



Ricerca di Sistema elettrico

## Caratterizzazione elettrochimica di elettrodi basati su schiume di grafene (GF) e nanopareti di grafene (GNW) funzionalizzati con materiali elettrochimicamente attivi

Nicola Lisi, Rosa Chierchia, Pierfrancesco Atanasio, Emanuele  
Serra, Mariasole Di Carli, Pier Paolo Prosini

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI ELETTRODI BASATI SU SCHIUME DI GRAFENE (GF) E NANOPARETI DI GRAFENE (GNW)  
FUNZIONALIZZATI CON MATERIALI ELETTROCHIMICAMENTE ATTIVI

Nicola Lisi, Rosa Chierchia, Pierfrancesco Atanasio<sup>1</sup>, Emanuele Serra, Mariasole Di Carli, Pier Paolo Prosini

ENEA Casaccia, Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development,  
Rome, Italy

Università di Roma "La Sapienza". Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria, Via Scarpa,  
Roma

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: WP1 - Accumulo elettrochimico

Linea di attività: LA 28 - *Materiali nanostrutturati a base di grafene 3*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 MATERIALI ED ELETTRODI .....	6
3 TECNICHE DI PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE .....	8
3.1 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE .....	8
3.2 PREPARAZIONE DEI MATERIALI: 3D NANOWALLS .....	8
3.3 OES DEL PLASMA.....	9
3.4 FABBRICAZIONE DEGLI ELETTRODI COMPOSITI .....	10
3.5 CARATTERIZZAZIONI STRUTTURALI DEL MATERIALE E DELL'ELETTRODO .....	12
4 CARATTERIZZAZIONI ELETTROCHIMICHE DELLE CELLE A BOTTONE .....	17
5 CONCLUSIONI E PROSSIME ATTIVITÀ.....	25
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	26
7 BIBLIOGRAFIA .....	27

## Sommario

Nel corso della terza annualità del PTR 2019-21 sono stati preparati elettrodi anodici con dimensioni e caratteristiche idonee all'impiego in batterie a bottone (Coin Cells) e sono stati caratterizzati in cella. Sono state sviluppate due famiglie di elettrodi ottenute per deposizione fisica da fase vapore (cracking del metano) di carbon nanowalls (CNW) su substrati di Carbon Paper (CP), un materiale costituito da fibre di carbonio compresse e su substrati sacrificali di schiuma di nichel (NiFoam). Entrambi i substrati sono stati ritagliati in forma circolare con diametro di 15mm, per uno spessore di 100 $\mu$ m per il CP e 1.5mm per la NiFoam.

Dopo aver cresciuto i CNW sui due tipi di elettrodo, i CP ricoperti di nanowalls (CPCNW) e le NiFoam ricoperte di Nanowalls (NiFoamCNW) sono stati infiltrati con una sospensione di nanoparticelle di silicio. Una seconda crescita di CNW è stata infine effettuata con lo scopo di ricoprire ed inglobare il silicio prevenendo e limitando fenomeni di frammentazione. Il processo di crescita dei CNW è stato caratterizzato mediante analisi spettroscopica dell'emissione ottica da parte del plasma.

Gli elettrodi sono stati infine caratterizzati da un punto di vista elettrochimico in celle a bottone in termini di capacità e ciclabilità. I risultati indicano che queste celle funzionano in maniera corretta ed implicano elevate capacità specifiche con basse correnti di carica e scarica. Le celle presentano comunque una elevata capacità irreversibile al primo ciclo e, in molti casi, una continua perdita di capacità con il progredire della ciclazione.

## 1 Introduzione

La possibilità di usare delle strutture fortemente elettro-conduttive di carbonio, ottenute da processi di sintesi chimico-fisica è allettante perché permette di ottenere elettrodi estremamente leggeri e con la possibilità di introdurre elevati carichi specifici di additivi.

Se il materiale grafitico è di per sé interessante per la sua capacità di intercalare e de-intercalare il litio in maniera reversibile e senza subire significativi danni strutturali, la sua combinazione in materiali compositi come il germanio, lo stagno o il silicio potrebbe aiutare a contenere e limitare il danno strutturale che invece tali materiali subiscono durante i processi di alligazione e de-alligazione col litio.

Al fine di migliorare la prestazione di tali materiali attivi che presentano criticità per l'applicazione all'accumulo elettrochimico, si vuole sviluppare una struttura ibrida tra carbonio e materiale attivo, utilizzando la geometria nano-porosa dei CNW per accogliere, contenere e fornire contatto elettrico a nanoparticelle di materiale attivo, abbinata alla struttura microporosa "3D" dell'elettrodo. Il materiale attivo scelto per i primi test è stato il silicio, nella forma di nano-particella, il cui utilizzo, anche se molto promettente, presenta una importante criticità legata alla frammentazione del materiale durante i cicli di alligazione e de-alligazione con il litio, che ne hanno finora impedito un diffuso utilizzo.

La favorevole geometria (mesostruttura) degli elettrodi in forma di schiuma a poro aperto, che permette la circolazione dell'elettrolita all'interno di un volume equipotenziale, appare promettente per moltiplicare il carico di nanoparticelle che sono all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.

Allo stesso tempo scopo di questo lavoro è di verificare la possibilità di ricoprire le nanoparticelle di silicio, dopo la loro dispersione nella schiuma di grafene, di successivi strati di carbonio allo scopo di contenere l'espansione del silicio durante l'alligazione con il litio, e di prevenirne la frammentazione e la dispersione, ovvero la perdita di contatto elettrico con i frammenti di silicio.

Deve essere chiaro il materiale studiato è un nanocomposito monolitico, in cui il carbonio grafitico viene depositato in situ attraverso processi termochimici ad alta temperatura (CVD dall'inglese Chemica Vapour Deposition), e quindi non può essere abbinato a collettori metallici tradizionali come fogli sottili di rame o alluminio come nei tradizionali processi di spalmatura e deposizione di utilizzo industriale. Nel nostro studio è la struttura stessa del materiale a fungere da collettore di corrente (nel caso di schiume di CNW ottenute da schiume di nichel sacrificali) oppure è un substrato di Carbon Paper (CP).

Rimane però chiaro che il rame e l'alluminio offrono prestazioni superiori in termini di conducibilità elettrica e la sfida è destinata ad essere persa dal carbonio, anche se presente in strutture cristalline nobili quali il grafene, la grafite altamente orientata o i nanotubi, dato che la resistività della grafite rimane ordini di grandezza superiore a quella del rame e degli altri metalli.

Come considerazione generale, se si desidera una batteria che lavori in regime di elevate correnti di scarica un collettore metallico sarà necessario e per conseguenza la massa dello stesso collettore inficerà gli sforzi fatti per limitare la massa del materiale attivo, per esempio mescolando il carbonio con il silicio come riportato in questo studio. Laddove invece si pensi a sistemi ed elettrodi che rilascino lentamente la propria energia, oppure ad elettroliti a stato solido che possano permeare la struttura porosa degli elettrodi, allora i materiali qui studiati acquistano maggiore significato.

Nel corso della terza annualità sono state sviluppate delle celle a bottone, o coin cells, con elettrodi in carbonio silicio aventi le seguenti caratteristiche

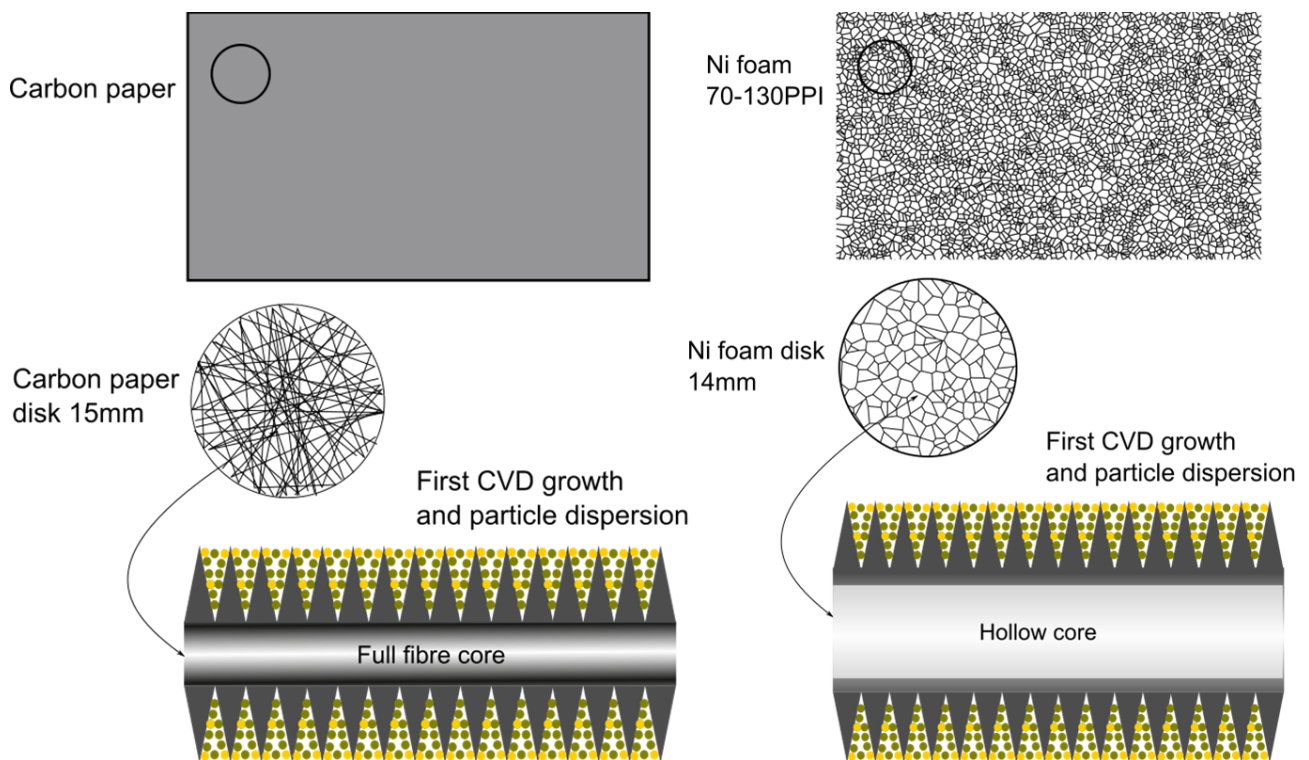
- 1 Gli elettrodi hanno una mesostruttura porosa, che agisce da collettore di corrente
- 2 Il carbonio è depositato con tecnica CVD da processi di cracking del metano
- 3 Il silicio è depositato in forma di nanoparticella con tecniche di drop coating
- 4 Gli elettrodi hanno una struttura multistrato per il ripetersi in successione dei processi 2 e 3

## 2 Materiali ed elettrodi

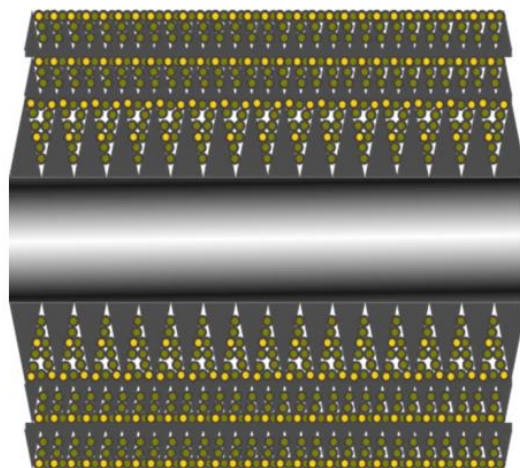
In Figura 1 e seguenti riportiamo in forma grafica uno schema concettuale degli elettrodi sviluppati e del processo di fabbricazione, basato su grafene/CNW cresciuto l'uno su un substrato di carbon paper (CP) l'altro su schiume sacrificali di Nichel (NiFoam).

In questo lavoro dei dischetti di 15mm di diametro sono ritagliati dal materiale di supporto (CP) o di NiFoam per essere inseriti in una camera di crescita e, alla fine del processo, caratterizzati per batterie a bottone.

Nel corso della terza annualità ci siamo concentrati sulla deposizione del materiale più promettente studiato nelle annualità precedenti, ovvero sui compositi CNW e nanoparticelle di silicio, dato che il grafene presenta una struttura troppo debole dal punto di vista meccanico e non in grado di autosostenersi.



**Figura 1. Rappresentazione schematica degli elettrodi dopo la prima crescita e deposizione di nanoparticelle. A sinistra basati su carbon paper (CP), a destra su schiume di nichel sacrificali (NiFoam).**



**Figura 2. Rappresentazione schematica di una fibra degli elettrodi dopo alcuni processi successivi di crescita del carbonio e di deposizione delle nanoparticelle di silicio.**

In Figura 1 vediamo una rappresentazione schematica del processo di produzione degli elettrodi, in cui i CNW sono utilizzati per contenere le nanoparticelle di silicio. Alla fine del processo, che consiste in una serie successiva di deposizioni di carbonio e silicio, le nanoparticelle saranno ricoperta da un

ultimo strato di carbonio (Figura 2). Nel caso di CP le fibre di carbonio del materiale di supporto sono piene ed hanno un peso maggiore; nel nostro caso il materiale utilizzato (Toray Paper TP-090) il peso risulta essere di circa 15mg per centimetro quadrato. Nel caso di un supporto sacrificale di nichel il peso si deve considerare nullo e occorre tenere conto solo del peso dei materiali depositati. Utilizzando il metodo delle pesate successive si può stimare l'ammontare del carbonio depositato sotto forma di nanowalls, che risulta di pochi mg per centimetro quadrato. Tale quantità dipende fortemente dalla durata del processo oltre che da altri fattori, legati al flusso di precursori ed alla distribuzione spaziale di parametri ed influenzata da altre quantità fisiche.

### 3 Tecniche di preparazione e caratterizzazione

#### 3.1 Tecniche di caratterizzazione

Il carbonio è stato depositato in un reattore con la tecnica dell'Hot Filament Chemical Vapour Deposition (HFCVD). Il reattore è stato sviluppato in ENEA ed utilizza per la deposizione un filamento in grafite e delle griglie polarizzate [3,4]

I materiali per gli elettrodi sono stati analizzati con misure di diffrazione ai raggi X (XRD dall'inglese X-Ray Diffraction), utilizzando un diffrattometro RIGAKU Smartlab con sorgente  $\text{CuK}\alpha$ . Le indagini al microscopio a scansione (SEM dall'inglese Scanning Electron Microscope) sono state eseguite con un FEG Leo 1530 della Zeiss e sullo stesso strumento sono state effettuate misure di spettroscopia emissiva a dispersione (EDS dall'inglese Electron Dispersive Spectroscopy).

Le misure di emissione ottica da parte del plasma durante il processo di sintesi sono state effettuate mediante lo spettrometro Oceanoptics UV-VIS-NIR (OCEAN-HDX-XR), abbinato ad una fibra e ad un'ottica di raccolta in quarzo. I dati sono stati elaborati con il software Specline AMS.

#### 3.2 Preparazione dei materiali: 3D Nanowalls

I 3D nanowalls sono depositi in un reattore tramite la tecnica di deposizione chimica da vapore potenziata dal plasma (PECVD dall'inglese Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition), dove ad un processo di riscaldamento termico sono abbinate determinate condizioni di polarizzazione elettrica del substrato e un filamento di grafite mantenuto ad alta temperatura (2000°C) che inducono la formazione di intense scariche elettriche, di elevata corrente e bassa tensione, in prossimità delle regioni di crescita [3]. Per una descrizione del processo di crescita rimandiamo al precedente rapporto tecnico. Riportiamo però uno schema del sistema di deposizione in Figura 3 ed i risultati di alcune misure di emissione ottica da plasma, effettuate nel corso dei processi di deposizione.

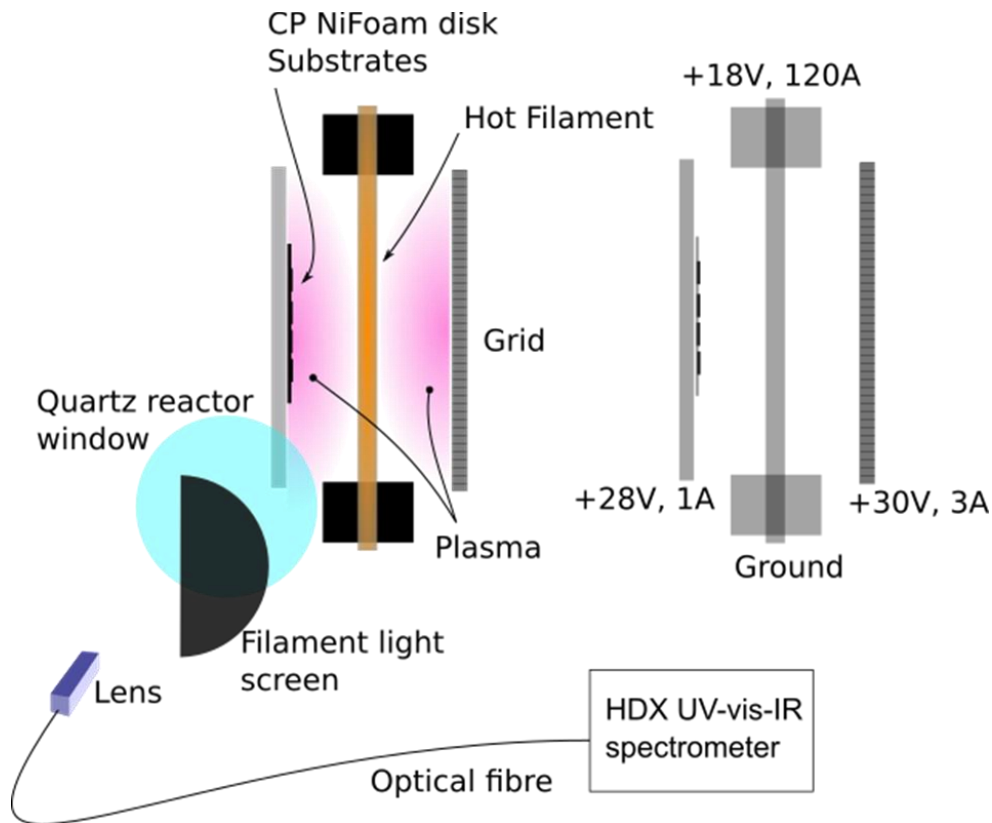


Figura 3. Rappresentazione schematica del sistema di crescita degli elettrodi tramite PECVD.

In prospettiva, e senza prendere per il momento in considerazione l'efficienza energetica complessiva del processo, può essere interessante notare che il carbonio utilizzato per la crescita delle nanostrutture viene catturato dal metano in un processo di cracking e si accompagna alla produzione di idrogeno. Si può quindi ipotizzare che la deposizione del carbonio ad uso di elettrodo per accumulatori ionici venga abbinata alla produzione di idrogeno da idrocarburi, in un processo di cattura del carbonio in forma stabile ed utile sotto forma di materiali di elevato valore per l'accumulo di energia.

### 3.3 OES del plasma

La diagnostica di emissione di radiazione ottica dal plasma rappresentata schematicamente in Figura 3, permette di indagare sui processi chimico fisici che sono alla base della crescita. Un tipico spettro è riportato nella Figura 4. Una componente di emissione ottica a larga banda compresa tra 500 e 1000 nm è dovuta all'emissione termica da parte del filamento di grafite. A questa sono sovrapposte linee spettrali che corrispondono alla presenza di radicali e molecole. L'emissione più importante è da parte del carbonio e dell'idrogeno atomici, che confermano la completa dissociazione (o cracking) del metano. Si può osservare una debole emissione da parte del radical carbonio-idrogeno (residuo non dissociato) e l'emissione del carbonio dimero (le cosiddette "Swan band") che sono ritenute una indicazione della presenza di meccanismi di nucleazione che favoriscono la crescita di fasi solide pure di carbonio.

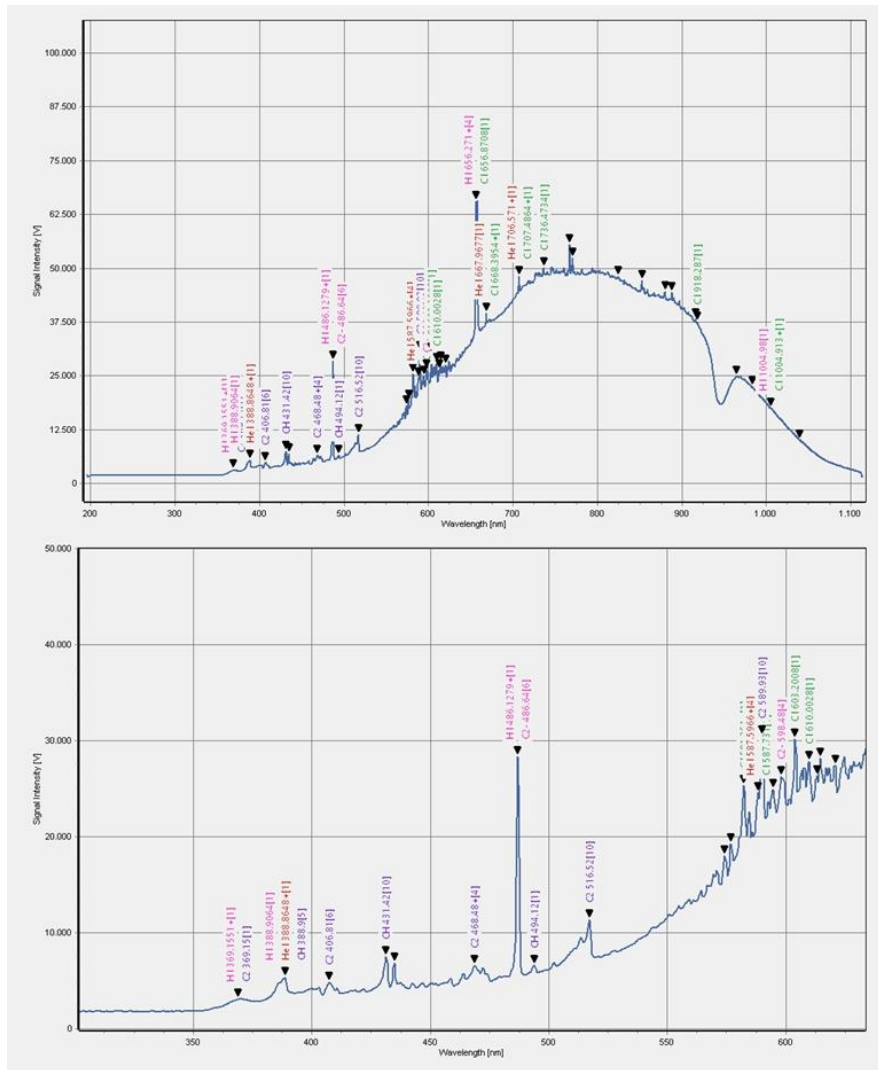


Figura 4. Spettro di emissione ottica del plasma in prossimità della zona di crescita.

### 3.4 Fabbricazione degli elettrodi compositi

Nello studio di questi compositi sono emerse alcune criticità che sono state affrontate nei rapporti delle annualità precedenti. In particolare occorre che le due fasi “carbonio” e “silicio” rimangano separate. Occorre quindi evitare la formazione di carburo di silicio (SiC) e di disiliciuro di nichel (NiSi<sub>2</sub>).

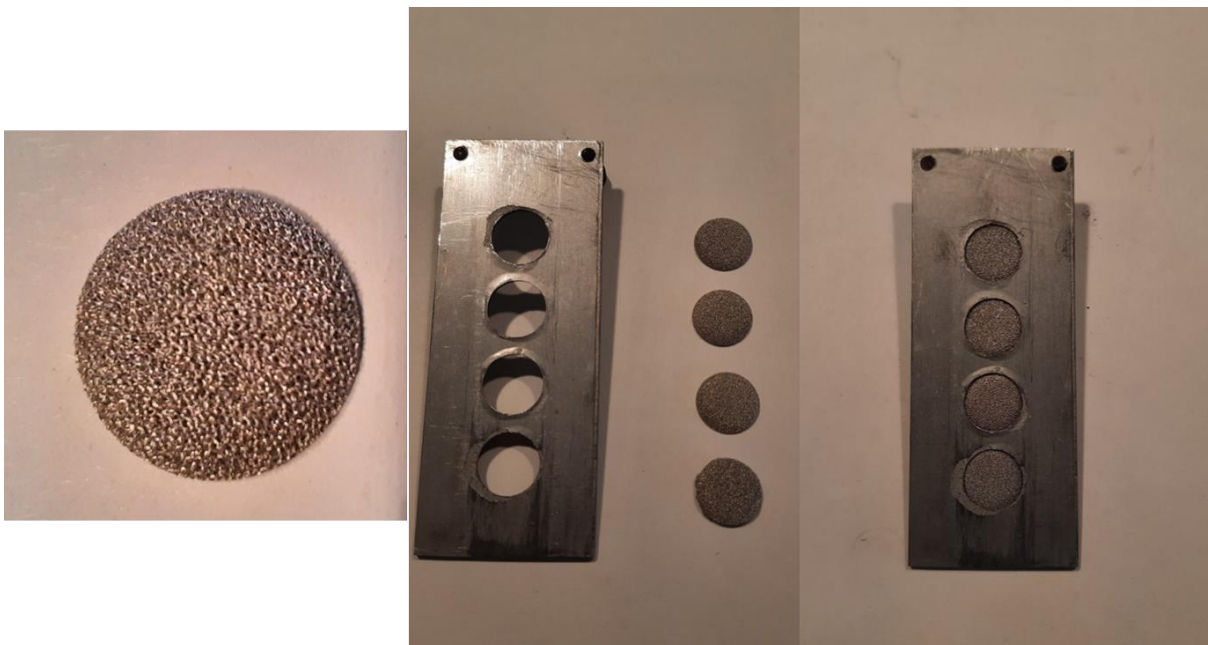
La fase SiC si forma quando nel processo di crescita dei CNW nel sistema PECVD la temperatura supera un determinato valore critico. Per processi di tipo termico tale valore è di circa 1000°C ma, a causa della presenza di radicali attivi del carbonio nel plasma, è possibile che tale fase si formi anche a temperature minori. Nel corso degli esperimenti sono stati applicati alcuni accorgimenti per evitare la formazione di SiC. Il primo è il mantenimento di una temperatura del substrato al disotto dei 600°C. La seconda è l’utilizzo nell’apparato PECVD di una piastra di molibdeno all’interno della quale sono posti i campioni: la piastra (visibile in Figura 5) permette di mantenere i substrati ad una temperatura costante. Per evitare la formazione del NiSi<sub>2</sub> invece occorre che la NiFoam sacrificale

venga rimossa dopo la crescita del primo strato di CNW, cioè prima della deposizione di silicio e delle successive crescite e deposizioni. In Figura 6 vediamo una immagine fotografica dei campioni dopo la crescita del carbonio e la rimozione della NiFoam.

La deposizione di nanoparticelle di silicio avviene per drop casting, una tecnica che permette di ricoprire una superficie con la formazione di un sottile film solido facendo cadere una soluzione su una superficie piana seguita dall'evaporazione della soluzione. I campioni di CNW, dopo la rimozione della NiFoam (o dopo ciascuno dei cicli di crescita), sono adagiati su una superficie in PTFE ed alcune gocce (100 $\mu$ l) di sospensione alcolica di nanoparticelle di silicio sono fatte cadere su ciascun dischetto usando una pipetta Eppendorf. In seguito i dischetti sono fatti asciugare su una piastra scaldante (80°C) per alcune ore. In Figura 7 si possono vedere i dischetti dopo l'infiltrazione di silicio con il caratteristico cambiamento di colore da nero a grigio.

Variando i tempi di deposizione durante il processo CVD, il numero di strati, il tipo ed il numero di processi di infiltrazione di nanoparticelle di silicio, si possono ottenere elettrodi con diverso rapporto tra il peso di CNW e quello di silicio. Pesando i campioni dopo ciascun passaggio del processo, e modificando i singoli passaggi, si possono quindi produrre elettrodi con determinate caratteristiche di peso e di peso di materiale attivo.

La stessa procedura può essere applicata utilizzando dischetti di CP invece che di NiFoam, l'unica differenza del processo consiste nel fatto che la rimozione della NiFoam, che viene effettuata immergendo la NiFoam in cloruro ferrico, non risulta più necessaria.



**Figura 5. Fotografia di uno dei campioni NiFoam e del sistema di supporto durante il processo di crescita.**

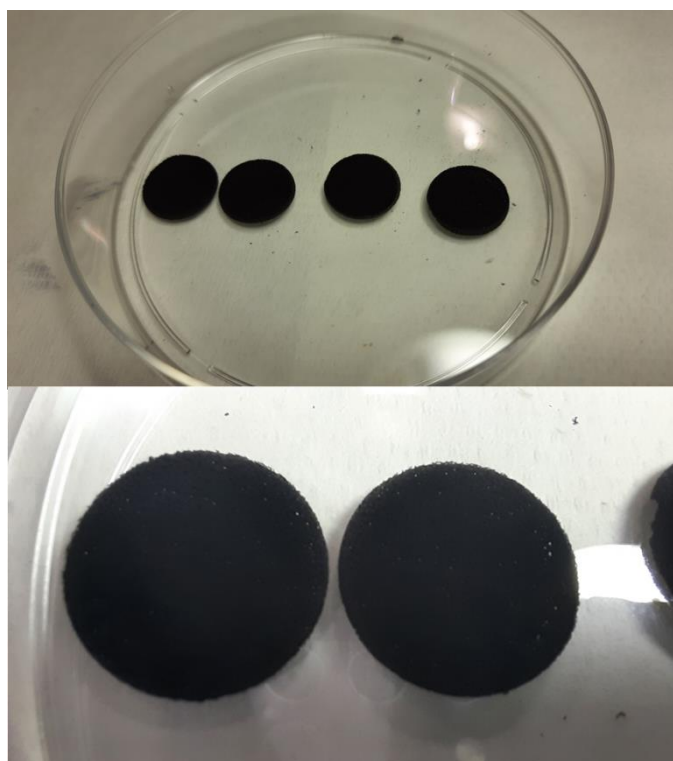


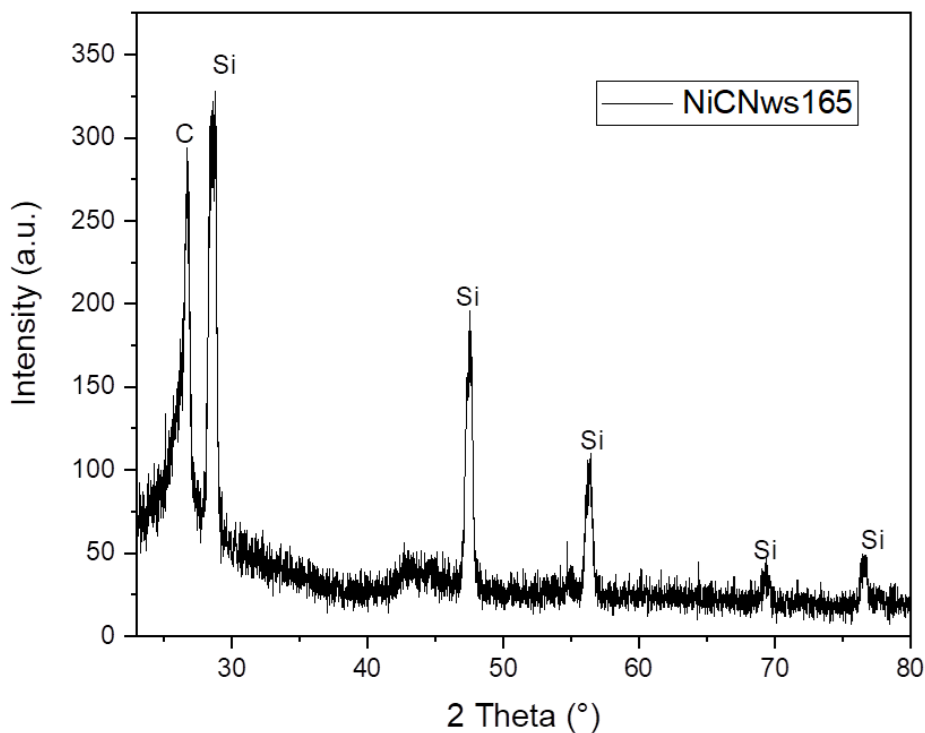
Figura 6. I campioni dopo il processo di crescita e la rimozione della NiFoam.



Figura 7. I campioni dopo la deposizione di nanoparticelle di silicio.

### 3.5 Caratterizzazioni strutturali del materiale e dell'elettrodo

Alcuni elettrodi completi sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico fisico per dimostrare il raggiungimento degli obiettivi nell'ambito dello sviluppo dei materiali, mediante le tecniche più significative per lo scopo, cioè XRD, SEM ed EDX. Un campione tipico ottenuto da NiFoam, qui analizzato ha una massa finale di 8 mg, di cui 2 mg di nanosilicio, mentre un campione di CP ha una massa finale di 30 mg, di cui 2 mg di nanosilicio.



**Figura 8. Diffratogramma XRD di uno degli elettrodi completi, ottenuto dopo la seconda deposizione di CNW sopra il silicio.**

La Figura 8 mostra il diffratogramma ai raggi X di uno degli elettrodi completi, ottenuto dopo la seconda deposizione di CNW sopra il silicio. La natura essenzialmente grafitea del campione cresciuto con plasma è dimostrata dalla presenza di picchi attribuibili ai CNW, grafite (002) a  $2\theta=26.4^\circ$ , mentre la presenza di silicio (111) cubico è deducibile dalla presenza del picco principale di questa forma localizzato a  $2\theta=28.4^\circ$  e degli altri picchi imputabili al silicio. Questi picchi dimostrano la buona qualità del silicio formatosi all'interno della struttura porosa dei nanowalls. L'assenza di altri picchi, oltre a quelli del carbonio e del silicio, conferma l'assenza di fasi spurie miste e quindi l'assenza di composti chimici di carbonio, silicio e nichel.

In Figura 9 è riportata una micrografia SEM nella quale è possibile osservare l'efficacia della dispersione delle nanoparticelle di silicio all'interno dei CNW, depositati su una fibra di CP.

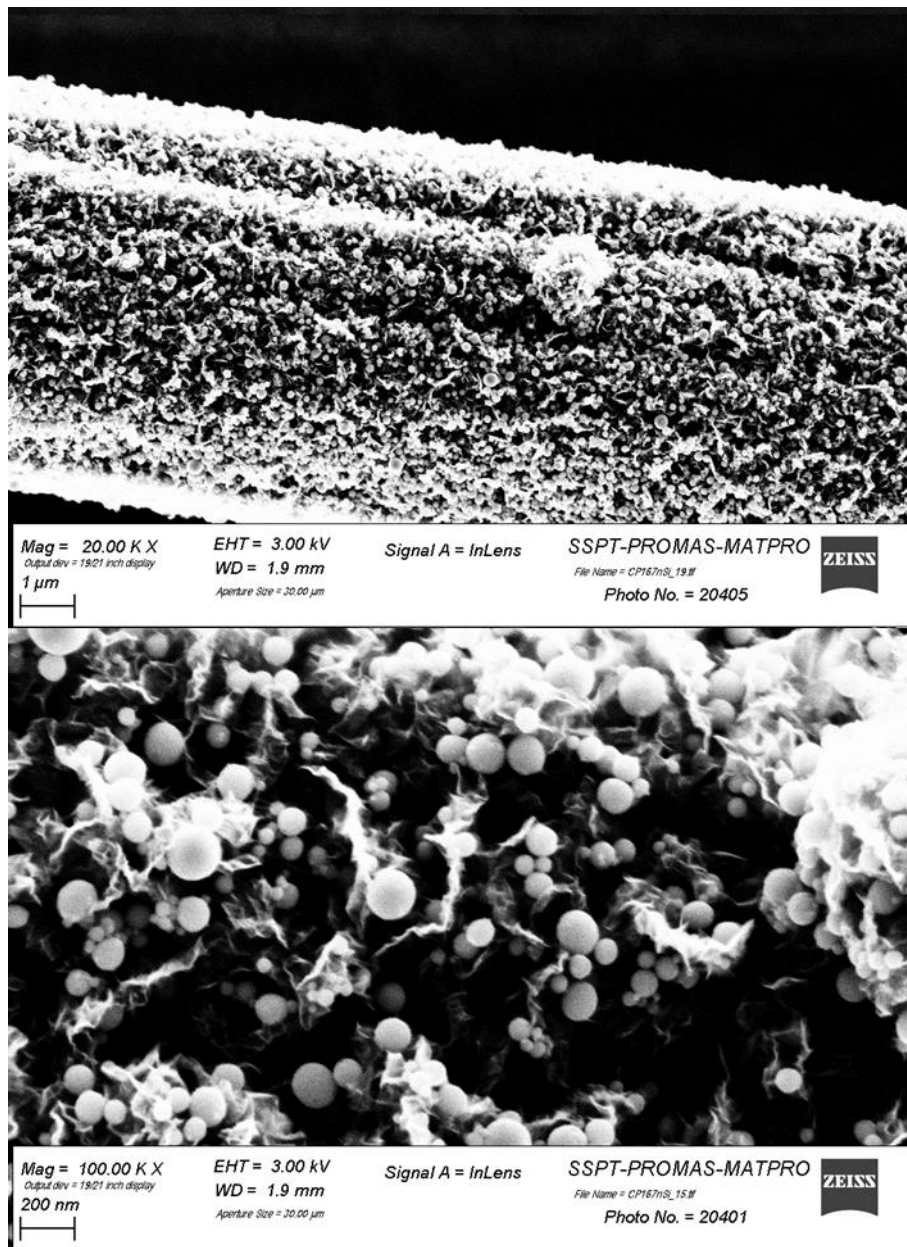
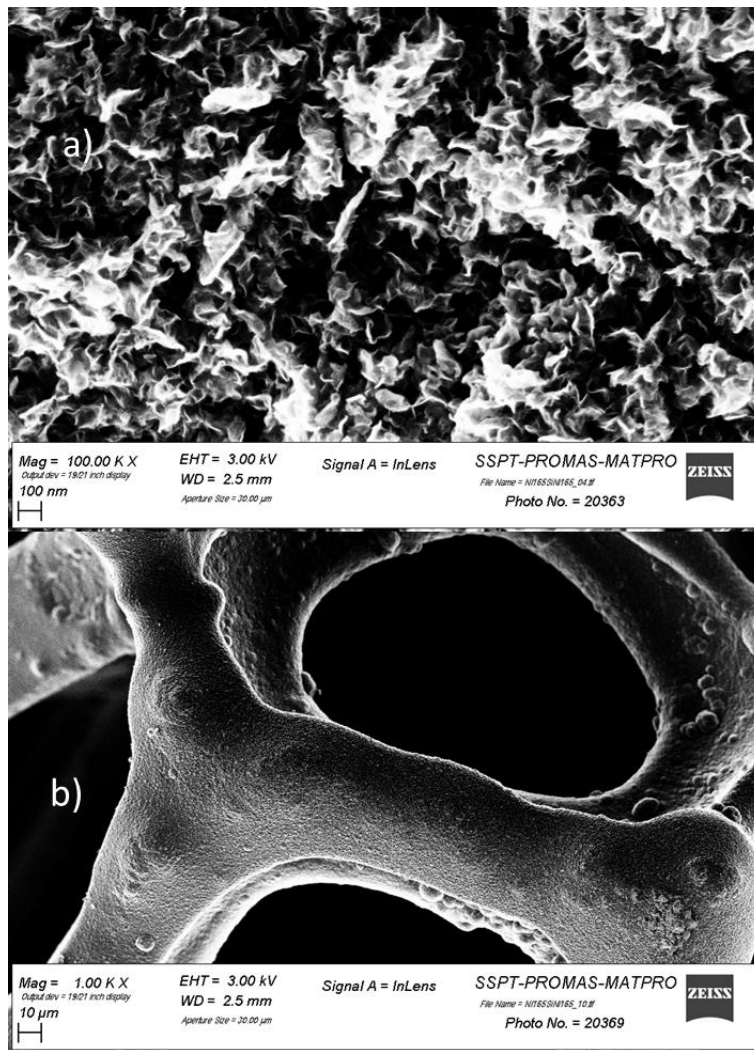


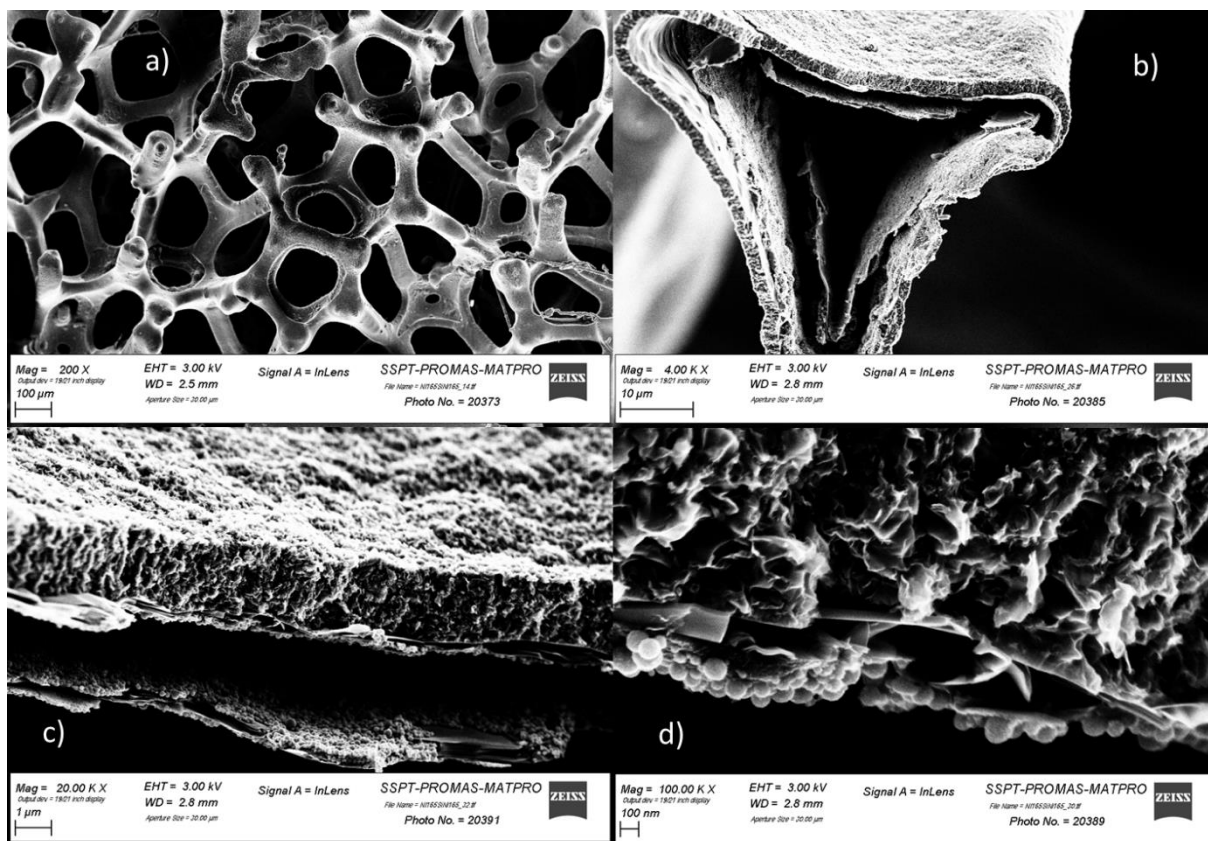
Figura 9. Micrografia SEM delle nanoparticelle di silicio sui CNW subito dopo la loro dispersione su CNW cresciuto sopra CP.



**Figura 10. Micrografia SEM di un campione ibrido CNW-nanosilicio.**

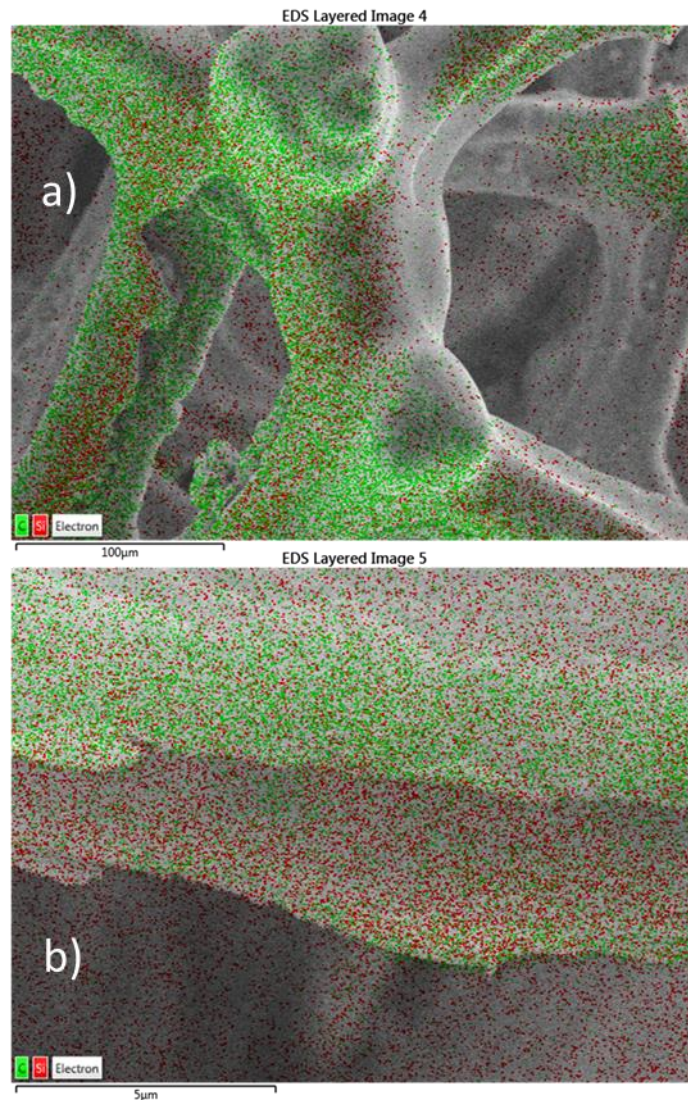
In Figura 10 e Figura 11 possiamo osservare la superficie del campione completo, che ha subito due processi successivi di crescita di CNW ed una dispersione intermedia di nanoparticelle di silicio, il cui diffrattogramma XRD è mostrato in Figura 8. Le immagini mostrano che le particelle di silicio non sono presenti sulla superficie: ne consegue che le stesse devono necessariamente essere inglobate all'interno della struttura.

Le nanoparticelle possono essere osservate in corrispondenza di piccole fratture dell'elettrodo che ne permettono l'osservazione di taglio come riportato nella successiva Figura 11.



**Figura 11. Micrografia SEM di un campione ibrido CNW-nanosilicio. Osservazione delle nanoparticelle di silicio all'interno dei CNW.**

Infine misure di spettroscopia dispersiva di emissione di raggi X hanno confermato la bontà sostanziale della dispersione e del mixing spaziale delle due fasi (carbonio e silicio), come si può vedere in Figura 11, sia in corrispondenza della superficie esterna dell'elettrodo (Figura 10b e Figura 12a) che di taglio, all'interno degli elettrodi (Figura 11c e Figura 12b).

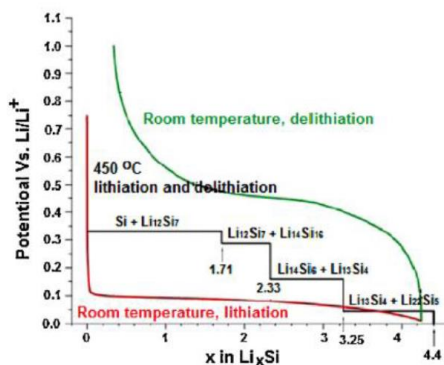


**Figura 12. Misure EDX effettuate sulla superficie degli elettrodi: la distribuzione del silicio è evidenziata in rossomentre quella del carbonio è mostrata in verde..**

## 4 Caratterizzazioni elettrochimiche delle celle a bottone

### 4.1 Metodologie sperimentali di caratterizzazione elettrochimica: voltammetria ciclica

In letteratura è stato ormai confermato che nel processo di alligazione tra il silicio cristallino e il litio si formano quattro leghe litio-silicio che presentano un progressivo incremento nella quantità di litio a partire da  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ , passando a  $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$  e  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  e terminando fino alla lega  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  che corrisponde alla completa alligazione (Figura 13). La capacità teorica massima che corrisponde alla formazione di questa lega è pari a 4200 mAh/g. Per ogni atomo di silicio possono essere alligati 4.4 ioni litio, la cui inserzione all'interno della struttura cristallina del silicio induce una variazione di volume pari ad un aumento del 400% per la lega  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Questo fenomeno è uno dei maggiori punti deboli del silicio come materiale anodico in quanto l'aumento di volume determina fratturazioni e polverizzazioni. La perdita di contatto elettrico che seghe il processo fessurativo causa dopo pochi cicli la perdita di capacità del materiale.

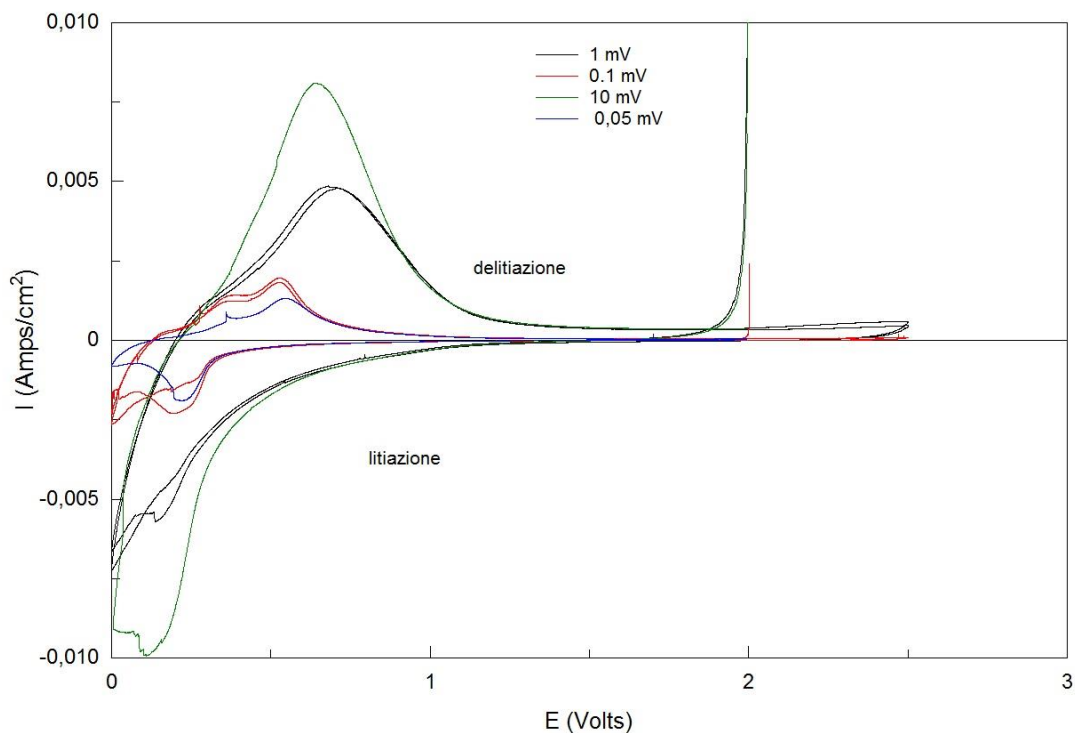


**Figura 13. Profili di litiazione e delitiazione della lega litio-silicio in cui in nero sono indicati i plateaux teorici che corrispondono alle varie trasformazioni di fase da silicio cristallino a silicio amorfo fino alla fase metastabile Li<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> che si forma a valori di tensioni di cella inferiori ai 50 mV.**

Le prestazioni elettrochimiche dell'elettrodo a base di silicio/grafene sono state testate rispetto al litio metallico in semi-celle a bottone (coin cell 2032). In tale configurazione, sul silicio durante la scarica avviene una semi-reazione di riduzione, ovvero l'elettrodo assume un comportamento di tipo catodico ed il litio assume il ruolo di materiale anodico. Nel seguito i processi di scarica e carica sono indicati rispettivamente con i termini di litiazione e delitiazione.

Le proprietà elettrochimiche del materiale a base di silicio sul supporto a base di schiuma di grafene sono state valutate attraverso ciclazioni galvanostatiche in termini di capacità specifica espressa in mAh per grammo, reversibilità del processo di carica e scarica e durata della batteria. Inoltre, misure di voltammetria ciclica in cui sono state impostate scansioni di potenziale a differenti velocità, entro un certo intervallo di potenziale, hanno permesso di individuare la finestra di potenziale entro la quale l'elettrodo di silicio è stabile. Tali analisi sono state effettuate rispettivamente utilizzando un ciclatore Maccor 4000 multicanale e un potenziostato Solartron 1287/1260, rispettivamente.

La voltammetria ciclica consiste nell'effettuare delle scansioni di potenziale entro certi intervalli a differenti velocità e permette di determinare anche i valori di tensione a cui avviene la litiazione e la delitiazione (Figura 14).



**Figura 14. Scansioni di potenziale a differenti velocità (millivolt al secondo) per determinare la finestra di potenziale caratteristica del materiale ed i picchi che corrispondono al valore di tensione a cui avviene il processo di litiazione e quello di delitiazione.**

Le voltammetrie cicliche sono state effettuate a velocità decrescenti (rispettivamente di 10.00 - 1.00 - 0.10 - 0.05 mV/s) in una finestra di potenziale compresa tra 0.005 V e 2.500 V. Attraverso queste misure è stato possibile definire una finestra di potenziale compresa tra 0.005-0.900 V entro la quale avvengono le reazioni elettrochimiche sul silicio. E' possibile notare che tale finestra sembra allargarsi con l'aumento della velocità di scansione per effetto in realtà della cinetica lenta di alcune delle reazioni del sistema in esame. Questo tipo di analisi ha permesso di ottimizzare il protocollo di ciclazione galvanostatica definendo la finestra di potenziale più adatta e ponendo attenzione sul primo ciclo effettuato sul materiale per poter controllare la qualità delle performance elettrochimiche dei cicli successivi.

#### **4.2 Metodologie sperimentali di caratterizzazione elettrochimica: ciclazioni galvanostatiche**

La tensione di fine carica per le celle silicio/lito viene generalmente effettuata fino a potenziali di circa 1.4 V per permettere a tutte le reazioni di delitiazione di avvenire completamente. Purtroppo, non è comunque detto che aumentando il potenziale di fine carica si riesca a far avvenire del tutto le reazioni e nel contempo si possono innescare delle reazioni parassite che consumano capacità in maniera irreversibile. Per questo è stato deciso di ridurre la finestra di potenziale e rinunciare ad una parte della capacità teorica (da 4200 mAh/g a 3500 mAh/g), alligando un numero minore di ioni di litio allo scopo di minimizzare lo stress a cui la struttura viene sottoposta nell'espansione di

volume. In un precedente rapporto tecnico è stato dimostrato, che passando dai test con finestra di potenziale più ampia (tra 1.400 e 0.005 V) a quelli con finestra elettrochimica ridotta (tra 0.900 e 0.005 V), si ottengono prestazioni più stabili e durature eliminando reazioni parassite che, ad esempio, possono coinvolgere il solvente organico utilizzato per solubilizzare l'elettrolita. La riduzione del cutoff di carica rende i profili più puliti e permette di ottenere una migliore reversibilità del processo di litiazione e delitiazione.

Oltre alle prestazioni elettrochimiche delle celle assemblate con gli elettrodi a base di nanoparticelle di silicio depositate su supporti di schiuma di grafene o carbon paper, è stato valutato se i substrati potessero avere una loro capacità intrinseca di litiazione/delitiazione. In particolare, la grafite è attualmente usata nelle batterie litio-ione commerciali come materiale anodico ed ha una capacità specifica di 372 mAh/g. Sono state così assemblate celle, con le stesse modalità delle celle con il silicio, utilizzando come elettrodo direttamente i supporti privi di silicio e le celle sono state ciclizzate utilizzando i medesimi parametri di ciclizzazione. I risultati ottenuti dal campione di solo CP e solo grafite hanno permesso di escludere il contributo del substrato poiché lo stesso contribuisce con capacità trascurabili rispetto alla capacità del silicio.

Per le prove elettrochimiche sono state realizzate delle celle di tipo a bottone (Figura 15): il materiale attivo è stato utilizzato come elettrodo mentre come contro-elettrodo è stato utilizzato un dischetto di litio metallico da 12 mm. Come separatore sono stati utilizzati dei dischetti di lana di vetro (Whatman Grade GF/A) da 16 mm. Come elettrolita è stato usato l'LP30 (Merck) a base di esafluoruro di litio (LiPF6) solubilizzato in etilene carbonato/dimetil carbonato (EC/DMC) in rapporto 1:1 e concentrazione 1 molare.

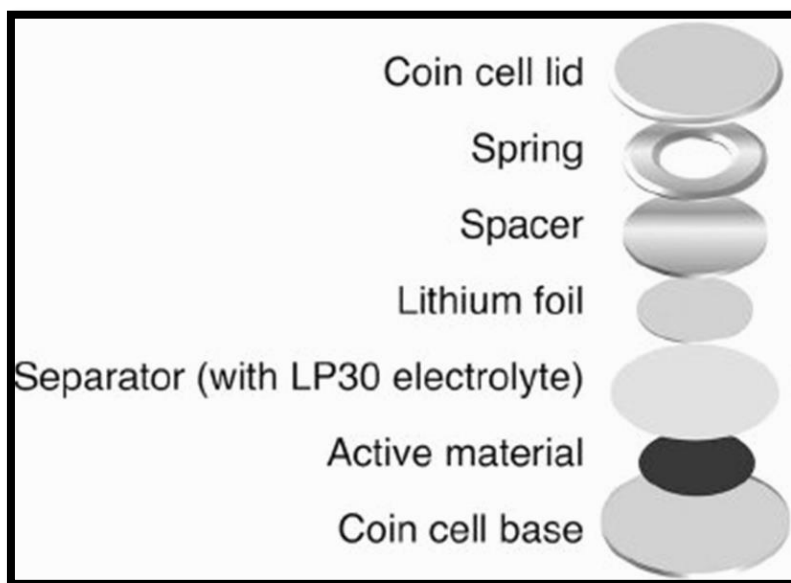
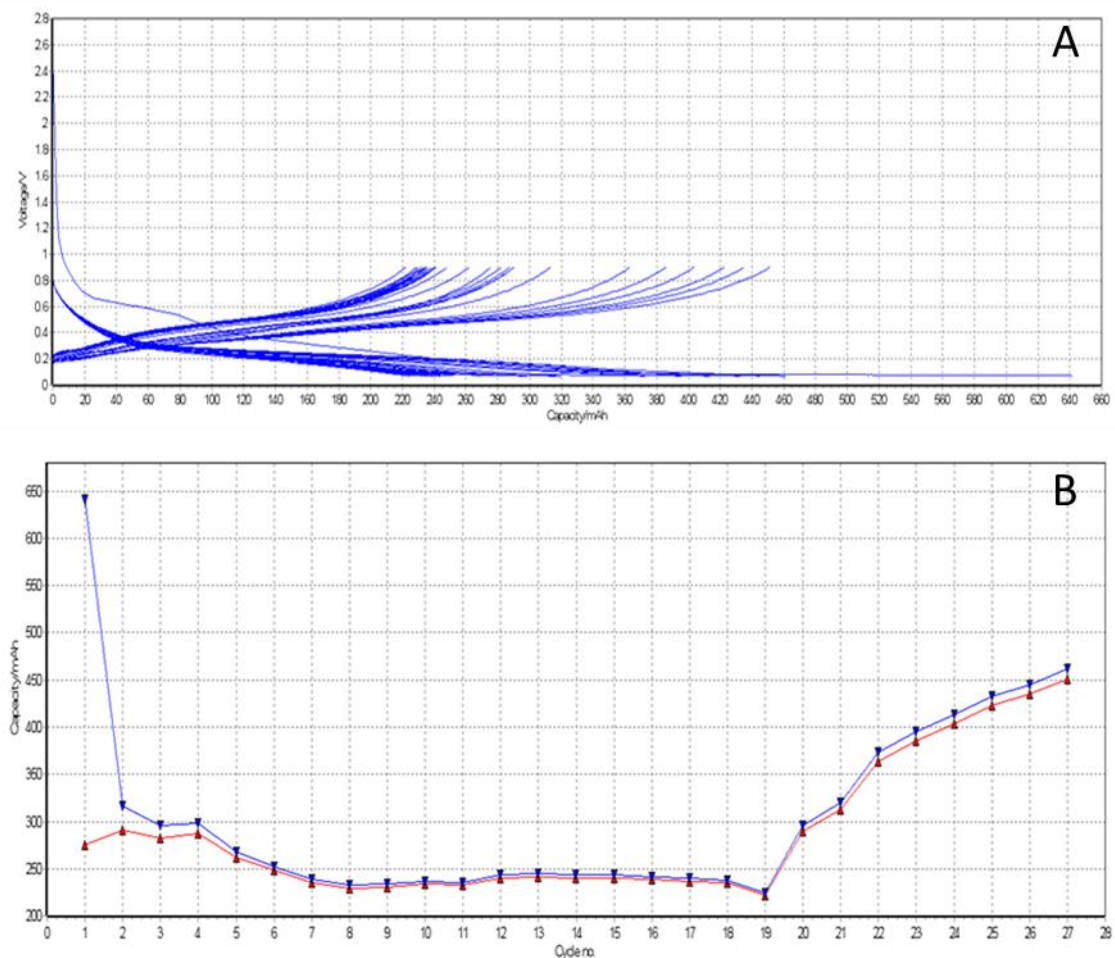


Figura 15. Componenti necessari per l'assemblaggio di una cella a bottone (coin cell)

In letteratura è noto che per un corretto funzionamento dell'anodo in silicio è importante che si formi una interfaccia elettrolita solida (SEI dall'inglese Solid Electrolyte Interface) stabile, uniforme e sottile. È stato così introdotto e valutato quanto un ciclo iniziale di litiazione e delitiazione condotto a velocità molto lenta (C/40) prima della ciclazione a velocità più sostenuta (C/20) potesse migliorare le prestazioni di cella.

La Figura 16 mostra i profili di potenziale in funzione della capacità e la capacità specifica in funzione del numero dei cicli per un elettrodo a base di particelle di grafene/silicio/grafene, contenente 4 mg di materiale attivo. I cicli sono stati effettuati a corrente costante pari a C/20. La capacità specifica di scarica al primo ciclo è stata di circa 660 mAhg<sup>-1</sup>. In carica l'elettrodo ha esibito appena 270 mAhg<sup>-1</sup>. La capacità in scarica scende drasticamente sopra ai 300 mAhg<sup>-1</sup> al secondo ciclo, per poi subire un ulteriore decremento portandosi sotto ai 250 mAhg<sup>-1</sup>. A partire dal diciannovesimo ciclo si assiste ad un graduale aumento della capacità in carica e scarica e l'elettrodo arriva a scaricare una capacità pari a 450 mAhg<sup>-1</sup> dopo 27 cicli. L'efficienza Coulombica calcolata tra il 10° e 25° ciclo è nel range del 99.7-98.65%, sintomo questo di una buona reversibilità del processo.



**Figura 16. Profili di tensione degli elettrodi grafene/silicio/grafene a corrente costante corrispondente alla velocità C/20 (A). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei primi 25 (B). Programma ciclazione a corrente costante C/20 nella finestra di potenziale compresa tra 0.9V-0.07V.**

Per valutare l'effetto del ciclo di formazione effettuato a correnti molto basse l'elettrodo a base di grafene/silicio/grafene (contenente sempre 4 mg di materiale attivo) è stato fatto ciclare con il programma di ciclazione che prevedeva una pre-ciclazione più lenta a corrente costante C/40 prima della ciclazione a

C/20. Il risultato dell'analisi è mostrato in Figura 17. Si osserva che le celle assemblate con tali elettrodi hanno mostrato una capacità specifica iniziale di scarica al primo ciclo di circa 220 mAhg<sup>-1</sup>, per diminuire drasticamente intorno a 30 mAhg<sup>-1</sup> al secondo ciclo, dimostrando che non c'è stato un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche delle celle analizzate.

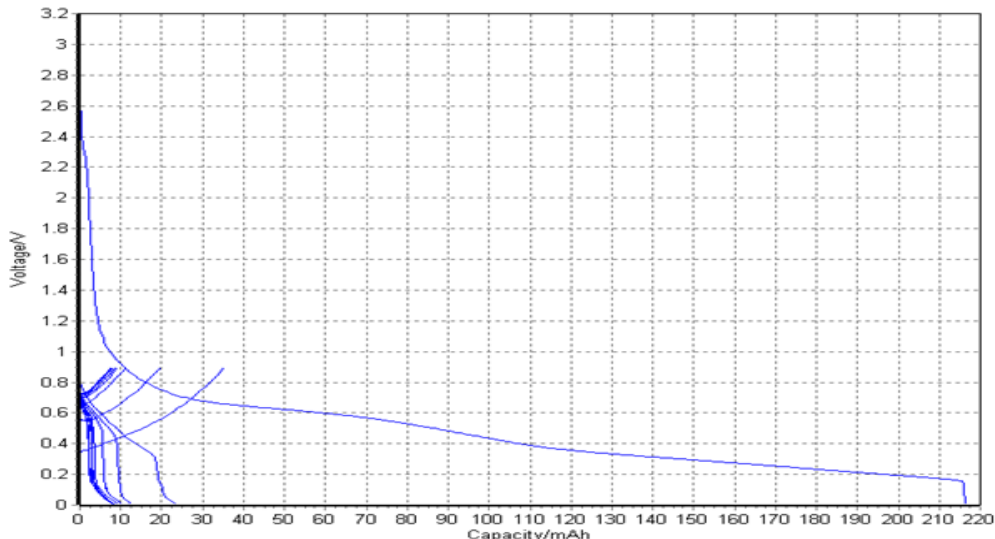


Figura 17. Profili di tensione ottenuti per le celle assemblate con l'elettrodo grafene/silicio/grafene seguendo il programma di ciclazione a corrente costante C/20 nella finestra di potenziale compresa tra 0.9V-0.07V, preceduto da un pre-ciclo più lento C/40.

Al fine di valutare quanto la grafite incidesse sul valore di capacità specifica raggiunta per ogni cella assemblata, sono stati fatti ciclare elettrodi privi di silicio utilizzando lo stesso programma di ciclazione degli elettrodi contenenti silicio. Sono stati poi confrontate le capacità specifiche delle celle assemblate con e senza silicio (Figura 18), ed è stato anche valutato quanto un primo ciclo più lento potesse favorire le prestazioni elettrochimiche. Dalla comparazione è risultato che le celle migliori sono state quelle che hanno ciclato senza effettuare il pre-ciclo lento.

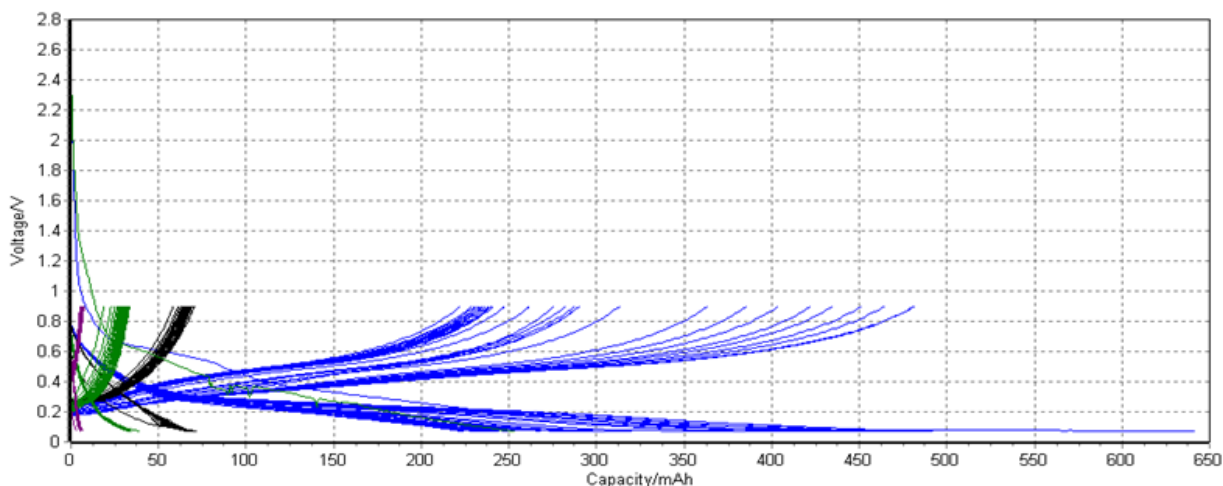
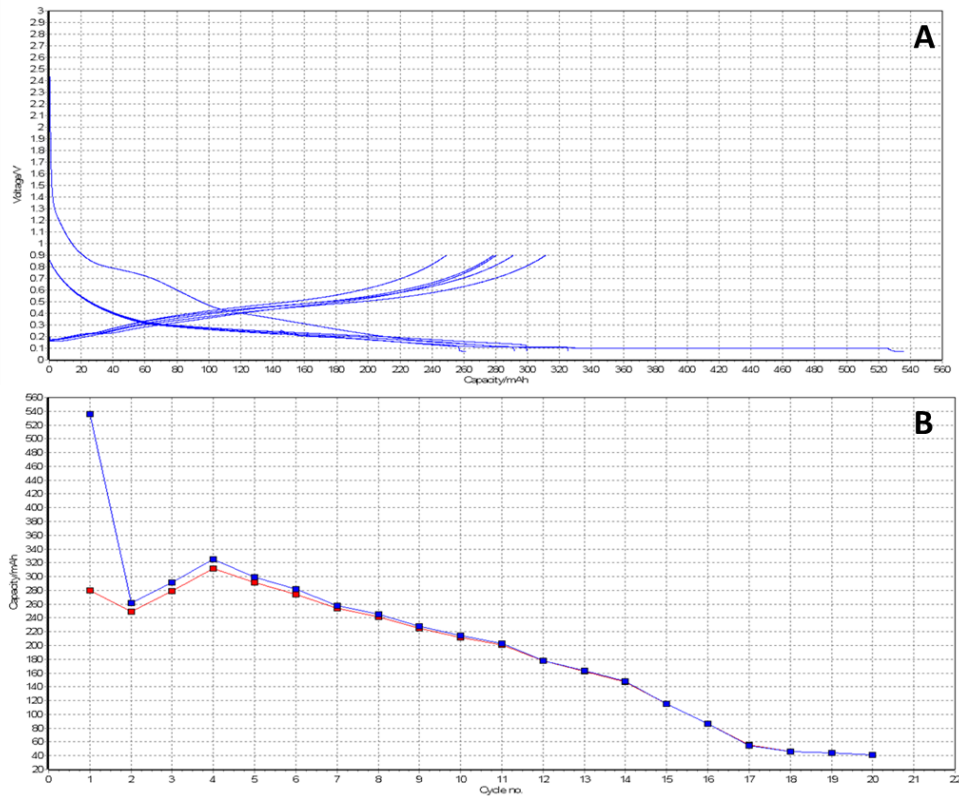


Figura 18. Profili di tensione ottenuti per le celle assemblate con gli elettrodi grafene/grafene senza il silicio (magenta e verde) e grafene/silicio/grafene (nero con pre-ciclo a C/40 e blu senza pre-ciclo).

Sono stati preparati elettrodi in cui è stato aumentato il carico di materiale attivo portandolo ad 8 mg di silicio, al fine di valutarne le prestazioni elettrochimiche in termini di capacità specifica e numero di cicli. Gli elettrodi a base di grafene/silicio/grafene contenenti 8 mg di materiale attivo sono stati fatti ciclare con un programma di ciclazione a corrente costante C/20. Tuttavia, le celle assemblate con tali elettrodi hanno

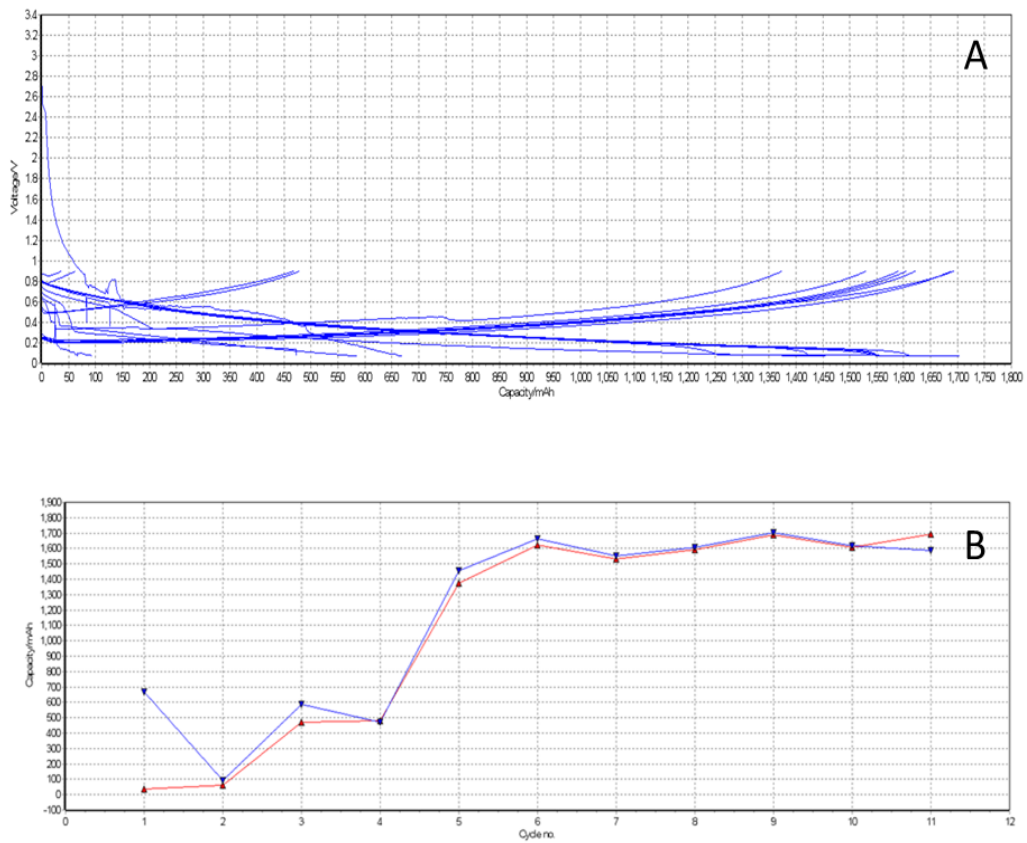
mostrato una capacità specifica iniziale di scarica al primo ciclo di circa  $540 \text{ mAhg}^{-1}$ , per diminuire intorno a  $300 \text{ mAhg}^{-1}$  già dal secondo ciclo in poi (Figura 19), non mostrando un miglioramento delle prestazioni elettrochimiche attese.



**Figura 19. Profili di tensione ottenuti per le celle assemblate con l'elettrodo grafene/silicio/grafene aumentando il carico catodico ad 8 mg seguendo il programma di ciclazione a corrente costante C/20 tra 0.9V-0.07 V (A). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei primi 20 cicli(B).**

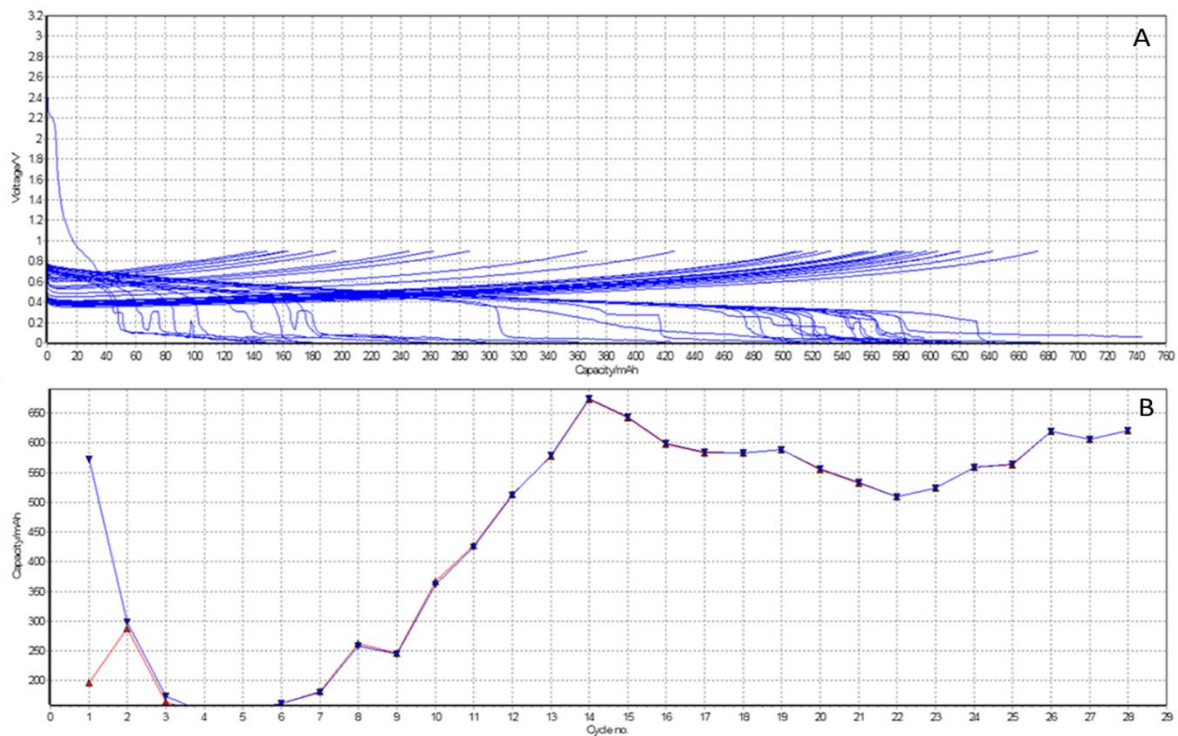
In generale tutte le celle hanno mostrato un calo repentino di capacità al secondo ciclo, evidenziando che viene fornita una grande quantità di energia in carica (delitiazione) che non viene rilasciata nella scarica successiva, pur mostrando una buona reversibilità del processo carica/scarica nei cicli successivi in tutte le celle. Questo comportamento, in analogia con quanto avviene nella grafite utilizzata come materiale attivo nelle batterie litio ione convenzionali, può essere messo in relazione con la formazione del SEI. La corrente fornita durante il primo ciclo di scarica è utilizzata per la formazione del SEI. Questa corrente è irreversibilmente consumata e non è più disponibile durante il successivo ciclo di carica. Dopo che si è formato un SEI stabile, la corrente è utilizzata per la reazione di alligazione del litio con il silicio. Questa quantità di corrente è poi reversibilmente recuperata durante il successivo ciclo di carica. Il pre-ciclo effettuato a bassa corrente non è in grado di produrre un SEI stabile, per cui la corrente è consumata ma l'assenza di un SEI ben formato impedisce la successiva fase di litiazione del silicio per cui la capacità irreversibile è elevata e quella reversibile molto bassa.

Per quanto riguarda gli elettrodi preparati con il CP si è pensato di diminuire il carico elettrodico. Sono stati quindi preparati elettrodi a base di nano-particelle di silicio depositando circa 1 mg di materiale attivo su CP (il cui peso è intorno ai 22 mg). Con questi elettrodi sono state preparate celle a bottone che sono state fatte ciclare a corrente costante C/20, all'interno della stessa finestra di potenziale (0.005/0.900V). Le celle così ottenute hanno mostrato una capacità specifica iniziale di scarica al primo ciclo di circa  $700 \text{ mAhg}^{-1}$ , per aumentare in modo graduale e continuo raggiungendo i  $1600 \text{ mAhg}^{-1}$  al decimo ciclo per poi stabilizzarsi a  $1500 \text{ mAhg}^{-1}$  (Figura 20).



**Figura 20. Profili di tensione ottenuti per le celle assemblate con l'elettrodo a base di silicio depositato su un supporto di carbon paper a corrente costante C/20 tra 0.9 V-0.07 V (A). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei primi 10 cicli (B).**

Al fine di valutare quanto il CP incidesse sul valore di capacità specifica raggiunta, sono stati fatti ciclare elettrodi di solo CP con lo stesso programma di ciclazione degli elettrodi con silicio (Figura 21). Il valore della prima scarica è di circa  $600 \text{ mAhg}^{-1}$  per subire un decremento nei cicli successivi e riprendere poi un incremento fino a  $660 \text{ mAhg}^{-1}$  dal quattordicesimo ciclo in poi e stabilizzarsi intorno a  $600 \text{ mAhg}^{-1}$



**Figura 21. Profili di tensione ottenuti per le celle assemblate con elettrodi depositati su carbon paper privi di silicio come materiale attivo, seguendo il programma di ciclazione a corrente costante C/20 e finestra di potenziale compresa tra 0.9 V-0.07V (A). Variazione della capacità specifica in funzione del numero dei primi 29 cicli (B).**

Il comportamento di queste due celle, anche se quantitativamente differente, è simile tra loro. Si assiste ad un primo ciclo caratterizzato da una elevata capacità irreversibile, seguito da un progressivo aumento della capacità specifica che poi si stabilizza verso i  $1600 \text{ mAhg}^{-1}$  per l'elettrodo contenente silicio e a  $500\text{-}600 \text{ mAhg}^{-1}$  per l'elettrodo contenente solo CP. Da queste evidenze possiamo dedurre che il CP contribuisce alla capacità totale dell'elettrodo per una percentuale pari al 30-37%.

## 5 Conclusioni e prossime attività

In conclusione, possiamo affermare di essere riusciti a mettere a punto una tecnica in grado di produrre elettrodi nano-compositi in carbonio silicio multistrato dove il carbonio è prodotto da processi di cracking del metano potenziati dal plasma mentre il silicio viene semplicemente disperso tramite un processo di deposizione da dispersione liquida. In sintesi, il materiale consiste di un nano-composito costituito da una matrice elettro-conduttiva di carbonio grafatico (localmente grafene) entro cui sono disperse delle nanoparticelle di silicio cristallino. Dalle analisi condotte possiamo trarre le seguenti conclusioni:

- L'analisi al SEM ha mostrato che i substrati presentano una peculiare struttura dovuta alla presenza dei CNW e che gli elettrodi, (CP o NiFoam), dopo il processo di funzionalizzazione con il silicio mantengono la mesostruttura e la loro forma iniziale.
- L'analisi EDS ha mostrato che gli elettrodi sono costituiti di materiale nanocomposito carbonio-silicio.

- L'analisi XRD ha permesso di capire che il carbonio presente negli elettrodi con morfologia di tipo CNW è presente in forma grafittica.
- La stessa analisi ha provato che le due fasi silicio e carbonio sono pure, senza formazione di altri composti chimici del carbonio e del silicio.
- Il rapporto di massa tra le due fasi può essere facilmente variato durante il processo di fabbricazione aumentando o diminuendo il numero di passaggi di deposizione del silicio.

L'analisi elettrochimica ha mostrato che nonostante il silicio sia ben confinato all'interno della struttura grafenica, questo non impedisce all'elettrodo di perdere la capacità specifica con il progredire della ciclazione. Per tutti i materiali si è osservata una elevata capacità irreversibile al primo ciclo che è stata messa in relazione con la formazione di un film di passivazione (SEI) che consuma gran parte della carica che viene fornita durante il primo ciclo di scarica. La diminuzione della corrente durante questo primo ciclo si è rivelata nociva al buon funzionamento della cella in quanto non viene utilizzata per la formazione di un SEI stabile e questo limita notevolmente il processo di alligazione del litio con il silicio. Questi due fenomeni determinano da una parte una elevata capacità irreversibile al primo ciclo e dall'altra una bassa capacità reversibile nei cicli successivi. La diminuzione del carico di silicio determina invece un aumento delle prestazioni dell'elettrodo. Gli elettrodi preparati utilizzando il CP come substrato hanno mostrato possedere la più elevata capacità specifica e, nel limite del numero di cicli effettuati, anche una discreta ritenzione di capacità con il progredire della ciclazione. Il campione preparato su CP ha presentato una capacità specifica pari a  $1600 \text{ mAhg}^{-1}$  e la stessa è stata mantenuta per alcuni cicli. Circa un 30-37 % di questa capacità è però da ascrivere al solo substrato in quanto un elettrodo costituito solo da CP è stato fatto ciclare ed ha mostrato capacità stabili tra i 500 e i  $650 \text{ mAhg}^{-1}$ . Questi elettrodi hanno anche mostrato una buona reversibilità in quanto, a parte il primo ciclo, nei cicli successivi si è assistito ad un rapporto carica scarica prossimo all'unità.

Le prossime attività potrebbero servire per ottimizzare gli elettrodi in termini di morfologia e composizione al fine del pieno utilizzo delle prestazioni del materiale attivo.

## 6 Abbreviazioni ed acronimi

CNW	Carbon Nano Walls
CP	Carbon Paper
CVD	Chemical Vapour Deposition
EDS	Electron Dispersive Spectroscopy
FEG	Field Emission Gun
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition
PTFE	Poli-Tetra Fluoro Etilene
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X Ray Diffraction

## 7 Bibliografia

1. Fabrication of 3D monolithic graphene foam/polycaprolactone porous nanocomposites for bioapplications, Neda Bahremandi Tolou, Hamidreza Salimijazi, Theodoros Dikonimos, Giuliana Faggio, Giacomo Messina, Alessio Tamburrano, Annalisa Aurora, Nicola Lisi, Journal of Materials Science volume 56, pages5581–5594(2021)
2. Report RdS/PTR(2019)/092
3. Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure, N. Lisi, R. Giorgi, M. Re, T. Dikonimos, L. Giorgi, E. Salernitano, S. Gagliardi, F. Tatti, Carbon 49 (2011) 2134 –2140
4. Plasma Enhanced Hot Filament CVD Growth of Thick Carbon Nanowall Layers, AIP Conference Proceedings Volume 1873, 2 August 2017, Article number 020006, Marco Natali, Daniele Passeri, Marco Rossi, Theodoros Dikonimos and Nicola Lisi