impedenza complessa in funzione di quella reale (Nyquist plot). La curva sperimentale è analizzata mediante un circuito equivalente costituito da una combinazione in serie o in parallelo di elementi circuitali semplici (resistenze, capacità, induttanze, etc...).

Per le ciclazioni galvanostatiche è stato utilizzato un ciclatore multicanale Maccor 4000, mentre per le voltammetrie cicliche e misure di impedenza un potenziostato Solartron 1287/1260

### 2.2 Preparazione delle celle

I campioni da analizzare sono stati assemblati utilizzando delle celle di tipo a bottone (COIN 2016) utilizzando un separatore di tipo polimerico (Celgard 2035 in dischetti da 16mm).

Tali campioni, con superficie di circa  $1 \text{ cm}^2$ , sono stati testati elettrochimicamente, utilizzando una configurazione detta a semicella, che consiste nell'utilizzare litio metallico come contro elettrodo (dischetti 12mm diametro). In tale configurazione il silicio, sul quale durante la scarica avviene una semireazione di riduzione, assume un comportamento di tipo catodico ed il litio assume il ruolo di materiale anodico. Per tale motivo nella trattazione che segue, ed in particolare nei grafici delle voltammetrie cicliche 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. Per la medesima ragione, nei grafici delle ciclazioni galvanostatiche che seguono, l'efficienza Coulombica è stata indicata con il termine *charge coefficient* o *efficiency*.

Nelle prove elettrochimiche effettuate, come verrà specificato di volta in volta nei paragrafi seguenti, sono stati utilizzati i seguenti elettroliti:

- Etilen Carbonato/Di-Metil Carbonato (EC/DMC) in rapporto 1:1 in volume e un sale di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) in concentrazione 1 molare (Merck, LP30)
- Etilen Carbonato/Di-Metil Carbonato (EC/DMC) in rapporto 1:1 in volume e un sale di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) in concentrazione 1 molare (Merck, LP30) con aggiunta del 10% in peso dell'additivo Fluoro Etilen Carbonato (Sigma-Aldrich, FEC)
- Etilen Carbonato/ Di-Etilen Carbonato (EC-DEC) in rapporto 1:1 in volume e un sale di litio ( $\text{LiPF}_6$ ) (Sigma-Aldrich) con l'aggiunta del 3% in volume dell'additivo Vinil Carbonato (Sigma-Aldrich, VC)

Per limitare i rischi legati alla violenta reazione tra il litio metallico e le particelle eventualmente presenti in aria, le celle sperimentali sono state assemblate all'interno di una camera a temperatura e umidità controllata (*dry room* con umidità  $<0.1\%$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ) o in *glove box* con atmosfera inerte di Argon.

### 2.3 Ciclazioni galvanostatiche del substrato e delle differenti morfologie

Per le ciclazioni galvanostatiche, il lavoro è proseguito in perfetta continuità con l'ottimizzazione della scorsa annualità, svolta dal gruppo di ENEA Casaccia (Report RdS/PAR2017/154) che ha portato notevoli miglioramenti, in termini di maggiore reversibilità dei processi e regolarità dei profili di carica e scarica. Tale protocollo di ciclazione prevede l'utilizzo di tre principali accorgimenti:

- ✓ "Pre-ciclo" lento, ovvero una prima litiazione e delitiazione molto lenta ( $C/40 \approx 0.2 \text{ mAcm}^{-1}$ ) che favorisce la formazione di un SEI (Solid Electrolyte Interface) stabile, uniforme e sottile, e una successiva ciclazione a velocità doppia ( $C/20$ ) per i successivi 50 cicli. Come già spiegato il silicio tende a sviluppare facilmente delle fratture a causa dei forti stress meccanici subiti nelle alligazioni degli ioni di litio, e per tale ragione è importante favorire la formazione di un SEI quanto più gradualmente possibile [11]. L'efficacia di tale strategia era già stata dimostrata da diversi gruppi [12,13] e confermata dai risultati ottenuti nella scorsa annualità.
- ✓ Riduzione della finestra elettrochimica (0.005 V - 0.9 V) in fase di delitiazione, evitando la formazione di reazioni parassite che possono consumare in maniera irreversibile la capacità. In tal modo, pur rinunciando ad una parte di capacità (dalla fase  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  a  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ) si riduce lo stress meccanico a cui la struttura viene sottoposta (tabella 2).

**Tabella 2. Tabella riassuntiva delle varie fasi di litiazione del silicio con i corrispondenti valori di capacità teorica e le rispettive variazioni di volume [14].**

Li-Si phase	Theoretical capacity ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Volume variation (%)
Si	0	0
LiSi	954	160
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	1,635	222
$\text{Li}_2\text{Si}$	1,900	263
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	3,100	389
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$	3,590	390
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	4,200	420

- ✓ Controllo e minimizzazione del contenuto di acqua nell'elettrolita, mediante analisi di routine con titolatore coulometrico Karl-Fischer della soluzione elettrolitica utilizzata.

Seguendo il protocollo appena descritto, sono state fatte diverse prove su campioni provenienti da diverse campagne di sintesi, con differenti morfologie, utilizzando come elettrolita LP30 con aggiunta di 10% wt FEC. Sempre nella scorsa annualità era emerso, infatti, che l'aggiunta di un additivo come il FEC determinava migliori prestazioni elettrochimiche.

### 2.3.1 Ciclazioni galvanostatiche del substrato

Dal lavoro effettuato da Peled [10] è emerso che il carbon paper non può essere considerato un substrato passivo, che svolge un ruolo di mero supporto al sistema, ma bensì una parte attiva nei processi di litiazione e delitiazione. Per tale ragione sono state fatte in via preliminare delle ciclazioni galvanostatiche del substrato utilizzando una corrente di 0.1 mA (C/20 per i campioni con il silicio), in accordo con la procedura descritta in precedenza, utilizzando il medesimo elettrolita (EC-DMC+10%wt FEC) in modo da ottenere una stima quanto più accurata di tale contributo.

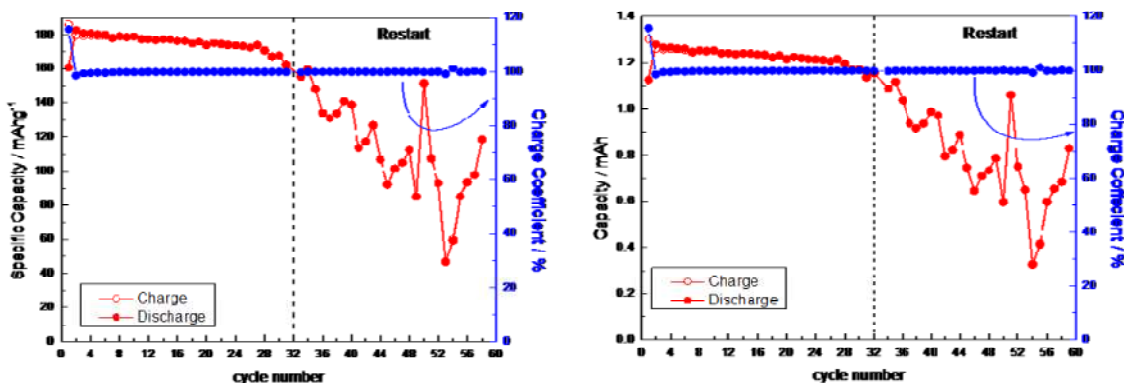


Figura 7. Andamento della capacità di carica e scarica del substrato. Nel grafico di sinistra è riportato il valore della capacità specifica, mentre a destra il valore assoluto.

L'andamento della capacità in funzione dei cicli (fig.7) sembra essere dapprima costante ( $\approx 180 \text{ mAhg}^{-1}$ ) entro i primi 30 cicli per poi decrescere con delle fluttuazioni importanti. Nel caso della cella mostrata in fig.5, in particolare, tale andamento potrebbe essere attribuito al fatto che la cella è stata riavviata a seguito di un blackout.

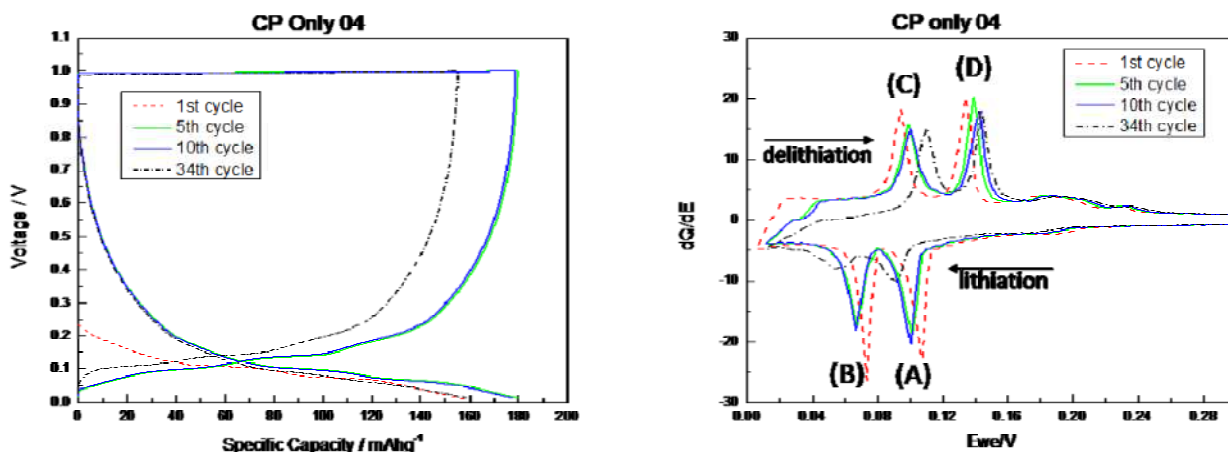


Figura 8. Andamento dei profili di tensione del substrato (a sinistra) e corrispondenti profili differenziali  $dQ/dV$  (a destra).

Ciò nonostante dall'analisi effettuata sul substrato emerge chiaramente che, se la capacità viene normalizzata al peso del materiale attivo (capacità relativa), il substrato carbonioso ha una capacità di un ordine di grandezza inferiore ( $\approx 180 \text{ mAhg}^{-1}$ ) rispetto a quella del silicio ( $\approx 3500 \text{ mAhg}^{-1}$ ), ma se si tiene conto del peso medio dei substrati utilizzati (10 mg) e dei nanofili di silicio della tipologia 3 ( $< 1 \text{ mg}$ ), in termini assoluti il contributo del substrato alla capacità della cella totale diventa molto rilevante. Tale proprietà del substrato verrà meglio mostrata nella sezione che segue (par.2.3.2) attraverso la comparazione tra la

capacità dei campioni di tipo 3 e la capacità del substrato. In figura 8, a sinistra sono riportati i profili di tensione dei cicli più significativi (1°, 5°, 10° e 34°) della ciclazione galvanostatica del substrato e a destra i corrispondenti profili differenziali. Il grafico delle capacità differenziali risulta molto utile per l'identificazione delle dinamiche elettrochimiche del materiale e i picchi che appaiono in tale grafico corrispondono ai *plateaux* dei profili di tensione. Dall'analisi dei picchi si può notare come tra il 1° e il 34° ciclo (valore da cui inizia l'andamento decrescente della capacità) vi sia un'importante differenza nell'intensità dei picchi di litiazione e tale comportamento segnala che nella dinamica elettrochimica c'è stata una progressiva degradazione del materiale. Gli intervalli di tensione corrispondenti ai picchi di litiazione si osservano rispettivamente a 0.12-0.08 V (picco A) e a 0.08-0.04 V (picco B). Per la delitiazione l'evoluzione del picco C si ha nell'intervallo di tensione 0.06-0.12V e quella del picco D nell'intervallo 0.12-0.16V. L'intensità dei picchi così come i corrispondenti valori di potenziale risultano in linea con quanto già riportano nel lavoro di Peled [10] sul medesimo substrato.

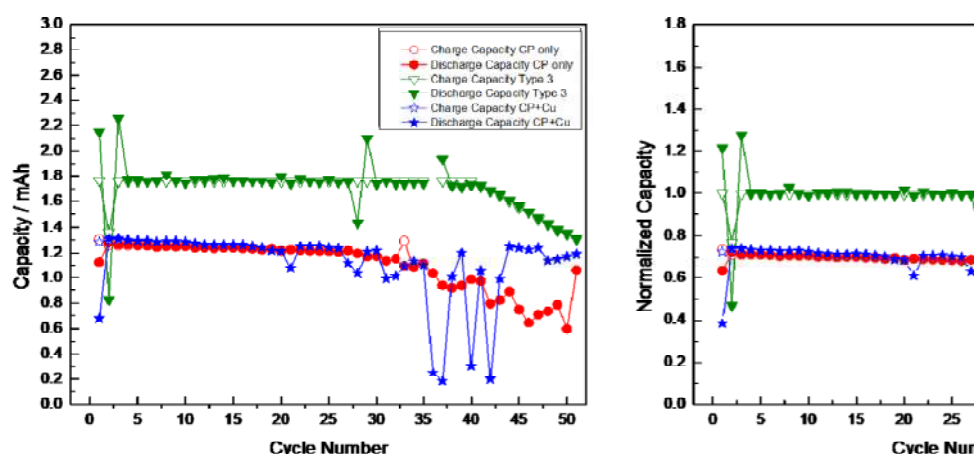
Le ciclazioni galvanostatiche sono state replicate, nelle medesime condizioni, sul substrato funzionalizzato con le nano goccioline di Cu e come appare evidente in figura 9 l'andamento della capacità in funzione dei cicli (curva blu) appare perfettamente sovrapponibile a quello del substrato senza Cu (curva rossa).

### 2.3.2 Ciclazioni galvanostatiche della morfologia tipo3: Analisi quantitativa del contributo del substrato alla capacità totale del sistema

Per avere una stima accurata del contributo del substrato alla capacità totale della cella durante la ciclazione galvanostatica (stesse condizioni di lavoro precedentemente descritte) sono stati analizzati dei campioni di tipo3 e confrontati gli andamenti della capacità in funzione dei cicli (fig.9).

L'andamento della capacità dei campioni di tipo3 (curva in verde) sembra ricalcare quello del substrato (con e senza CuNPs) ovvero costante all'inizio e tale per i primi 30/40 cicli con una successiva decrescita fluttuante, che per il substrato con il rame appare più marcata.

Per quanto riguarda la stima del contributo del substrato, in figura 9 può facilmente essere osservato che, non solo il contributo del substrato carbonioso è paragonabile in termini assoluti (fig.9 sinistra) a quello del silicio, ma addirittura contribuisce al 60% al valore della capacità totale (fig.9 destra).



**Figura 9. Confronto tra gli andamenti della capacità di carica e scarica del substrato (con e senza CuNPs) e dei campioni di tipo3. Nel grafico di sinistra è riportato il valore della capacità assoluta, mentre a destra il valore normalizzato.**

Se si osserva la perdita di capacità irreversibile (fig.10) per il substrato tale perdita entro i primi trenta cicli è molto bassa (inferiore al 10%) ma, subito dopo, subisce una brusca impennata ed è caratterizzata da una forte irregolarità, soprattutto per substrato con il rame. Per i campioni di tipo 3 la perdita di capacità è all'incirca uguale al 20% per i primi 40 cicli per poi crescere all'incirca linearmente subito dopo fino ad arrivare poco al di sotto del 40% (37%) al 50° ciclo.

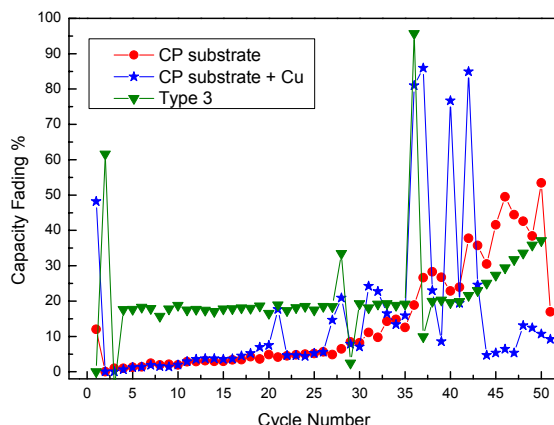


Figura10. Perdita di capacità irreversibile in funzione dei cicli del substrato (con e senza CuNPs) e i campioni di tipo 3.

### 2.3.3 Confronto prestazioni elettrochimiche delle differenti morfologie di fili

Una volta stabilito il contributo del substrato sono stati confrontati gli andamenti elettrochimici delle diverse morfologie di nanofili sintetizzati (fig.11) e ciò che emerge dal confronto è che riducendo le dimensioni dei fili, del substrato alla base dei fili e la quantità di silicio (tipo3) si ottiene una più elevata capacità, sia al primo ciclo che nei successivi 50. Tale capacità si mantiene attorno a valori molto elevati ( $\approx 3500 \text{ mAhg}^{-1}$ ) entro i primi 40 cicli, mantenendo una perfetta stabilità, a differenza della prima tipologia di fili, in cui si ha una perdita di capacità pressoché totale. Il valore molto elevato di capacità nella prima litiazione ( $4309 \text{ mAhg}^{-1}$ ) determina un'efficienza minore al primo ciclo rispetto alle altre due tipologie di fili in cui risultava superiore al 90% (tab.3). È interessante notare anche, come sia nella tipologia 2 che in quella 3 (a parte uno spike al 36° ciclo) si abbia un andamento molto meno fluttuante rispetto alla tipologia 1, che sembra stabilizzarsi, seppur in un andamento decrescente solo intorno al 18° ciclo.

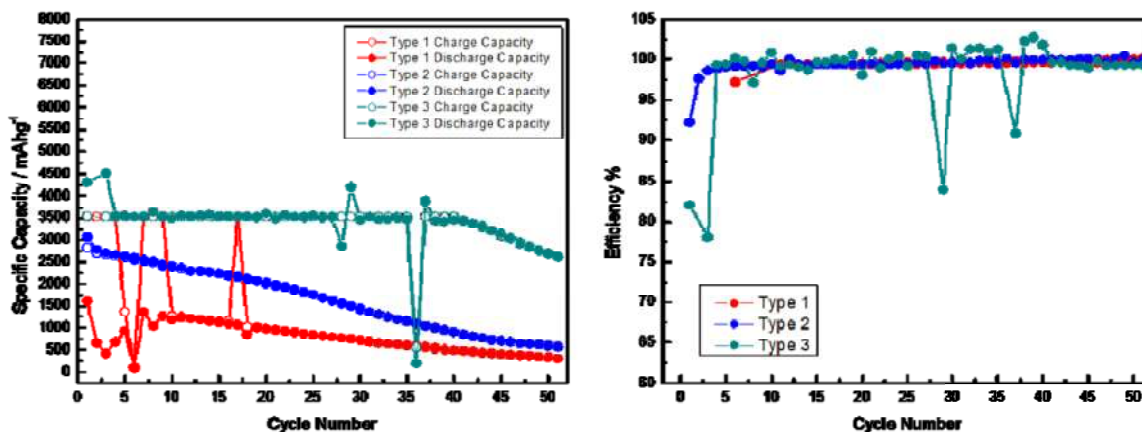


Figura 11. Confronto tra gli andamenti delle capacità di carica e scarica, per 50 cicli, delle tre diverse morfologie di nanofili sintetizzati (grafico a sinistra) e corrispondente andamento dell'efficienza (grafico a destra).

Nella tabella 3 risulta molto evidente come per la tipologia 3 l'andamento della perdita di capacità irreversibile (capacity fading) sia di molto attenuato rispetto alle altre due tipologie. Nella stessa tabella sono state riportate, per maggiore chiarezza, tutte le principali prestazioni elettrochimiche ottenute nei vari test galvanostatici condotti sulle diverse tipologie di fili analizzati.

La caratteristica principale che distingue in maniera netta il comportamento elettrochimico della tipologia 3 è sicuramente il valore della capacità iniziale così elevato, addirittura superiore a quello della capacità teorica del silicio. La ragione di tale comportamento può essere attribuita al fatto che, riducendo la quantità di silicio nei campioni, il contributo del substrato carbonioso diventa più evidente e fornisce un contributo maggiore.

**Tabella 3. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche delle tre differenti morfologie.**

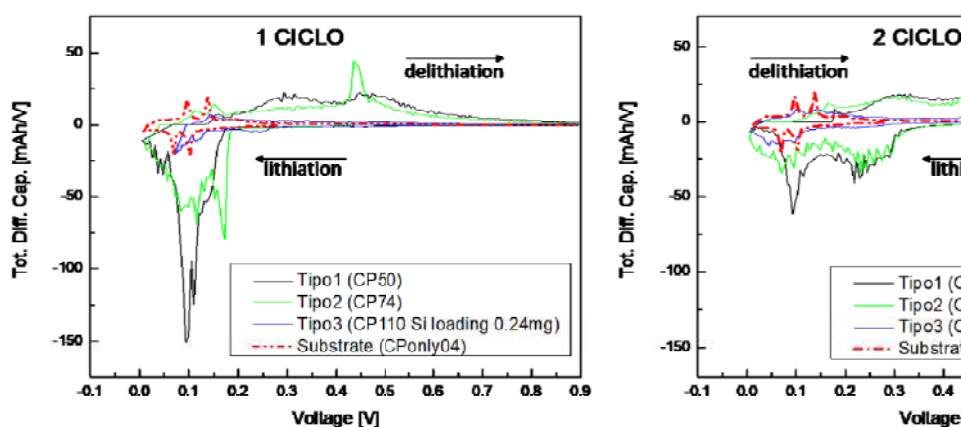
TYPE	EFFICIENCY @1° CYCLE (%)	DISCHARGE CAPACITY @ 1° CYCLE (mAh/g)	DISCHARGE CAPACITY @ 10° CYCLE (mAh/g)	CAPACITY FADING @ 10° CYCLE (%)	DISCHARGE CAPACITY @ 50° CYCLE (mAh/g)	CAPACITY FADING @ 50° CYCLE (%)
1	95	2509	1640	35	170	93
2	92	3067	2404	22	597	80
3	82	4309	3499	19	2709	37

#### 2.4 Capacità differenziale: Analisi delle diverse morfologie e dei vari contributi

Così come già fatto per il substrato, utilizzando i dati delle ciclagioni galvanostatiche sono state calcolate le capacità differenziali ( $dQ/dV$ ) in funzione della tensione. Tale tipo di analisi al pari della voltammetria ciclica permette di avere informazioni sulla finestra di potenziale in cui il materiale è stabile e di analizzare, attraverso i picchi di potenziale l'evoluzione delle varie fasi di litiazione e delitiazione. Sono state pertanto comparati i grafici delle capacità differenziali delle tre tipologie di fili [fig.12-13] tenendo conto del contributo del substrato alla capacità differenziale, dato che come abbiamo descritto in precedenza, assume un ruolo non secondario nei processi elettrochimici.

Per valutare l'eventuale correlazione tra la quantità di materiale attivo e l'evoluzione del sistema, per la tipologia 3 sono stati considerati due differenti campioni con loading diversi, rispettivamente 0.24mg (fig.12) e 0.638mg (fig.13).

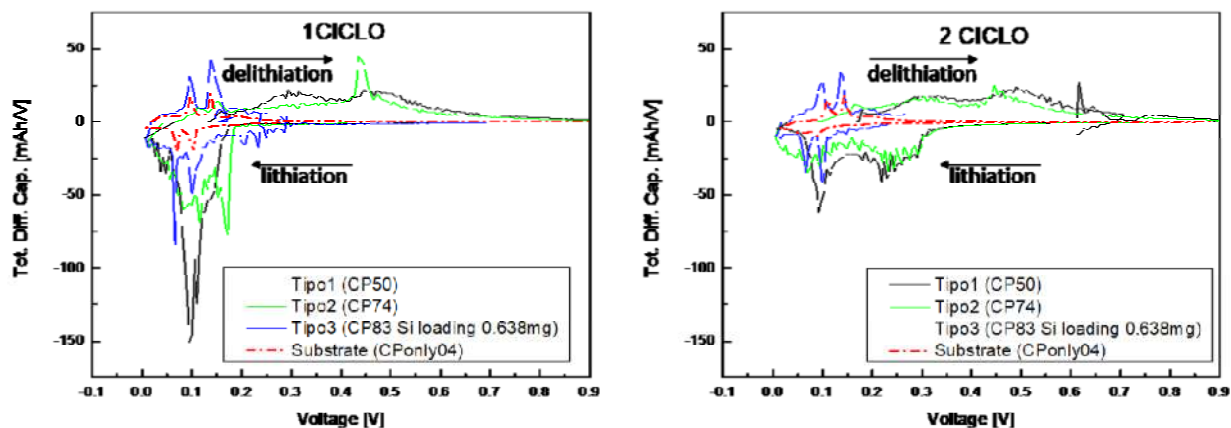
Come è noto in letteratura [8,10,15,16] la litiazione del silicio cristallino e amorfo avviene in corrispondenza di due valori di potenziale differenti, rispettivamente intorno a 0.1 V e 0.2 V.



**Figura 12. Confronto tra le capacità differenziali delle diverse morfologie e del substrato di carbon paper rispettivamente per il primo ciclo di carica e scarica (a destra) e per il secondo (a sinistra). Per tipo3 loading 0.24mg Si.**

Analizzando la figura 12 e commentando in ordine le differenti tipologie analizzate la situazione risulta la seguente:

- **Tipo1** presenta al primo ciclo il picco, relativo alla amorfizzazione del silicio cristallino presente nel *core* dei nanofili, molto marcato ed intenso. Tale caratteristica è attribuita alla coesistenza di silicio parzialmente e totalmente amorfizzato in seguito alla litiazione [8]. Il picco relativo al silicio amorfo della *shell* dei nanofili non risulta evidente. I due picchi appaiono entrambi nel secondo ciclo con una forma a campana che segnala la completa amorfizzazione della struttura [8]. Nel processo di delitiazione appaiono due picchi in corrispondenza di 0.3 V e 0.5 V, sia nel primo che nel secondo ciclo, così come riportato nel lavoro di Candace [6].
- **Tipo2** mostra nella prima litiazione i due picchi attribuiti al silicio amorfo e cristallino, rispettivamente a 0.1 V e 0.2 V: quello del Si amorfo appare più acuto. Anche in questo caso i due picchi appaiono di forma a campana nel secondo ciclo indicando l'amorfizzazione completa del materiale.  
Per quanto riguarda i picchi di delitiazione, si evidenzia un picco meno intenso in prossimità della zona in cui il substrato è attivo ( $\approx 0.15$  V) e per tale ragione potrebbe essere attribuito all'attività elettrochimica di quest'ultimo [10] e un picco molto più stretto e definito all'incirca a 0.45 V che indica invece la coesistenza di una fase cristallina ( $Li_{15}Si_4$ ) ed una amorfa ( $Li_xSi$ ), così come riportato nel lavoro di Cui [8]. Nel secondo ciclo, il picco meno intenso in prossimità del substrato rimane e appaiono picchi a 0.3 V e 0.5 V che si sovrappongono quasi perfettamente a quelli della tipologia 1, già descritti.
- **Tipo3** (con basso loading) evidenzia dei picchi molto meno marcati rispetto alle altre due tipologie di nanofili e solo nella prima scarica si evidenziano i due picchi della litiazione del silicio amorfo e cristallino. L'attività elettrochimica sembra essere circoscritta alla zona in cui lavora il substrato e i picchi sembrano essere intorno ai valori di quest'ultimo. Tale andamento fa dunque ipotizzare che quando come in questo caso il loading del Si è intorno a 0.2 mg il contributo alla capacità risulta quasi totalmente imputabile al substrato di carbonio. A verifica di tale ipotesi sono state replicate le misure utilizzando un campione di tipo3 con un loading 3 volte maggiore rispetto al campione precedente; l'andamento della capacità differenziale di quest'ultimo campione è mostrato in figura 11.



**Figura 13. Confronto tra le capacità differenziali delle diverse morfologie e del substrato di carbon paper rispettivamente per il primo ciclo di carica e scarica (a destra) e per il secondo (a sinistra). Per il tipo3 loading 0.638mg Si.**

Osservando gli andamenti (fig13) del campione di tipo3 con loading maggiore si nota in maniera più evidente come, sia nel primo che nel secondo ciclo, sia i picchi di litiazione che di delitiazione al di sotto di 0.1 V sono in perfetta corrispondenza con quelli del substrato e confermano dunque l'ipotesi fatta sull'attività del substrato, così come già evidenziato nel lavoro di Peled [10]. Il picco della litiazione della

shell amorfa a circa 0.2 V appare se pur con un andamento irregolare nel primo ciclo mentre non è più visibile nel secondo.

Come ultima analisi è interessante osservare le aree delle curve, e notare come il contributo del substrato, andando dalla tipologia 1 verso la tipologia 3 assuma un ruolo sempre più importante. L'area sottesa alle curve di carica e scarica del substrato risulta infatti essere molto più piccola rispetto alla tipologia 1 e due ma diventa pressoché confrontabile con quella della tipologia 3.

## 2.5 Voltammetrie cicliche morfologia tipo1 e analisi del contributo del substrato

Il lavoro sulla quantificazione del contributo del substrato è proseguito mediante l'utilizzo della tecnica di scansione di potenziale (voltammetria ciclica). Attraverso tale tipo di analisi è possibile stimare l'intervallo di tensione in cui il materiale risulta essere elettrochimicamente attivo in maniera stabile e avere informazioni circa le varie fasi di litiazione/delitiazione del sistema. Sono state effettuate 2 scansioni di potenziale a velocità di 0.1 mV/s lavorando in una finestra di potenziale tra 0.005 V e 2 V su campioni di tipo1 e come nel caso delle capacità differenziali è stato tenuto in considerazione il contributo del substrato (fig.14).

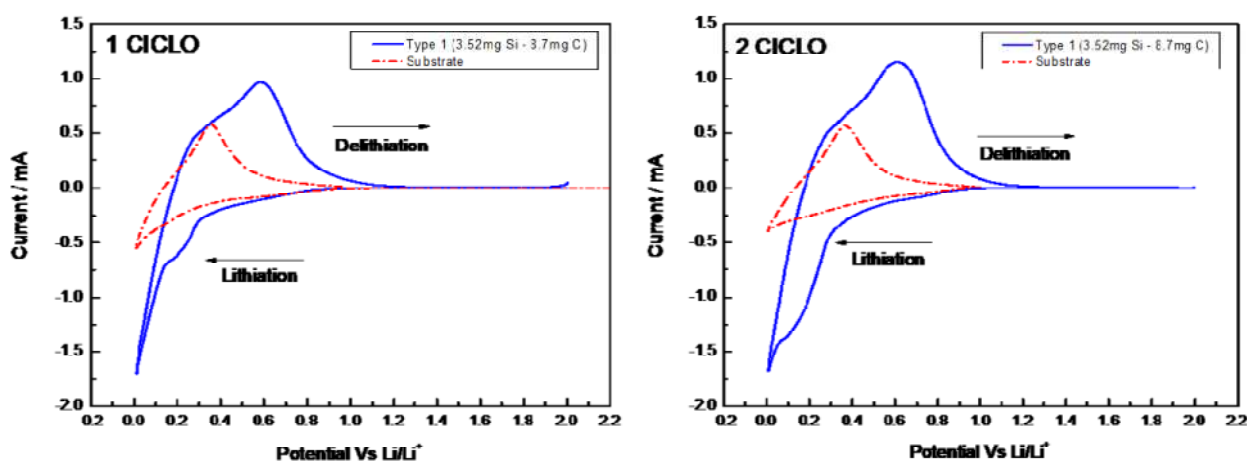


Figura 14. Voltammetrie cicliche dei campioni di tipo1 e del solo substrato.

Attraverso i grafici delle voltammetrie cicliche può essere condotta un'analisi analoga a quella già descritta nel caso delle capacità differenziali e osservato che la tipologia1 mostra in fase di litiazione solo il picco intorno a 0.2 V che è attribuito alla litiazione del silicio amorfo della *shell*, sia nel primo che nel secondo ciclo seppur con una forma leggermente differente- Per quanto riguarda la delitiazione si riscontrano i caratteristici picchi a 0.3 V e 0.5 V già evidenziati in precedenza, seppur molto meno definiti.

## 2.6 Ruolo degli additivi nelle prestazioni elettrochimiche

Sin dalla scorsa annualità (Report RdS/PAR2017/154) è stato iniziato un lavoro di studio sul ruolo degli elettroliti nelle prestazioni elettrochimiche del materiale. Tale lavoro risulta cruciale in particolare per un materiale come il silicio dato che nei processi di alligazione la sua struttura subisce degli importanti stress meccanici che fanno degradare la capacità iniziale con il progredire del numero dei cicli. Essendo ben noto che gli stress meccanici che la sua struttura subisce nell'alligazione con gli ioni  $Li^+$  tendono a far rapidamente degradare una capacità iniziale molto elevata con il progredire del numero di cicli.

Per tale ragione, ed in continuità con i risultati ottenuti a scorsa annualità sono stati replicati dei test elettrochimici utilizzando come additivo il fluoro etilen carbonato, addizionato al 10% in peso e il vinil carbonato addizionato al 3% in volume. Per valutare l'efficacia di tali additivi sono state fatte delle prove utilizzando l'elettrolita (LP30) standard senza aggiunta di nessun additivo.

### 2.6.1 Analisi degli effetti degli additivi sul substrato

Sono stati Effettuati dei test elettrochimici sul solo substrato mediante voltammetrie cicliche, utilizzando l'elettrolita standard (LP30) con FEC (10%wt). Sono state predisposte 5 scansioni di potenziale a velocità di 0.1 mV/s lavorando in una finestra di potenziale tra 0.005 V e 1 V.

Come già emerso per le ciclazioni galvanostatiche il contributo del substrato non cambia in maniera sensibile quando viene funzionalizzato con le nanoparticelle di rame (fig.15).

Ciò che invece emerge in maniera molto chiara nell'evoluzione dei cicli (fig.15) è che l'aggiunta di additivo (FEC), determina un notevole miglioramento nelle prestazioni elettrochimiche del substrato.

Tale miglioramento risulta evidente osservando (fig.15) come le aree sottese alle curve in rosso (campione con l'additivo) già dal secondo ciclo di scansione siano maggiori rispetto a quelle sottese alle curve in nero e verde (campioni senza additivo). Dal terzo ciclo l'area del campione con additivo cresce ulteriormente fino a mantenere un valore pressoché costante nei restanti due cicli. Essendo l'estensione dell'area sottesa alle curve di scansione legata al valore di capacità del materiale risulta chiaro come l'influenza dell'additivo nella formazione di un buon SEI sia la chiave per ottenere prestazioni elettrochimiche superiori [17,18].

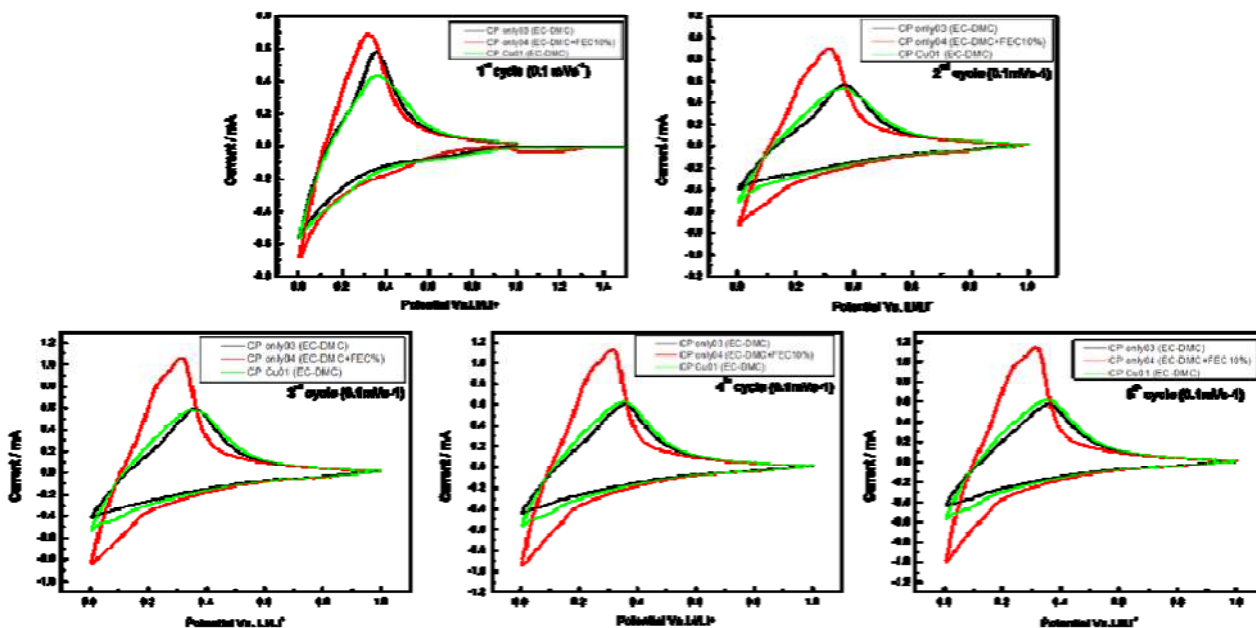


Figura 15. Voltammetrie cicliche dei substrati con e senza particelle di rame, rispettivamente in nero e in verde, testati con l'elettrolita senza additivo e sul substrato senza nanoparticelle di rame con l'aggiunta di FEC al 10%wt (curva in rosso).

### 2.6.2 Analisi degli effetti degli additivi sulla morfologia di tipo 3

Una volta verificato l'effetto degli additivi sul substrato è stato portato avanti il lavoro mediante le scansioni di potenziale concentrando l'attenzione sulla sola tipologia 3.

Sono state effettuate delle voltammetrie cicliche a velocità di 0.1 mV/s lavorando in una finestra di potenziale tra 0.005 V e 1 V e ripetendo le scansioni per 5 volte.

Tali scansioni sono state eseguite su due campioni con loading comparabile ( $\approx 0.4$  mg Si), aggiungendo il VC al 3% in volume all'elettrolita di uno dei due campioni. Come si può vedere in figura 16 la capacità del campione senza additivo risulta inferiore rispetto a quella con VC fino al terzo ciclo e questo dimostra ancora una volta quanto il ruolo dell'additivo sia cruciale per la formazione di un buon SEI nei cicli iniziali.

Per completare il lavoro sul contributo del substrato sono state effettuate ulteriori voltammetrie cicliche, utilizzando esattamente gli stessi parametri sopra descritti su substrati di carbon paper, con e senza

aggiunta di nano goccioline di rame e su campioni di tipo 3 senza utilizzare alcun tipo di additivo ma solo l'elettrolita standard (LP30).

Risulta evidente in figura 17 che, esattamente come nel caso dei test effettuati mediante le ciclazioni galvanostatiche (fig.7) su campioni di tipo3 con FEC al 10%, il contributo del substrato non è assolutamente trascurabile e anche senza l'aggiunta di additivo il comportamento del substrato funzionalizzato e non, risulta essere perfettamente sovrapponibile, come già osservato nel caso di utilizzo di additivo (fig.7).

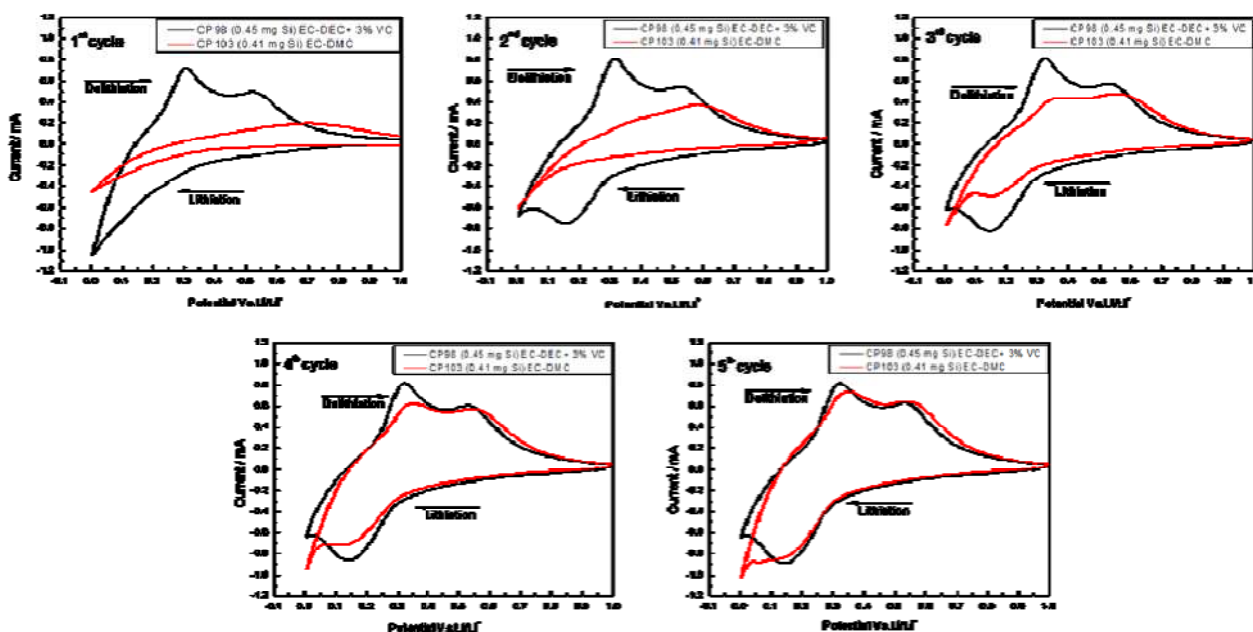


Figura 16. Confronto delle voltammetrie cicliche di campioni di tipo3 con stesso loading ( $\approx 0.4\text{mg}$ ) ed elettrolita standard (LP30) con (curva in nero) e senza (curva in rosso) aggiunta di VC al 3% in volume.

Per avere una stima, seppur preliminare, sul contributo del substrato sono state calcolate le aree sottese alle curve di scansione (tab.6) mostrate in figura 7 e utilizzati tali valori per avere una stima sul contributo del substrato nel caso in cui non si utilizzino additivi.

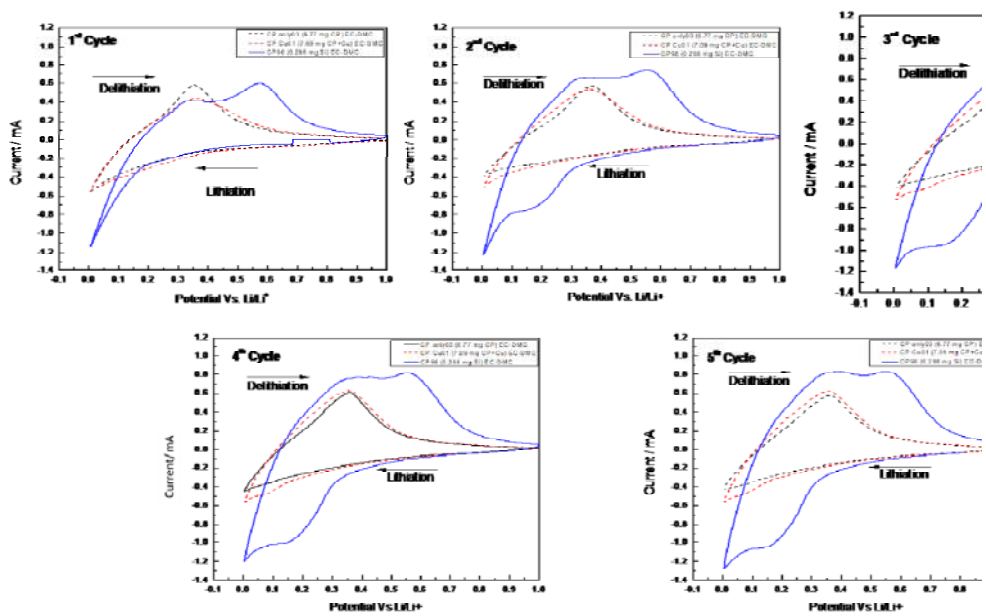


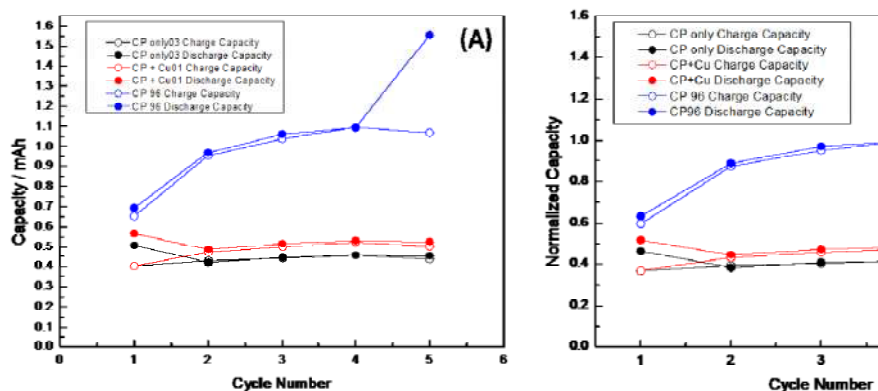
Figura 17. Confronto delle voltammetrie cicliche di campioni di tipo3 (curva in blu) e i substrati con e senza nano goccioline di Cu (rispettivamente curve tratteggiate in rosso e in nero).

Ciò che è emerso è che in questo caso il contributo del substrato alla capacità totale della cella, è all'incirca 40% (fig.18) e tale contributo si mantiene costante per tutti i primi 5 cicli.

Tabella 4: Tabella dei valori degli integrali sottesi alle curve di scansione.

	1 <sup>st</sup> Lithiation Capacity (mAh)	1 <sup>st</sup> Delithiation Capacity (mAh)	2 <sup>nd</sup> Lithiation Capacity (mAh)	2 <sup>nd</sup> Delithiation Capacity (mAh)	3 <sup>rd</sup> Lithiation Capacity (mAh)	3 <sup>rd</sup> Delithiation Capacity (mAh)	4 <sup>th</sup> Lithiation Capacity (mAh)	4 <sup>th</sup> Delithiation Capacity (mAh)	5 <sup>th</sup> Lithiation Capacity (mAh)	5 <sup>th</sup> Delithiation Capacity (mAh)
CPonly 03	0.5067	0.4012	0.4187	0.4282	0.4451	0.4399	0.4563	0.4570	0.4531	0.4362
CP+Cu 01	0.5672	0.4018	0.4867	0.4718	0.5162	0.4994	0.5312	0.5216	0.5242	0.5016
CP96	0.6925	0.6522	0.9684	0.9531	1.0621	1.0391	1.0940	1.0954	1.555	1.0690

Tale stima tuttavia risulta solo una stima preliminare dato che per avere il valore della capacità del substrato è necessario effettuare delle ciclazioni a corrente costante.



**Figura 18. Stima del valore della capacità del substrato e dei campioni di tipo3, senza utilizzo di alcun additivo (A) e valore percentuale dei vari contributi (B).**

Una volta effettuata una stima preliminare sugli effetti degli additivi mediante le voltammetrie cicliche, sono state effettuate delle ciclazioni galvanostatiche sulla tipologia 3 di nanofili utilizzando rispettivamente i seguenti elettroliti:

- EC-DEC + VC (3% Vol)
- EC-DMC + FEC (10% wt)
- EC-DMC

e confrontati gli andamenti delle capacità di scarica e l'andamento delle efficienze in funzione dei cicli (fig.19).

Ciò che emerge chiaramente dall'analisi delle curve è che l'aggiunta di VC all'elettrolita risulta molto meno efficace rispetto all'aggiunta del FEC, mentre dall'analisi fatta mediante le voltammetrie cicliche sembrava aver prodotto un innegabile beneficio.

La cosa che però sorprende di più è come per tale tipo di morfologia l'utilizzo di un additivo come il FEC, che nella scorsa annualità aveva prodotto sulla morfologia di tipo 1 dei vantaggi molto evidenti in termini di andamento più stabile, in questo caso sembra non modificare in maniera così drastica l'andamento della capacità in funzione dei cicli.

Dal grafico (fig.19 A) risulta infatti come l'andamento della capacità dei campioni con e senza FEC risulti pressoché sovrapponibile.

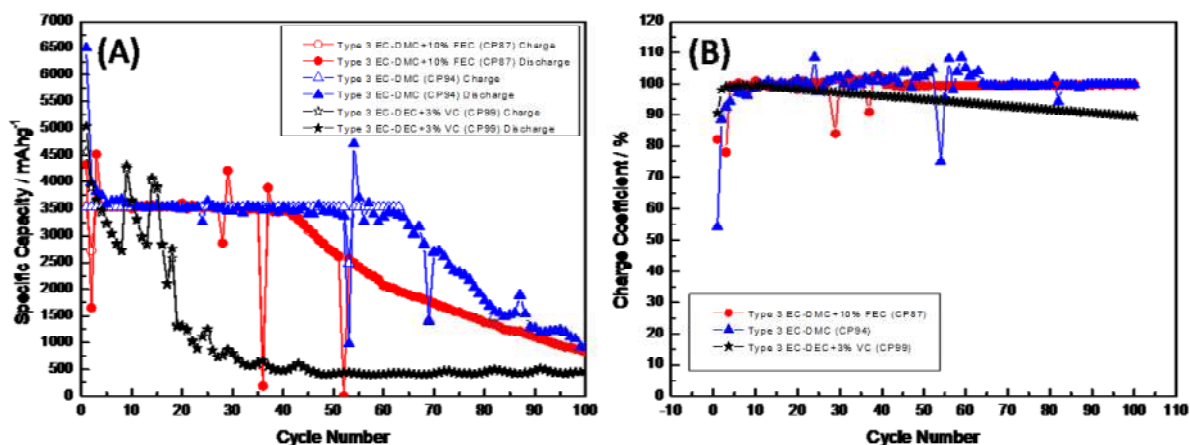


Figura 19. Confronto tra gli andamenti delle capacità in funzione dei cicli (A) per campioni di tipo3 testati rispettivamente mediante EC-DMC+FEC10%wt (curva in rosso), EC-DMC (curva in blu), EC-DEC +VC 3% vol (curva in nero) e i corrispondenti andamenti delle efficienze in funzione dei cicli (B).

Se tuttavia, si analizzano più nel dettaglio (tab.5) le prestazioni elettrochimiche, si può facilmente notare come, nonostante il campione senza additivo mantenga per un numero di cicli maggiore un andamento stabile intorno al valore di capacità teorica del silicio (3500 mAhg<sup>-1</sup>) l’efficienza al primo ciclo risulta estremamente bassa e questo conferma quanto il ruolo dell’additivo sia essenziale per la formazione di un buono strato passivante.

Tabella 5. Tabella riassuntiva delle prestazioni elettrochimiche dei campioni di tipo3 con differenti elettroliti.

MORFOLOGIA	EFFICIENCY @1° CYCLE (%)	DISCHARGE CAPACITY @ 1° CYCLE (mAh/g)	DISCHARGE CAPACITY @ 10° CYCLE (mAh/g)	CAPACITY FADING @ 10° CYCLE (%)	DISCHARGE CAPACITY @ 50° CYCLE (mAh/g)	CAPACITY FADING @ 50° CYCLE (%)	DISCHARGE CAPACITY @ 100° CYCLE (mAh/g)	CAPACITY FADING @ 100° CYCLE (%)
TIPO 3 (EC-DMC+ FEC 10% wt)	82	4309	3500	19	2709	37	828	81
TIPO 3 (EC-DMC)	54	6499	3576	45	3451	47	912	81
TIPO 3 (EC-DMC+ VC 3% Vol)	90	5038	3646	28	420	92	468	91

Il campione senza additivo pur mostrando una capacità di scarica a 100° ciclo superiore rispetto al campione con il FEC (912mAhg<sup>-1</sup> contro 828 mAh g<sup>-1</sup>) ha tuttavia un *capacity fading* più alto sia al 10° che al 50° ciclo.

## 2.7 Analisi dei nanofili di silicio cresciuti su graphene foam

Come accennato nell’introduzione, il lavoro sulla riduzione del peso del substrato iniziato nella scorsa annualità (Report ENEA Rds/PAR 2017/154) è proseguito mediante lo studio di un substrato alternativo sempre di tipo carbonioso, graphene foam.

Tale substrato, come il carbon paper, permette di avere una struttura di tipo 3D estremamente porosa su cui crescere una fitta rete di nanofili di silicio e di garantire un ottimo contatto elettrico tra i nanofili e il collettore di corrente [20]. Il vantaggio di tale substrato è che avendo un peso di molto ridotto (≈0.4 mg /cm<sup>2</sup>) rispetto al carbon paper (≈10 mg /cm<sup>2</sup>) permette di aumentare di molto la capacità gravimetrica.

Mediante la collaborazione con il CNR di Bologna, che ha provveduto a sintetizzare tali substrati, sono stati cresciuti dei nanofili di silicio mediante CVD dal gruppo di ENEA Frascati (FSN-TECFIS-MNF), così come meglio descritto nel loro rapporto tecnico, in cui sono riportate anche le immagini dei campioni, effettuate mediante microscopio elettronico a scansione.

Un preliminare studio sulle proprietà elettrochimiche dei campioni di nanofili di silicio cresciuti su graphene foam è stato portato avanti nel corso di questa annualità, mediante misure di impedenza e ciclazioni galvanostatiche del substrato. Tali misure preliminari sono state quindi confrontate con i risultati già ottenuti per il carbon paper, in modo tale da avere informazioni preliminari sulle proprietà di tale substrato.

### 2.7.1 Misure di impedenza del substrato di graphene foam e confronto con il substrato di carbon paper

Per effettuare le misure di impedenza sono state utilizzate delle celle Swagelok a T utilizzando dei dischetti di litio metallico sia come controelettrodo che come *reference*.

Le misure sono state eseguite mediante un potenziostato Autolab PGSTAT100 con un modulo di impedenza interno FRA2 ed analizzato il campione in un range di frequenze da  $10^5$  Hz a 1 Hz.

I dati sperimentali sono stati interpolati mediante il programma EC-lab utilizzando il circuito mostrato in figura 20.

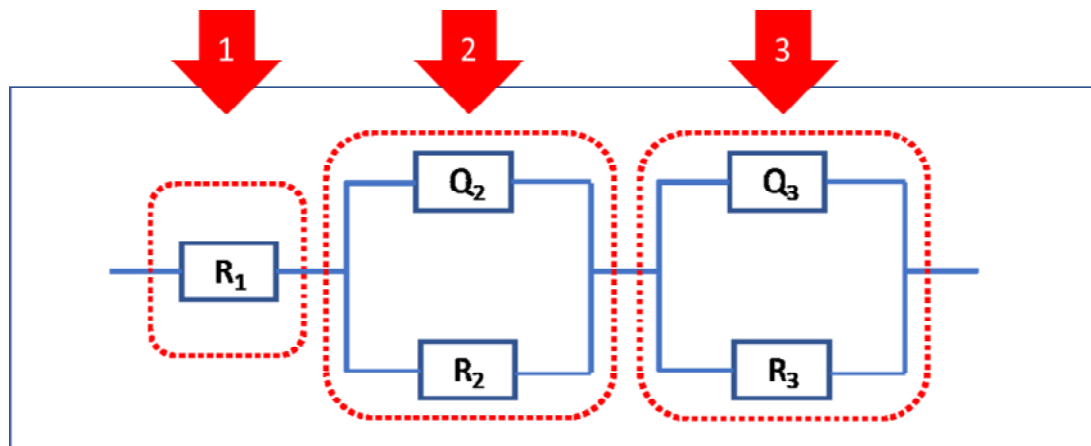


Figura 20. Circuito equivalente usato per interpolare i dati sperimentali.

Il circuito utilizzato per analizzare i dati sperimentali è costituito da tre blocchi:

1. Resistenza  $R_1$ , aggiunta in serie al circuito, che rappresenta la resistenza dell'elettrolita, misurata nella regione delle alte frequenze (al di sopra di 10 KHz) e il cui valore nel Nyquist plot (fig.21) corrisponde al punto di intersezione tra il semicerchio e l'asse reale [21,22].
2. Resistenza  $R_2$ , che rappresenta la resistenza al trasferimento di carica, in parallelo con  $Q_2$  che viene detto elemento a fase costante, usando l'acronimo inglese CPE (*Constant Phase Element*). L'ammettanza di quest'ultimo elemento ( $Q$ ) è definita mediante la seguente espressione:

$$\frac{1}{Q} = C\omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + jC\omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

dove  $\omega$  è la frequenza angolare, mentre  $n$  rappresenta una pseudo capacità a doppio strato. L'elemento a fase costante rappresenta un resistore quando  $n = 0$  nell'equazione precedente, un condensatore di capacità  $C$  per  $n = 1$ , e un'impedenza di Warburg per  $n = 0.5$ . Tale blocco corrisponde nel Nyquist plot (fig.21) al semicerchio nella regione delle frequenze intermedie di raggio pari alla metà del valore della resistenza di superficie  $R_s$  e il suo valore corrisponde al punto di intersezione tra il semicerchio e l'asse reale [21,22,23].

- Resistenza  $R_3$ , in parallelo con un CPE ( $Q_3$ ), che rappresenta la resistenza al trasferimento di carica, legata alla diffusione nella regione delle basse frequenze (al di sotto di 10 Hz). Tale blocco nel Nyquist plot (fig.21) corrisponde alla retta nella regione delle basse frequenze [21,22,23].

Le misure fatte sui campioni cresciuti sul graphene foam sono state eseguite nelle medesime condizioni utilizzate nel caso dei campioni cresciuti su carbon paper e i rispettivi andamenti sono mostrati in figura 21. I valori ottenuti mediante i fit dei dati sperimentali sono stati riportati nella tabella che segue (tab.6).

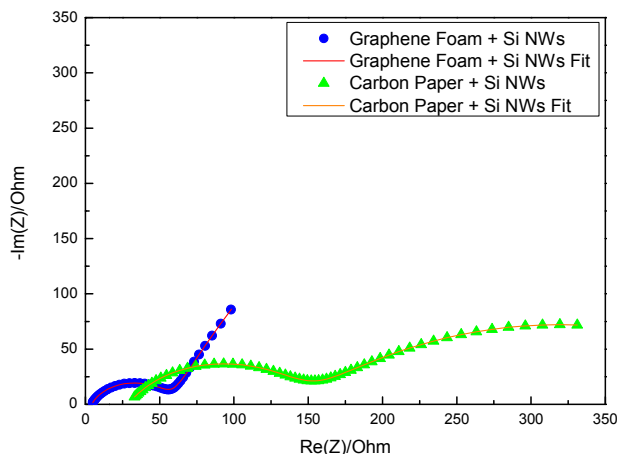


Figura 21. Nyquist plot dei campioni di nanofili cresciuti su GF e su CP.

Ciò che emerge dal confronto è che il substrato di graphene foam sicuramente da un punto di vista della conducibilità risulta più performante rispetto al carbon paper. Dal grafico (fig.21) risulta molto evidente il valore minore della resistenza sia dell'elettrolita che quella legata al trasferimento di carica. Anche la parte lineare della diffusione risulta migliore se paragonata a quella del carbon paper (fig.21)

Tabella 6. Valori di impedenza ottenuti mediante i fit dei dati sperimentali.

SAMPLE	$R_e$ (Ohm)	$R_{ct}$ (Ohm)	$\chi^2$
GF 01	4.281	53.27	$56.89 * 10^{-6}$
CP 107	28.74	347.3	$39.86 * 10^{-15}$

Se si osservano nel dettaglio i valori ottenuti dai fit (tab.6) si può notare una differenza pari ad un fattore dieci tra le impedenze del sistema con GF e quello con CP.

Tali misure saranno replicate ed estese ai soli substrati in modo da poter caratterizzare in maniera più completa questo nuovo materiale ed esplorarne tutte le potenzialità.

Per quanto riguarda le ciclazioni galvanostatiche, i substrati di graphene foam sono stati assemblati utilizzando delle celle di tipo a bottone (COIN 2016) un separatore di tipo polimerico (Celgard 2035 in dischetti da 16mm) e come elettrolita LP30 + FEC 10%wt. Le ciclazioni sono state fatte ad un C-rate pari a C/20.

Dalla figura 22 A si può notare come mentre per il carbon paper si ha un andamento pressoché costante entro i primi trenta cicli intorno al valore di circa  $180\text{mAhg}^{-1}$  il graphene foam ha un andamento molto più irregolare e il suo valore di capacità risulta più basso ( $\approx 100\text{mAhg}^{-1}$ ).

Naturalmente l'andamento irregolare ha determinato anche una efficienza al primo ciclo molto bassa ( $\approx 40\%$ ).

I risultati delle prove preliminari non ci forniscono informazioni chiare sulla natura di tale substrato; per tale ragione tali prove verranno replicate e verrà portato avanti un lavoro di ottimizzazione sulle condizioni di

ciclazione, tenendo conto della particolare struttura dei nanofili che possono essere cresciuti su tale substrato (core-shell).

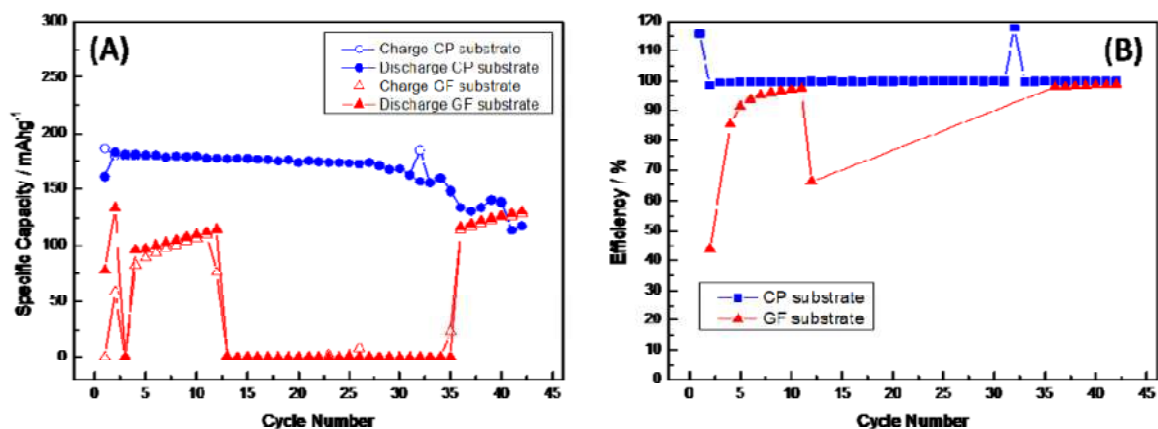


Figura 22. Confronto tra gli andamenti delle capacità in funzione dei cicli (A) del substrato di graphene foam (curva in blu) e del substrato di carbon paper (curva in rosso) e dei corrispondenti andamenti delle efficienze (B).

### 3 Conclusioni

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

1. Il controllo sul contributo alla capacità del substrato carbonioso, testato mediante elettroliti convenzionali con e senza aggiunta di additivi.
2. Miglioramento delle prestazioni elettrochimiche nella morfologia di tipo3 in termini di stabilità della capacità di carica e scarica, con valori prossimi a quello teorico del silicio.
3. Miglioramento delle prestazioni elettrochimiche del substrato mediante l'uso del FEC come additivo, che determina una capacità più elevata.
4. Miglioramento delle prestazioni elettrochimiche dei campioni di tipo3 mediante l'uso del FEC come additivo, per quanto riguarda una maggiore stabilità della capacità e di perdita di capacità irreversibile più graduale durante le ciclazioni galvanostatiche.
5. Individuazione di un substrato carbonioso alternativo (graphene foam) che permette di crescere una fitta rete di nanofili all'interno di una struttura porosa, garantendo un ottimo contatto elettrico tra il materiale attivo e il collettore di corrente e di aumentare la capacità gravimetrica mediante una forte riduzione del peso del substrato.

#### **Previsione di attività future**

Alla luce dei risultati ottenuti nel corso di questa annualità sugli additivi, si prevede di effettuare uno studio sui cambiamenti che la struttura subisce nel tempo durante i processi di litiazione e delitiazione.

Al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni elettrochimiche, nei campioni di tipo3, verranno fatti dei test elettrochimici, utilizzando una finestra di potenziale ridotta per evitare la completa litiazione del core cristallino e mantenere un ottimo corridoio conduttivo nella *core* lavorando solo con la *shell* amorfa.

Vista l'efficacia di una struttura ibrida silicio-carbonio, il lavoro proseguirà, sull'uso di un substrato di *graphene foam* che, valutata l'efficacia di ricoprire i nanofili di silicio con uno strato sottile di carbonio, possa mitigare gli effetti negativi legati all'espansione di volume del silicio.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Matthew T. McDowell, Seok Woo Lee, William D. Nix and Yi Cui, "25<sup>th</sup> Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries", *Adv. Mater.* 2013, 25, pp.4966-4985.
- [2] 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.
- [3] Michal Osiak, Hugh Geaney, Eileen Armstrong and Colm O'Dwyer, "Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance", *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, pp.9433-9460.
- [4] Jeannine R. Szczech and Song Jin, "Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes", *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, pp.56-72.
- [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] Candace K.Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin Mc Ilwrath, Xiao Feng Zhang, Robert A.Huggins and Yi Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 3(1), pp.31-35.
- [7] Yu-Guo Guo, Lin-Song Hu and Li-Jun Wan, "Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices", *Adv.Mater.* 2008, 20, pp.2878-2887.
- [8] 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.
- [9] M. Ottaviani, F. Rondino, M. Moreno, L. Della Seta, P. Gislón, V. Orsetti, A. Rufoloni, A.Santoni, Prosini, M.Pasquali, "Cu-catalyzed SiNWs grown on carbon paper as anode for Li-ion cells", *AIP Conference Proceedings* 2145, 020010 (2019).
- [10] Emanuel Peled, Fernando Patolsky, Diana Golodnitsky, Kathrin Freedman, Guy Davidi and Dan Schneier, "Tissue-like Silicon Nanowires-Based Three-Dimensional Anodes for High-Capacity Lithium Ion Batteries", *Nano Lett.* 2015, 15, 6, pp.3907-3916.
- [11] 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 Ahao-Horn, "Electrode-Electrolyte Interface in Li-ion Batteries: Current Understanding and New Insights", *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, pp. 4653-4672.
- [12] Lucie Leveau, Barbara Laïk, 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.
- [13] Bertrand Philippe, Rémi Dedryvère, Mihaela Gorgoi, Håkan Rensmo, Danielle Gonbeau, Kris na Edström, "Role of the LiPF<sub>6</sub> Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study", *Chem. Mater.* (2013), 25, pp.394-404.
- [14] Timothy D. Bogart, Daichi Oka, Xiaotang Lu, Meng Gu, Chongmin Wang, and Brian A. Korgel, "Lithium Ion Battery Performance of silicon Nanowires with Carbon Skin", *Acs Nano* (2014), Vol.8 n°1, pp.915-922.
- [15] Haitian Chen, Jing xu, Po-chiang Chen, Xin Fang, Jing Qui, Yue Fu and Chongwu Zhou, "Bulk Synthesis of Crystalline and Crystalline Core/amorphous Shell Silicon Nanowires and Their Application for Energy Storage", *Acs Nano* (2011) , Vol.5 n°10, pp.8383-8390.
- [16] Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Alessandro Rufoloni, Flaminia Rondino, Antonino Santoni, "A lithium ion battery based on LiFePO<sub>4</sub>", *Solid State Ion.* 269 (Elsevier, 2015), pp.93-97.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Fethullah Güneş, "A direct synthesis of Si-nanowires on 3D porous graphene as high performance anode material for Li-ion batteries", *RCS Advances* (2016), 6, pp.1678-1685.

- [21] Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Fabrizio Alessandrini, Paola Gislou, Antonella Mancini, Alessandro Rufoloni, Flaminia Rondino, Antonino Santoni, “Electrochemical characterization of silicon nanowires as an anode for lithium batteries”, *Solid State Ionics* 260 (2014), pp. 49–54.
- [22] Sen Zhang, Pengfei Shi, “Electrochemical impedance study of lithium intercalation into MCMB electrode in a gel electrolyte”, *Electrochimica Acta* 49 (2004), pp.1475-1482.
- [23] Riccardo Ruffo, Seung Sae Hong, Candace K. Chan, Robert A. Huggins and Yi Cui, “Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes”, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, pp.11390-11398.