# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

# Batterie Li-ione innovative con anodi al silicio: studio di elettroliti additivati con carbonati



**Relatrice** Prof.ssa Bodoardo Silvia **Co-relatore** Dott. Mojtaba Alidoost

> **Candidata** Anna Mangini

Dicembre 2020

# Indice

1. Introduzione	3
1.1 Un urgente cambio di paradigma	4
1.2 Batterie al litio: stato dell'arte	5
<ul><li>1.2.1 Batterie litio-ione</li><li>1.2.2 Batterie litio-zolfo</li><li>1.2.3 Batterie litio-aria</li><li>1.3 Batterie a confronto</li></ul>	7 10 12 13
1.4 L'elettrolita	16
1.5 Anodi ad elevata capacità	17
1.6 Il silicio come componente ad elevata capacità dell'anodo: vantaggi e sfide	19
CAPITOLO 2. Componenti della cella Li-Si	24
2.1 Materiale ad elevatata capacità: il silicio e la sua litiazione	24
2.2.1 Tecniche di ottimizzazione del materiale al silicio 2.2 La matrice carboniosa	
<ul> <li>2.2.1 Materiali carboniosi: matrice di β-ciclodestrine</li> <li>2.2.2 Materiali carboniosi: grafene</li> <li>2.2.3 Materiali carboniosi: carbon black</li> <li>2.2.4 Binder</li> <li>2.3 Elettrodo di litio metallico</li> </ul>	
2.4 Elettroliti a confronto	42
2.5 Componenti della miscela: solventi	43
<ul><li>2.5.1 EC e DMC</li><li>2.5.2 DME e DIOX</li><li>2.6 Componenti della miscela: sali</li></ul>	43 43 44
<ul><li>2.6.1 LIPF<sub>6</sub></li><li>2.6.2 LiTFSI</li><li>2.7 Componenti della miscela: additivi</li></ul>	44 44 44
2.7.1 VC 2.7.2 FEC CAPITOLO 3. Strumenti, sintesi e tecniche di caratterizzazione.	45 45 49
3.1 Strumenti	49
3.1.1 EL-CUT	49
<ul> <li>3.1.2 Glove Box</li> <li>3.1.3 Vibromulino</li> <li>3.1.4 Essiccatore sottovuoto</li> <li>3.1.5 Ciclatore e software Arbin MIT Pro<sup>®</sup></li> </ul>	
3.1.6 Electrochemical Analyzer/Workstation	
3.1.7 Centrifuga	
3.1.9 Sonicatore	

<ul><li>3.1.10 BioLogic VSP-3e</li><li>3.2 Preparazione del materiale anodico al silicio</li></ul>	
3.3 Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica	59
<ul> <li>3.3.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)</li> <li>3.3.2 Analisi Termogravimetrica (TGA)</li> <li>3.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)</li> <li>3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica</li> </ul>	59 60 60 61
<ul> <li>3.4.1 Voltammetria ciclica</li></ul>	61 63 66 73
4.1 Caratterizzazione del materiale anodico al silicio sintetizzato	73
<ul><li>4.1.1 Termogravimetria</li><li>4.1.2 Immagini al FESEM</li><li>4.2 Scelta additivo per l'elettrolita dello zolfo</li></ul>	
<ul><li>4.2.1 Conducibilità e Stabilità</li><li>4.2.2 Prove di carica e scarica</li><li>4.3 Confronto tra i due elettroliti</li></ul>	77 79 81
<ul> <li>4.3.1 Prove galvanostatiche</li> <li>4.3.2 Prove galvanostatiche sul materiale carbonioso senza silicio</li> <li>4.3.3 Prove di stabilità a basse correnti</li> <li>4.3.4 Voltammetria ciclica</li></ul>	
<ul> <li>4.3.6 Spettroscopie di impedenza elettrochimica</li> <li>4.3.7 Interpretazione dei risultati con un circuito equivalente</li> <li>4.3.7 Analisi post mortem</li> <li>Conclusioni</li> </ul>	
Lista simboli	111
Lista sigle Bibliografia	112 114
Ringraziamenti	121
Appendice	123
Appendice A: Impedenze	123
Appendice B: Capacità delle CNS ad elevato numero di cicli	124
Appendice C: fitting delle impedenze con circuito equivalente	125

# 1. Introduzione

Lo scopo di questo elaborato è la sperimentazione e il confronto tra due elettroliti per celle litio-ione con anodo al silicio: il primo consiste in un elettrolita comunemente usato per questo materiale anodico, il secondo in una miscela innovativa che si ispira all'elettrolita delle batterie litio-zolfo, additivata con un carbonato di tipico uso nei sistemi al silicio.

Dopo un breve riepilogo sulle tecnologie di batterie litio-ione disponibili in commercio e in fase di sviluppo, si andranno ad evidenziare i pregi degli anodi al silicio, per poi studiarne le criticità da superare per permetterne una diffusione su larga scala. Il silicio è un materiale molto promettente nell'ambito delle litio-ione, in quanto consente di raggiungere una capacità specifica teorica a temperatura ambiente che corrisponde a quasi dieci volte quella della grafite, aprendo nuove possibilità nei campi dei veicoli elettrici e dei dispositivi mobili. Lo sviluppo di dispositivi per l'accumulo di energia in grado di sopperire all'urgente richiesta degli utenti necessita di maggior autonomia (e quindi capacità specifica), velocità di ricarica e vita utile ad elevata efficienza. Per raggiungere questi obiettivi è necessario effettuare innovazioni nell'ambito dei materiali utilizzati, in quanto le tipologie di batterie ad oggi commercializzate sono prossime ai loro limiti intrinsechi.

Il silicio è in grado di accettare nella propria struttura cristallina una maggior quantità di ioni litio rispetto alla grafite, ma presenta alcuni svantaggi, tra cui la scarsa conducibilità per via della quale si rende necessaria una matrice carboniosa. Il problema principale che ne arresta lo sviluppo è però il considerevole incremento di volume che subisce durante l'inserzione degli ioni Li<sup>+</sup>, pari anche al 300% di quello iniziale, che porta alla fratturazione del materiale attivo, alla perdita di capacità ed a problemi di sicurezza dell'intero dispositivo.

Durante lo svolgimento di questo elaborato ho seguito in prima persona la sintesi di anodi al silicio in grado di contrastare questo effetto degradante grazie alla combinazione di diversi materiali. Si sono così ottenute elevate capacità specifiche per un considerevole numero di cicli di carica e scarica (fino a cento). Non solo l'elettrodo deve essere ottimizzato, ma anche l'elettrolita che vi è accoppiato e che reagisce in modo spontaneo insieme ad esso per formare un elettrolita solido all'interfaccia elettrodo-elettrolita, il *solid electrolyte interphase* (SEI).

Le prove sperimentali condotte su celle con il materiale anodico sintetizzato ed i due elettroliti hanno evidenziato, attraverso diverse tecniche di analisi chimiche ed elettrochimiche, che il nuovo elettrolita proposto non solo garantisce un corretto funzionamento della cella per un elevato numero di cicli, ma permette di ottenere anche una capacità superiore.

#### 1.1 Un urgente cambio di paradigma

I recenti accordi internazionali firmati durante la Conferenza di Parigi sul clima (COP21) vedono numerose nazioni impegnarsi reciprocamente per diminuire le emissioni di CO<sub>2</sub>, principale gas climalterante. Per raggiungere gli obbiettivi preposti e affrancarsi dalle fonti fossili, le batterie sono dei componenti fondamentali, sia come accumulatori energetici da accoppiare alle incostanti fonti rinnovabili, sia per mitigare le emissioni da fonti distribuite, quali i mezzi di trasporto. Sono in corso ricerche su sistemi in grado di accumulare una maggior quantità di energia specifica e volumica, con maggior efficienza e durata, e allo stesso tempo di costo inferiore. Non solo la ricerca pubblica, ma anche le aziende private vedono in questo mercato ampie possibilità di sviluppo, il settore è in crescita grazie anche alle innumerevoli applicazioni che lo coinvolgono.

Il problema dell'inquinamento atmosferico nelle grandi città e le sue ricadute sulla salute dei cittadini, evidenziate ulteriormente dai recenti avvenimenti, implica la necessità di sviluppare batterie ottimizzate per gli electric vehicles (EV) e i plug-in hybrid electric vehicles (PHEV). Questa applicazione presenta alcune peculiarità rispetto allo storage o agli stessi accumulatori mobili per smart devices: per sostituire le fonti fossili nel campo dei trasporti e senza cambiare le abitudini dell'utilizzatore finale, le batterie necessitano di tecnologie migliori rispetto a quelle ad oggi presenti, troppo poco efficienti rispetto al prezzo da pagare nel trasportare il peso aggiunto al veicolo. Il motore termico, nonostante la sua scarsa efficienza, sfrutta composti chimici con un'elevatissima densità di energia e una trasportabilità senza pari. Le batterie devono quindi aumentare la loro capacità specifica per permettere all'utente di percorrere, con l'autonomia ottenuta da una ricarica, la stessa distanza alla quale era abituato con i precedenti modelli di auto. Anche la velocità di ricarica deve inoltre essere incrementata, sfida non banale poiché ogni processo condotto più velocemente diventa meno controllabile e si discosta maggiormente dall'idealità e quindi dal massimo rendimento. Ad oggi le batterie presenti negli EV garantiscono in genere un'autonomia intorno a 200 km, ma è stato evidenziato che per essere accettati dai consumatori abituati a viaggiare su tratte di media distanza è necessario arrivare almeno a 500 km. Sono inoltre da ridurre, oltre che il peso (che nei dispositivi mobili diventa un elemento che vanifica in parte l'energia generata per muovere il veicolo), il volume e soprattutto il costo di questi dispositivi. Molti materiali con elevata efficienza non sarebbero quindi applicabili in una distribuzione su larga scala di questa tecnologia, sia per il prezzo che per la loro scarsità e/o tossicità per l'uomo o per l'ecosistema. Inoltre, per garantire un life cycle assessment (LCA) dei dispositivi che sia effettivamente in grado di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> e l'impatto antropico sull'ambiente è importante che la vita utile delle batterie sia incrementata (intesa come cicli di carica e scarica con efficienza pari ad almeno 1'80% dell'efficienza iniziale), o che si trovino possibilità pratiche per riusare e riciclare tali dispositivi. Infine, la sicurezza a bordo veicolo non deve essere minata da questo nuovo componente, aspetto che andrebbe a far crollare la bontà di questa tecnologia sul social-LCA e sul mercato stesso [1]. Raggiunte queste caratteristiche, sarà possibile ridurre l'uso dei materiali inerti del sistema e ottimizzare le varie fasi della loro produzione.

Se da una parte la scienza deve proporre componenti più efficienti e pratici, anche le persone devono fare la loro parte, riconoscendo che un investimento oggi sull'elettrico e sulle tecnologie rinnovabili porterà a guadagli globali nel medio periodo.

Cambiamento climatico, perdita della biodiversità, sfruttamento delle risorse del pianeta oltre i limiti in corrispondenza dei quali si arriva ad effetti irreversibili sconosciuti, come descritti da Steffen et al. [2] nella loro teoria sui "*Planetary boundaries*", sono solo alcuni dei drammatici effetti, ormai riconosciuti e accettati dai più, dell'aumento incessante della popolazione mondiale nonché dello stile di vita delle società moderne.

Nonostante l'attivismo crescente dei più giovani infatti, la nostra quotidianità è perseguita

con inerzia e anche se ora ci rendiamo conto che gli agi del nostro secolo hanno un prezzo, non siamo ancora mentalmente disposti a rinunciarvi; si rimane adagiati sull'idea che il momento in cui il conto verrà presentato è ancora lontano e magari toccherà ad altre generazioni future.

L'Antropocene, la una nuova era del nostro pianeta, è già innegabilmente iniziato [2]. L'attività antropologica ha già modificato l'ecosistema in modo irreversibile, l'uso dei combustibili fossili e la conseguente emissione in atmosfera di gas serra è avvenuto con una velocità tale che il pianeta non è stato in grado di riportarsi in equilibrio i cicli dei diversi elementi fondamentali alla vita così come la conosciamo. La resilienza dell'ecosistema non sta riuscendo a re-assestarsi tra questi rapidi cambiamenti che si stanno silenziosamente già ripercuotendo sulla vita di tutti i giorni della popolazione mondiale. Eventi metereologici estremi fanno già parte della nuova normalità della nostra epoca e, mentre la domanda di beni di consumo cresce così come la popolazione mondiale, le risorse iniziano un lento declino. Risulta quindi evidente la necessità di affrancarsi energeticamente dall'uso delle fonti fossili, prima ancora che per una loro natura di fonti non rinnovabili, per evitare di compromettere ulteriormente l'ormai fragile equilibrio del nostro pianeta.

# 1.2 Batterie al litio: stato dell'arte

La tecnologia più promettente disponibile in commercio ad oggi in ambito elettrochimico è la batteria capace di sfruttare la chimica del litio. Si tratta di dispositivi di tipo secondario, capaci cioè di effettuare in modo quasi reversibile per un considerevole numero di cicli sia la carica, convertendo energia elettrica in energia chimica, sia la scarica, effettuando il processo opposto. Si parla di batteria quando si ha un insieme di celle elettrochimiche; ogni cella è costituita da due elettrodi, catodo positivo e anodo negativo, separati da un elettrolita, un liquido e/o solido necessario per condurre gli ioni e permettere il passaggio di carica all'interno della cella, ed infine da un separatore, una barriera fisica isolante elettricamente che eviti il cortocircuito tra i due elettrodi a contatto.

Il litio è il terzo elemento della tavola periodica, è un metallo alcalino di peso atomico 6.941 u e densità 535 kg/m<sup>3</sup>. È l'elemento che presenta il minore potenziale di riduzione, di -3.04 V vs. elettrodo standard di idrogeno (SHE). Il suo ione,  $Li^+$ , ha un raggio ionico tra i più bassi tra gli ioni a singola carica. Il peso ridotto e l'ottima mobilità dello ione  $Li^+$  rendono questa tecnologia prestante per le applicazioni mobili del settore elettrotecnico e automobilistico.

Il litio non è un metallo raro, è il venticinquesimo elemento più presente sulla crosta terrestre e compone lo 0.001% della litosfera [3], ma a causa della sue elevata reattività è presente solo in composti; questi sono prevalentemente minerali, presenti in alcune aree geografiche non equamente distribuite o disciolti nelle acque marine. La sua estrazione e la lavorazione non facilitano l'espansione di questa tecnologia sul mercato a causa del costo. In caso di uno sviluppo su larga scala nel mondo dei trasporti, come si auspica, inoltre, se le singole batterie ne richiederanno una quantità paragonabile a quella odierna, sarà necessario progettare sistemi di recupero e riciclo del litio dalle batterie esauste [4].

Il primo modello in commercio di batteria al litio, risalente agli anni '70, era un generatore primario, ovvero non ricaricabile. Solo dagli anni '90 si è giunti allo sviluppo della prima batteria al litio ricaricabile (LB). Questa tipologia di cella è caratterizzata da un anodo in litio metallico e un catodo costituito da metalli di transizione in cui lo ione litio si intercala, ovvero si introduce in modo perlopiù reversibile all'interno di precisi interstizi della struttura solida dell'elettrodo [5, 6]. Questo meccanismo, a differenza di quello a conversione, non costituisce

una reazione chimica: non vi è scambio di elettroni con rottura o formazione di legami, non varia la composizione, né la struttura "ospitante" in modo sensibile.

L'anodo, essendo in lito metallico, ha il vantaggio di presentare un'elevata capacità specifica teorica. Tuttavia, essendo molto reattivo, porta alla formazione con l'elettrolita di elementi parassiti che danneggiano il sistema. All'interfaccia solido/elettrolita durante, la reazione di riduzione si ha un accumulo asimmetrico di litio, specialmente ad elevate velocità di carica-scarica, a causa dei difetti cristallini e della maggior energia ai bordi dei grani sulla superficie metallica. Questa deposizione irregolare del litio porta alla formazione di una morfologia dell'anodo molto irregolare, detta a "dendriti" dal greco δένδρον, albero. Tale processo irreversibile può danneggiare la cella al punto di creare un cortocircuito, nel caso in cui le strutture di litio deposto superino la barriera del separatore e raggiungano il catodo. All'interfaccia vi è inoltre la formazione di uno strato formato da prodotti di reazione tra Li. Li<sup>+</sup> e i vari componenti della miscela elettrolitica, il SEI che, a seconda del suo spessore, può fungere sia da protezione dell'anodo, sia da barriera fisica al passaggio degli ioni verso l'elettrodo; usualmente risulta essere permeabile agli ioni Li<sup>+</sup>. Un altro tipo di batteria al litio, studiato per risolvere il problema delle dendriti, è la lithium polymer battery (LPB) [6]. In questa tecnologia l'anodo e il catodo sono generalmente gli stessi delle LB, ma l'elettrolita liquido è sostituito da una matrice polimerica impregnata di liquido. Questa costituisce una barriera física più resistente del separatore, che in questo caso non è più necessario, e può contrastare il fenomeno del cortocircuito.

Successivamente, la tecnologia è stata implementata usando materiali ad intercalazione di ioni di litio sia per il catodo che per l'anodo: grazie a questo meccanismo si bypassa il problema delle dendriti dovute alla deposizione del litio. Sono nate così le *lithium-ion battery* (LIB), dispositivi secondari che sfruttano il moto e l'intercalazione dei soli ioni Li<sup>+</sup> tra i due elettrodi. L'elettrolita è liquido ed è composto da una soluzione di un sale di litio in un solvente organico [7]. Durante la carica gli ioni litio migrano dal catodo verso l'anodo, comunemente a base carboniosa, e vi si intercalano; durante la scarica vengono estratti dall'elettrodo e compiono il percorso opposto fino ad intercalarsi nel catodo, un materiale a base Li, usualmente ossidi metallici. I due diversi meccanismi delle LB vs. LIB sono presentati in Figura 1.1.



**Figura 1.1**: a\_Il meccanismo di intercalazione e deposizione delle LB, con formazione di dendriti; b\_ Meccanismo delle LIB con anodo in grafite ad intercalazione. Adattata da [8].

Tutte le tipologie di batterie al litio in commercio (LB, LPB, LIB), rispetto alle meno recenti celle piombo-acido, hanno densità di potenza e di energia maggiore e cicli di vita prolungati. Non presentano l'effetto memoria e hanno una ridotta auto-scarica. Le Pb-S presentavano, inoltre, il rischio di inquinamento ambientale da rilascio di acido e lo svantaggio intrinseco della solfatazione delle piastre, un meccanismo degradante della capacità che consiste nella deposizione di cristalli bianchi di solfato di piombo sugli elettrodi durante i processi di carica e scarica. Per applicazioni stazionarie, le Pb-S risultano tuttavia ancora le più utilizzate, principalmente per via del basso costo. Le litio-ione sono i dispositivi comunemente presenti nei dispositivi che utilizziamo quotidianamente, nonché negli EV in commercio, e coprono un mercato che si attesta ad alcuni miliardi di unità ogni anno [9].

Le tecnologie illustrate non soddisfano ancora le richieste del mercato degli EV e non possono essere un risultato definitivo e ottimale della ricerca in questo campo. Il costo elevato e la densità di energia effettiva intorno a 100–250 Wh/kg [10] sono ancora insufficiente rispetto all'obiettivo di densità energetica pari a 500 Wh/kg, valore stimato per ottenere un'autonomia di percorrenza di circa 500 km per ricarica completa. Sono sotto studio diverse implementazioni delle LIB che, variando i materiali degli elettrodi e studiando opportunamente la composizione dell'elettrolita, possono incrementarne notevolmente le *performance*. Tra queste vi sono gli studi su anodi ad elevata capacità, ottenuti aggiungendo alla matrice carboniosa materiali in grado di intercalare un maggior numero di ioni litio; un'ampia trattazione di questa tecnologia verrà affrontato di seguito in quanto oggetto di studio dell'elaborato.

Vi sono, infine, nuove tecnologie in via di sviluppo sulla chimica del litio, che ne sfruttano la reattività elettrochimica: sono celle ricaricabili a conversione, in cui il litio, che costituisce interamente l'anodo, oltre ad essere trasportato nell'elettrolita reagisce e scambia elettroni con altre specie presenti al catodo. Tra queste rivestono una crescente importanze le celle Li-O<sub>2</sub> o *lithium air battery* (LAB), dispositivi in cui il catodo è ad ossigeno (aria) e il litio reagisce con questo elemento che diffonde attraverso un elettrodo poroso, e le Li-S, *lithium-sulfur battery* (LSB) in cui la reazione avviene con lo zolfo, presente al catodo e disciolto nell'elettrolita.

Si riporta nel seguente sotto-capitolo una discussione sulle maggiori tecnologie di interesse per il settore R&S e successivamente un loro confronto.

#### 1.2.1 Batterie litio-ione

Le celle Li-ione sono basate, come anticipato nella sezione precedente, sul meccanismo di intercalazione; gli elettrodi devono essere costituiti da materiali in cui gli ioni Li<sup>+</sup> possono inserirsi e de-inserirsi con facilità e senza provocare cambiamenti chimico-fisici alla struttura.

Il meccanismo di diffusione dei cationi nell'elettrolita da un polo all'altro della cella, detto anche *rocking-chair*, permette di assicurare la neutralizzazione interna della cella: mentre gli elettroni sono portatori di carica elettrica attraverso un circuito esterno costituito dai collettori di corrente e da un cavo conduttore, gli ioni Li<sup>+</sup> controbilanciano la carica interna spinti o richiamati dalla corrente, indotta o generata, durante la scarica e carica. La tensione generata tra i due poli della cella è proporzionale, come dall'equazione di Nernst, alla differenza di energia libera di Gibbs degli ioni litio nelle due strutture ospiti e alla concentrazione degli ioni litio. Il potenziale è massimo quando il litio è intercalato maggiormente all'anodo e decresce al procedere della scarica. Le celle commerciali hanno tipicamente una tensione nominale di 3.7 V. La fine della scarica avviene quando l'elettrodo negativo ha esaurito gli ioni litio o il catodo ha saturato la sua struttura oppure la quota parte di essa raggiungibile dagli ioni in transito nell'elettrolita; in questa fase la tensione di cella si attesta a circa 2.7 V [10].

Noti i potenziali degli elettrodi è possibile andare a identificare i materiali ottimali per i collettori di corrente in base alla loro resistività, economicità e stabilità elettrochimica nell'intervallo operativo di potenziale. Vengono adottati il rame per il collettore d'elettrodo negativo, materiale caratterizzato da un potenziale vs.  $Li^+/Li$  di 2.7 V, e l'alluminio per il collettore catodico, il quale, seppur presenti una minor conducibilità elettrica, ha un potenziale pari a 4.7 V vs.  $Li^+/Li$  che lo rende più stabile [9].

L'energia accumulata, data dalla moltiplicazione del potenziale per la capacità, dipende quindi dalla reazione elettrochimica di cella e dai materiali impiegati. Il materiale anodico più utilizzato nelle celle commerciali è il carbonio nella sua forma di grafite, materiale economico, relativamente sicuro e con un basso potenziale di inserzione (0.3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li) e quindi una elevata tensione di cella. Questa matrice carboniosa, costituita da piani paralleli di esaedri regolari, può intercalare fino a uno ione litio ogni sei atomi di C; la stechiometria che ne risulta è 1:6, rappresentato anche dalla dicitura LiC<sub>6</sub>. Come esposto successivamente, questa stechiometria è limitante rispetto ad altre soluzioni e determina una capacità specifica teorica della cella ridotta, che si aggira intorno a 387 Wh/kg [11].

L'elettrodo positivo è, invece, comunemente composto da ossidi metallici con formula generale LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Mn, Al, Fe, P e loro combinazioni), caratterizzati da una struttura lamellare stabile, in cui il litio è presente negli interstizi tra diversi piani cristallini. L'ossido metallico più comune a livello commerciale è l'ossido di cobalto, il LiCoO<sub>2</sub>, usato da Sony negli anni '90 per le prime LIB commerciali, [12] seguito da fosfato di ferro e litio (LiFePO<sub>4</sub>), manganese (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) o nickel (LiNiO<sub>2</sub>), in Figura 1.2.



**Figura 1.2**: Strutture cristalline e posizioni interstiziali occupate dagli ioni  $Li^+$  nell'ossido di cobalto (a), ossido di manganese (b) e in LiFePO<sub>4</sub> (c). Adattata da [13].

Queste strutture presentano però un limite intrinseco: affinché la stabilità della struttura sia preservata, gli atomi di litio che possono essere estratti sono al massimo la metà di quelli presenti.

La massima capacità teorica raggiunge così un valore di circa 140-150 mAh/g, mentre la densità energetica è di 250 Wh/L [14], considerando che anche la quantità di materiale anodico andrà ridimensionata di conseguenza per evitare di aggiungere peso alla cella con materiale non intercalante [6].

Le reazioni che avvengono durante la carica sono di seguito riportate. La reazione inversa costituisce il processo di scarica.

Semireazione catodica:

 $LiMO_2 \rightleftharpoons Li_{(1-x)}MO_2 + xLi^+ + xe^-$  (1.1)

Semireazione anodica:

 $C_6 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LixC6 \tag{1.2}$ 

Reazione completa:  $C_6 + LiMO2 \rightleftharpoons LixC6 + Li(1-x)MO2$ (1.3)



In Figura 1.3 viene riportata la struttura e il funzionamento di una tipica cella Li-ione.

**Figura 1.3**: Illustrazione schematica della struttura e del funzionamento di una tipica cella litio-ione. Figura adattata da [15].

Tra i materiali catodici delle LIB sono in via di sviluppo materiali in grado di lavorare ad elevati potenziali, metodo per aumentare la densità di energia. Queste condizioni favoriscono però reazioni parassite sia del materiale stesso che dell'elettrolita. Tra questi il LiCoO<sub>2</sub> riveste un ruolo di spicco poiché caratterizzato da un'efficienza coulombica (CE), ovvero il rapporto tra la capacità accumulata nel dispositivo alla carica e la capacità rilasciata alla scarica, tendente all'unità. Questo materiale però presenta dei rischi: il cobalto è infatti un elemento tossico per l'uomo e l'ambiente, oltre che essere scarsamente reperibile in quanto metallo raro.

La stabilità di questo tipo di celle è precaria e ogni qualvolta la cella superi la soglia di potenziale di 4.6 V vs.  $Li^+/Li$  viene liberato ossigeno gassoso a causa di reazioni di decomposizione, innescando altri processi pericolosi e violenti con l'elettrolita. La durata viene inoltre inibita dalla dissoluzione del cobalto nella soluzione elettrolitica [16].

Un materiale alternativo, che permette di superare questi problemi, già disponibile in dispositivi commerciali, è il  $Li_x(Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33})O_2$  o NMC. La presenza del nichel e del manganese nella struttura cristallina permette di combinare diverse tecnologie e ammortizzare gli svantaggi propri di ogni singolo materiale. Il nichel prende parte alla reazione redox a basso potenziale, evitando reazioni parassite del Co, presente così in minore quantità, ma tale da garantire una buona conducibilità elettronica all'elettrodo. Questa struttura stratificata è inoltre più stabile grazie al manganese e permette l'estrazione di una parte del litio presente nella struttura ben superiore del 50%, aumentando così la capacità specifica reale ottenibile dalla cella a 160 mAh/g, anziché 140 mAh/g tipici del catodo al solo cobalto [15].

Le celle sottoposte ad elevati potenziali vanno inoltre incontro alla degradazione dell'elettrolita, fenomeno che in questa tipologia di celle risulta essere limitante a causa dell'insorgere di problemi di sicurezza e stabilità del dispositivo, oltre che rispetto minarne le prestazioni in termini di capacità e densità di energia.

### 1.2.2 Batterie litio-zolfo

Le celle litio-zolfo sono generatori secondari a conversione composte da un anodo di litio metallico, una miscela di solventi organici con sale di litio disciolto come elettrolita, un separatore polimerico o in fibre di vetro e un catodo in zolfo e carbonio. Quest'ultimo, solitamente in percentuale in peso inferiore o uguale al 30%, è necessario per rendere l'elettrodo conduttivo, dal momento che lo zolfo non consentirebbe un sufficiente trasporto di elettroni, ed è unito al materiale attivo, insieme ad eventuali additivi, grazie ad un binder polimerico.

Lo zolfo è un elemento relativamente leggero (peso molecolare 32.064 g/mol), non è tossico per l'uomo, presenta un ridotto impatto ambientale ed è facilmente reperibile a basso costo. Grazie al suo potenziale vs. Li<sup>+</sup>/Li, al suo peso e alla possibilità di usare come anodo il litio metallico, questa tipologia di celle ha una capacità specifica teorica di a 1675 mAh/g e una densità di energia pari a 2600 Wh/Kg, che scende a 400-500 Wh/kg se si considera l'intero pacco batteria. Tali valori comportano considerevoli vantaggi se confrontati con i 200 Wh/kg raggiungibili dalle litio-ione. Questa tecnologia non ha ancora, tuttavia, raggiunto la produzione su grande scala poiché i problemi da risolvere non sono pochi, né da sottovalutare [10].

La *electrochemical stability window* (ESW) delle Li-S è più ampia, ma il valore massimo è inferiore (di circa 2.5 V contro i 4 V circa delle Li-ione) [17].

La formazione di dendriti all'anodo e la stabilità chimica ed elettrochimica dell'elettrolita sono alcuni degli svantaggi che si stanno cercando di risolvere; essendo basate sulla reazione del litio con lo zolfo queste celle devono essere *in primis* migliorate sul fronte della formazione di prodotti secondari, i polisolfuri, che porta ad un effetto degradante chiamato "*shuttle effect*".

Lo zolfo è presente nel catodo nella sua struttura allotropica di anello ottagonale, il quale durante la riduzione si apre e forma catene di atomi di zolfo in numero decrescente al procedere del processo, terminanti con due atomi di litio agli estremi. I prodotti intermedi  $Li_2S_x$  formati prima di ottenere la specie desiderata, il solfuro di litio  $Li_2S$  in cui lo zolfo è completamente ridotto, sono i polisolfuri e sono solubili nell'elettrolita.

Poiché la cinetica di reazione è piuttosto lenta, la formazione di queste molecole non è per nulla irrilevante all'interno della cella: queste molecole e i corrispettivi ioni  $S_x^{2^2}$ , diffondendo attraverso l'elettrolita, generano reazioni parassite con gli elettrodi. In prossimità dell'anodo vengono ridotti a Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>S, insolubili, e formano in parte uno strato protettivo dalle dendriti, ma scarsamente conduttivo, mentre in parte migrano nuovamente verso il catodo.

I polisolfuri nel diffondere verso il catodo possono re-ossidarsi, generando l'effetto *shuttle* e causando un fenomeno di auto-scarica, mentre le specie a catena corta si depositano sul catodo, isolandolo dal transito degli ioni e della corrente, fino a limitare la profondità di scarica anche del 50% [12]. Queste reazioni parassite portano così ad un consumo di reagenti e ad un deterioramento dei vari componenti, conferendo al sistema una bassa efficienza coulombica e una drastica diminuzione della capacità specifica disponibile nell'accumulatore di energia.

Di seguito sono riportate le reazioni caratteristiche di questo sistema durante il processo di scarica (mentre le reazioni inverse rappresentano la carica) e successivamente, in Fig. 1.4, una rappresentazione del funzionamento di una cella Li-S.

Semireazione catodica:

$S+2e^{-}\rightleftharpoons S_{2}^{-}$	(1.4)
Semireazione anodica:	
$2Li \rightleftharpoons 2Li^+ + 2e^-$	(1.5)
Reazione completa:	
$16Li+S_8 \rightleftharpoons 8Li_2S$	(1.6)



Figura 1.4: Rappresentazione schematica dell'effetto shuttle, figura adattata da [18].

Sono in via di sviluppo varie implementazioni di questa tecnologia, in particolare mirate a limitare l'effetto *shuttle*. Si cerca di diminuire la solubilizzazione dei polisolfuri nell'elettrolita con miscele ottimizzate, oppure di frenarne la migrazione prima che raggiungano il litio metallico con *interlayer* o separatori funzionalizzati. L'implementazione di materiali funzionali per il catodo, come carboni di porosità controllata o nuovi additivi per l'elettrolita, come i liquidi ionici, sono solo alcune delle strategie sotto analisi; sebbene molto promettenti, le Li-S sono ancora ad uno stadio di ricerca.

#### 1.2.3 Batterie litio-aria

Le celle litio-aria sono dispositivi secondari a conversione basate sulla reattività del litio con l'ossigeno.

L'anodo è in litio metallico, mentre il catodo è costituito da un materiale poroso da cui penetra nel dispositivo aria (quindi ossigeno) dall'ambiente esterno, similmente ad una *fuel cell*. Non dovendo contenere il peso di uno dei due reagenti principali, sono caratterizzate da elevata densità di energia teorica, pari a circa 11.400 Wh/kg, paragonabile quindi con i combustibili fossili usati nei motori a combustione interna (ICE). La densità di energia teorica si riduce a 3600 Wh/kg se si considera anche la massa dei prodotti prevalenti delle reazioni di carica e scarica [15]. Le batterie litio-aria si dividono in quattro categorie a seconda della natura dell'elettrolita impiegato: aprotico (non acquoso), acquoso, ibrido (miscela di aprotico e acquoso) e allo stato solido. Questa tecnologia è inoltre molto promettente grazie al suo elevato potenziale di cella, pari a 3.45 V nel caso di elettrolita acquoso, e a 4.17 V con uno organico [6].

La loro implementazione pratica ha ancora molti problemi da risolvere che si diversificano a seconda della tipologia considerata, tra la formazione di prodotti di riduzione irreversibili e un limitato trasporto di ossigeno. Di seguito le reazioni del sistema a base acquosa in fase di scarica:

Semireazione catodica:

$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	(1.7)

Semireazione anodica:

$$4Li \rightleftharpoons 4Li^+ + 4e^- \tag{1.8}$$

Reazione completa:

```
4Li+2H_2O+O_2 \rightleftharpoons 4LiOH \tag{1.9}
```

L'ossigeno, immesso nella cella attraverso il catodo poroso, è ridotto e grazie alla presenza dell'acqua forma la specie ione idrossido OH<sup>-</sup>, mentre il litio metallico è ossidato a Li<sup>+</sup>. Quest'ultimo migra al catodo, bilanciato dagli elettroni che viaggiano nel circuito esterno. Ne complesso viene formata la specie LiOH. Per favorire la riduzione dell'ossigeno, il catodo è additivato con elementi catalizzanti la reazione; l'anodo invece deve essere protetto dal contatto con l'acqua, vi è quindi interposto uno strato di LISICON, una membrana in vetro-ceramica capace di permettere il passaggio degli ioni Li<sup>+</sup>.

Questa tecnologia è anch'essa nello stato di R&S poiché il prodotto della reazione di scarica, il LiOH, ha un limite di solubilità nell'elettrolita piuttosto basso (5.25 M), per cui prima che la cella arrivi ad esplicare completamente la sua capacità ne avviene una precipitazione nella forma monoidrato sulle porosità del catodo, occludendolo e riducendo l'apporto di reagente al sistema. Sono in via di sviluppo alcune soluzioni, come l'aggiunta di sali di litio acetati [19] in soluzione per aumentare la solubilità dell'idrossido di litio. Un altro problema è la presenza CO<sub>2</sub> derivante dall'aria in ingresso: questa molecola reagisce facilmente con LiOH formando Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, che precipita nuovamente nella struttura porosa e causa la diminuzione della densità di energia della cella. Anche per questa problematica si stanno studiando delle soluzioni, ad esempio *layer* protettivo/selettivo verso O<sub>2</sub>.

Le celle litio-aria con elettrolita organico, invece, presentano una diversa reazione di riduzione dell'ossigeno al catodo, che forma lo ione perossido  $(O_2^-)$  e successivamente questo si combina con gli ioni Li<sup>+</sup> per dare come prodotto della reazione completa, riportata in Eq. 10, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Anche questo prodotto può creare fenomeni degradanti della struttura catodica [20].

$$2\mathrm{Li} + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{e}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{Li}_2\mathrm{O}_2 \tag{1.10}$$

Il superossido  $O_2^-$  può causare, a causa della sua natura fortemente riducente, la decomposizione dei solventi organici dell'elettrolita e formare carbonati destinati a precipitare sull'elettrodo positivo. È dunque necessario studiare un apposito elettrolita, a base di eteri come il tetraetilenglicoledimetiletere (TEGDME) anziché di carbonati, che sia stabile anche ad elevati potenziali e con un sale di litio ottimizzato per il sistema. I due dispositivi litio-aria presentati sono illustrati in Figura 1.5.





In entrambe le tipologie di celle Li- $O_2$  vi è, inoltre, il fenomeno della crescita dendritica dell'anodo di Li metallico, aggravata in questo caso dalla formazione di uno strato passivante dovuto alla presenza di ossigeno (*crossover* dell'ossigeno). Alcune soluzioni proposte sono l'aggiunta di una membrana che protegga e mantenga sotto controllo la morfologia dell'anodo, oppure la presenza di un elettrolita polimerico.

Nonostante i numerosi studi sul sistema delle celle  $\text{Li-O}_2$  e le sue notevoli potenzialità, questo tipo di batterie non è ancora maturo per la distribuzione su larga scala.

#### 1.3 Batterie a confronto

Tra le varie tipologie di celle di tipo secondario descritte precedentemente va ricordata la grande distinzione tra celle con anodo ad intercalazione e celle con litio metallico come unico componente dell'elettrodo negativo.

Le seconde hanno, infatti, una disponibilità di reagente molto più ampia rispetto alle strutture lamellari da cui il litio può subire un'estrazione limitata dalla sua stechiometria nella struttura cristallina dell'ossido che lo ospita. Questo fattore, anche se causa di problematiche ancora non del tutto risolte, permette alle celle Li-S e Li-O<sub>2</sub> di raggiungere un'energia specifica teorica di gran lunga maggiori. Il maggior contenuto di litio per unità di volume, inoltre, può portare ad un incremento dell'energia specifica fino al 35%.

Le litio-aria in particolare, come discusso in precedenza, potrebbero raggiungere una densità di energia specifica confrontabile con la benzina, diventando a tutti gli effetti una soluzione per il problema dell'autonomia e del peso del pacco batteria nei veicoli elettrici. Non vanno, tuttavia, trascurati i criteri di sicurezza che queste tecnologie devono rispettare per poter essere utilizzati a bordo delle vetture, che potrebbero richiedere componenti aggiuntivi e aumentare il peso inerte dell'intero motore.

Un metodo per visualizzare e confrontare diverse tipologie di dispositivi elettrochimici è il diagramma di Ragone, dal nome del padre di questo metodo di rappresentazione, il metallurgista David V. Ragone. Questo grafico, in Figura 1.6, trasmette in maniera efficace un'idea dei diversi ordini di grandezza dell'energia specifica (sulle ordinate) e della potenza specifica (in ascissa) ottenibili dai diversi dispositivi. Entrambi gli assi sono logaritmici, il che permette di comparare dispositivi anche molto differenti tra loro, tra cui ad esempio anche i super-capacitori.



Figura 1.6: Diagramma di Ragone, adattata da [21].

È utile confrontare diversi materiali anodici e catodici tra loro e valutare, per ogni applicazione, quale materiale scegliere in base alla proprietà che risulta più importante massimizzare. In Figura 1.7 e 1.8 sulle ascisse vi è la capacità specifica (Ah/Kg), mentre sulle ordinate è rappresentato il potenziale vs. Li<sup>+</sup>/Li. Al fine di incrementare l'energia specifica, essendo questa direttamente proporzionale ad entrambi i fattori, basterà quindi aumentare una delle due proprietà della cella.



**Figura 1.7:** Materiali catodici a confronto. Gli acronimi corrispondono a: LCO per ossido di litio cobalto, LMO ossido di litio manganese, NMC ossido di nichel cobalto manganese, NCA ossido di nichel cobalto alluminio, LCP litio cobalto fosfato, LFP fosfato di litio ferro LFSF fluorosolfato di litio e ferro, LTS per litio titanio sulfide. Adattata da [13].



Figura 1.8: Materiali anodici a confronto. LTO: ossido di litio titanio. Adattata da [13].

In Figura 1.9 sono messe a confronto diverse tipologie di batterie Li-ione ottenute da possibili combinazioni dei materiali anodici e catodici presentati; è possibile in questa immagine visualizzare la differenza di potenziale che si instaura tra diverse coppie di elettrodi.



Figura 1.9: Materiali per elettrodi di batterie ricaricabili agli ioni di litio a confronto. Adattata da [8].

Come si evince dall'immagine, le celle che supportano l'anodo in litio metallico sono quelle con una capacità maggiore; in questo contesto sono stati inseriti gli anodi a intercalazione formati da una matrice carboniosa, ma contenenti silicio come materiale attivo (in viola chiaro in Fig. 1.5). Quest'ultima, grazie ad una stechiometria più favorevole, può accogliere una quantità di litio di gran lunga superiore alla grafite, come verrà discusso nella trattazione dell'elaborato.

Le batterie litio-ione ottengono un'energia specifica considerevole grazie alla peculiarità di poter supportare un potenziale elevato. Questo avviene grazie alla stabilità degli elettrodi e dell'elettrolita che, sia sull'interfaccia solido-liquido che sugli elementi disciolti in miscela, mantengono le loro proprietà senza degenerare in reazioni parassite.

Come si evince dalle considerazioni svolte durante questa sezione sull'importanza della stabilità dell'elettrolita, è appropriato discutere delle caratteristiche imprescindibili che deve rispettare questo componente delle celle elettrochimiche.

# 1.4 L'elettrolita

L'elettrolita, l'argomento principale su cui si focalizza il lavoro svolto in questa tesi, è il terzo componente fondamentale di una cella insieme ai due elettrodi. La sua composizione è determinante su fattori quali la finestra di potenziale applicabile al sistema, la capacità effettiva di una cella, la densità di corrente e la sicurezza. Essendo solitamente una miscela di solventi organici, è intrinsecamente instabile e facilmente infiammabile. Spesso è tossico e il suo impatto sull'ambiente non è irrilevante. Il compito dell'elettrolita è di permettere il passaggio degli ioni da un elettrodo all'altro per garantire il bilanciamento di carica nelle celle a intercalazione, oltre che fare da mezzo di reazione per le redox che avvengono nelle celle a conversione.

L'elettrolita deve quindi garantire:

- Buona conducibilità ionica;
- Buona bagnabilità degli elettrodi (soprattutto per le strutture porose, in cui è importante che il liquido penetri per trasportare gli ioni in tutto il materiale, rendendolo così attivo);
- Ecocompatibilità;
- Ridotta pericolosità;
- Disponibilità e costo contenuto per essere adeguato ad una distribuzione su larga scala.

Inoltre, per sostenere una alta capacità e un alto potenziale, deve evitare di decomporsi e/o reagire. Deve perciò essere caratterizzato da:

- Stabilità chimica con le altre specie presenti (rimanendo inerte), ampia finestra di stabilità elettrochimica sotto un ampio *range* di potenziale, il più possibile elevato;
- Stabilità termica per un ampio *range* di valori che possono essere raggiunti in servizio, anche in condizioni estreme. È preferibile che rimanga allo stato liquido, sono da prediligere solventi con una elevata temperatura di ebollizione e una bassa tensione di vapore.

Nelle batterie in commercio, così come in quelle in via di sviluppo, non tutti questi criteri riescono ad essere ottimizzati; più comunemente, infatti, le soluzioni elettrolitiche sono composte da uno o più solventi aprotici appartenenti alle famiglie dei carbonati, esteri ed eteri.

Esempi di comuni solventi presenti nei dispositivi in commercio sono carbonato di etilene (EC), carbonato di propilene (PC) o dimetilcarbonato (DMC).

In esso è essenziale la presenza di un sale di litio, che dissociato nei suoi ioni libera ulteriori ioni Li+. Solitamente la scelta verte su esafluorofosfato di litio (LiPF<sub>6</sub>) o tetrafluoborato di litio (LiBF<sub>4</sub>). Questi possono influenzare significativamente la reattività dei componenti e dei prodotti nella cella, e quindi la stabilità chimica ed elettrochimica della cella. Nelle celle più innovative vengono testati sali quali il litio bi(trifluorometansulfonil)immide (LiTFSI), e il trifluorometansolfonato di litio (LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) [20].

Alla miscela elettrolitica così ottenuta vengono solitamente aggiunti additivi, sostanze presenti in una piccola percentuale in peso, come ad esempio i carbonati. Questa aggiunta serve principalmente a favorire la formazione di uno strato all'interfaccia elettrolita-elettrodo, il SEI, in maniera controllata e ottimizzata. Tale strato si forma inevitabilmente fin dai primi cicli sulle superfici, parti più reattive della cella, può sembrare un elemento degradante del sistema. Se gestito in modo adeguato, tuttavia, può rappresentare un elemento protettivo. Evita infatti che l'elettrolita continui a reagire con le superfici esposte degli elettrodi, formando uno strato passivante. All'anodo di Li metallico può, inoltre, inibire la formazione delle dendriti, contrastando nel complesso la perdita irreversibile di materiale attivo da entrambi gli elettrodi [22]. È dunque auspicabile ottenere un SEI uniforme e non troppo spesso, tale da non porre resistenza al passaggio degli ioni Li<sup>+</sup> tra liquido ed elettrodo, ma da essere isolante elettronicamente per terminare le reazioni interfacciali. Per impedire la continua degradazione dell'anodo è stato studiato che qualche decina di Å di spessore sono sufficienti se i composti non sono conduttivi: impedendo il passaggio di elettroni dall'elettrodo all'elettrolita solido la sua formazione non può più procedere [15].

La composizione del SEI è strettamente correlata alle specie presenti nella soluzione elettrolitica, ma anche alla composizione dell'elettrodo; va tenuta in considerazione anche la presenza di impurezze o materiali in tracce. In generale, le reazioni all'interfaccia dell'elettrodo negativo, in condizioni fortemente riducenti, portano alla formazione di sali inorganici insolubili che si depositano sulle superfici generando questo strato. Non sempre questi composti sono irreversibili e, durante scarica e carica, il SEI può variare sensibilmente il suo spessore e la sua composizione. Se le variazioni di corrente sono molto veloci, le sostanze che compongono il SEI avranno meno tempo per formare uno strato uniforme ed omogeneo: il SEI risultante sarà quindi poco stabile e non adatto a preservare le proprietà del sistema. Potrebbe diventare così un elemento negativo volto a ridurre le prestazioni dell'intera cella. Oltre che nelle ciclazioni, questi composti andranno a determinare la stabilità e la durata della batteria anche nella fase di stoccaggio; è importante quindi favorire la formazione di composti stabili e in genere inorganici.

#### 1.5 Anodi ad elevata capacità

Una possibilità molto promettente per ottenere batterie ad elevata capacità, tali da soddisfare i requisiti richiesti dal mercato degli EV, è quella di usare materiali funzionalizzati all'anodo. Strutture carboniose porose, in grado di ospitare metalli o semimetalli in grado di accogliere nella loro struttura un maggior numero di ioni Li grazie a meccanismi di inserzione anziché intercalazione, risolverebbero infatti sia il problema delle dendriti, sia la disponibilità limitata di litio all'interno della cella. Lo svantaggio principale che ad oggi presentano questo tipo di elettrodi è l'elevata espansione in volume, maggiore del 300%, delle strutture che ospitano il litio con una stechiometria a favore di quest'ultimo. Questa espansione può danneggiare irreversibilmente il sistema e portarlo ad una rapida degradazione [23, 24].

Viene di seguito presentata un breve resoconto dei materiali utilizzati nell'ambito degli anodi ad elevata capacità. Successivamente viene fatto un focus sugli anodi al silicio, centrali per la trattazione dell'elaborato.

Attualmente i materiali anodici più utilizzati, presenti anche in molte batterie in commercio, sono quelli su base carboniosa solitamente in grafite a grani grossi o piccoli (detti anche *hard carbons*).

La grafite permette di ottenere una elevata conducibilità elettrica e presenta un basso potenziale di intercalazione; è inoltre inerte, ha un basso impatto ed è disponibile a basso costo. Gli *hard carbons* permettono di raggiungere capacità specifiche leggermente superiori grazie alla loro conformazione disordinata, che crea microporosità in cui può avvenire una maggior intercalazione di litio; l'aumento di superficie, d'altra parte, causa una crescita repentina del SEI e un aumento di volume dell'intero sistema a parità di capacità.

Un primo materiale anodico posto sotto studio è il diossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), utilizzato per celle ad alta densità di potenza. Questo materiale è caratterizzato da una maggiore stabilità termica ed è in grado di lavorare con buone prestazioni anche ad elevate correnti di carica e scarica (C-*rate*) senza provocare eccessivi stress sulle sue componenti; l'aumento di volume è molto ridotto. Presenta però capacità teorica bassa, gravimetrica pari a 175 mAh/g e volumetrica di 600 mAh/cm<sup>3</sup>; il suo potenziale di equilibrio vs. Li<sup>+</sup>/Li si attesta a 1.55 V e la sua conducibilità elettrica è inferiore alla grafite [13].

Un'altra tipologia di anodi ad inserzione in via di sperimentazione è quella contenente diossido di stagno, SnO<sub>2</sub>. Lo stagno presenta un'elevata capacità teorica (782 mAh/g) e un ridotto impatto ambientale. Anche questo materiale presenta, però, una variazione di volume fin dai primi cicli e fenomeni di agglomerazione che ne riducono in breve tempo le prestazioni. Un tentativo di ottimizzazione riguarda anche l'impiego di materiali compositi con la presenza combinata di SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, disperso su una matrice di materiale carbonioso poroso [25]. Anche questa tecnologia non ha ancora superato i problemi critici che la separano da uno sviluppo su larga scala. Di seguito, in Tabella 1.1, è riportato un riassunto dei materiali anodici e le loro principali caratteristiche a confronto.

Materiale	Li	С	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Sn	Si
Densità [g/cm <sup>2</sup> ]	0,53	2,25	3,5	7,3	2,3
Fase litiata	Li	LiC <sub>6</sub>	Li7Ti5O12	$Li_{22}Sn_5$	Li <sub>15</sub> Si <sub>4</sub>
Capacità specifica teorica [mAh/g]	3862	372	175	994	3600
Variazione di volume (%)	100	12	1	260	300
Potenziale vs. Li/Li+ [V]	0	0,05	1,6	0,6	0,4

Tabella 1.1 Materiali anodici e loro principali proprietà. Adattata da Report ENEA RdS/2013/238.

Come si può evincere da Tabella 1.1, il silicio è il materiale che presenta una capacità specifica teorica maggiore. In tabella è riportato il valore raggiungibile dal silicio a temperatura ambiente, pari a 3600 mAh/g, mentre ad elevate temperature è possibile raggiungere un valore superiore, pari a 4200 mAh/g. Questo materiale presenta però anche la maggior espansione di volume, principale sfida da risolvere per lo sviluppo di tali sistemi innovative e promettenti.

### 1.6 Il silicio come componente ad elevata capacità dell'anodo: vantaggi e sfide

Gli anodi a matrice carboniosa contenente silicio sono caratterizzati da una capacità specifica teorica di un ordine di grandezza superiore a quella degli anodi realizzati in grafite, intorno a 360-370 mAh/g. Anche la capacità volumica è notevole e supera anche la capacità volumica del solo litio [6].

Il silicio, XIV elemento della tavola periodica, peso atomico 28, è ampiamente disponibile sul pianeta (è il secondo elemento più presente nella crosta terrestre [26], ed è il materiale con maggior disponibilità tra quelli sotto analisi quali possibili materiali anodici, come mostrato in Figura 1.10. Presenta inoltre ridotto impatto ambientale e basso rischio per la salute umana; si qualifica, infine, per il suo costo ridotto e la sua capacità di carica, la maggiore ottenibile, come ottimo candidato per poter ospitare gli ioni Li<sup>+</sup> ridotti all'interno della sua struttura.



H 1.52E-3		Va	lues		Elem	ient		Colors	S								He
Li 1.80E-5 30	Be 2.00E-6	Fra	ction of E	Earth's C	rust	Si		Type B Conversion Anodes				B C 9.00E-6 1.80E- 0.2-1.	C 1.80E-4 0.2-1.5	N 4 1.90E-5	0 4.55E-1	F 5.44E-4	Ne
Na 2.27E-2	Mg 2.76E-2 1-1.5	US	ear Price D lb <sup>-1</sup> )	Range		2.72E- 0.7-1.2	1	Met Elec	nmonly us als for Int ctrodes	ed Transi ercalation	ition	Al 8.00E-2 0.5-1.5	Si 2.72E-1 0.5-2	<b>P</b> 1.12E-3	S 3.40E-4 .001-0.3	CI 1.26E-4	Ar
K 1.84E-2	Ca 4.66E-2	Sc 2.50E-5	Ti 6.32E-3 5-15	V 1.36E-4 10-20	Cr 1.22E-4 3-7	Mn 1.06E-3 1-2	Fe 6.2E-2 0.1-0.25	Co 2.90E-5 10-25	Ni 9.90E-5 5-15	Cu 6.80E-5 1-5	Zn 7.60E-5 0.5-1.5	Ga 1.90E-5 100-500	Ge 1.50E-6 1k-2k	As 1.80E-6 0.5-1		Br 2.5E-6	Kr
<b>Rb</b> 7.88E-5	Sr 3.84E-4	<b>Y</b> 3.10E-5	Zr 1.62E-4	Nb 2.00E-5 15-25	Mo 1.20E-6 10-20	Тс	Ru 1.0E-10 1.2k-6k	Rh 1.0E-10	Pd 1.5E-8	Ag 8.00E-8 1k-3.5k	Cd 1.60E-7 0.5-2.5	In 2.40E-7 200-400	Sn 2.10E-6 5-15	Sb 2.00E-7 1-10	Te 1.00E-9 50-200	 4.60E-7	Xe
Cs 6.60E-5	Ba 3.90E-4	Lu	Hf 2.80E-6	Ta 1.70E-6	W 1.20E-6 10-25	Re 7.0E-10	Os 5.00E-9	lr 1.00E-9	Pt 1.00E-8	Au 4.00E-9 10k-30k	Hg 8.00E-8	<b>TI</b> 7.00E-7	Pb 1.30E-5 0.5-1.5	Bi 8.00E-9 5-15	Po	At	Rn

(b) Charge Capacity

н		Val	ues		Elem	nent		Colors	S	arolon And	des						He					
Li 3861 2062	Ве	Gra (m.	Gravimetric Capacity (mAh g <sup>-1</sup> )						Gravimetric Capacity (mAh g·1)		Gravimetric Capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) Si Type B Conversion Cathodes		Si 725-1						B C N O	0	F	Ne
Na	Mg 195 322	(m.	umetric Ah cm <sup>-3</sup> )	Capacit	y >	2.72E-1 0.7-1.2		Met Elec	nmonly us als for int ctrodes	ed Transi ercalation	tion	AI 993 1383	Si 3579 2190	P 2596 2266	<b>S</b> 1675 1935	CI	Ar					
к	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 410 1511	Ga 769 1911	Ge 1384 2180	As 1073 2057	Se 678 1630	Br 335 1069	Kr					
Rb	Sr	Y	7r	NIL													A REAL PROPERTY AND A REAL					
			-1	ND	Мо	Тс	Ru	Rh	Pd	Ag 248 1368	Cd 238 1159	In 1012 1980	Sn 960 1991	Sb 660 1889	Te 420 1280	 211 816	Xe					

**Figura 1.10**: a) Costo e disponibilità dei vari elementi come frazione della crosta terrestre, valori inferiori o intorno a  $E^{-5}$  indicano elementi a rischio esaurimento; b) capacità degli elementi anodici, capaci di ospitare litio. Adattata da [13].

Non essendo conduttivo, necessita di una matrice carboniosa in cui alloggiare, che garantisca un'elevata conducibilità tra il collettore di corrente e gli elettroni donati e poi ceduti dagli ioni Li<sup>+</sup> durante l'inserzione nel silicio. Questo materiale composito deve raggiungere un'intima miscelazione, in modo da garantire una resistenza meccanica sufficiente e donare stabilità alla morfologia dell'elettrodo per un elevato numero di cicli.

Durante i cicli di carica e scarica è fondamentale evitare che né il silicio, né la matrice porosa si fratturino e perdano coesione dal collettore di corrente. La matrice deve essere porosa per permettere un facile raggiungimento da parte degli ioni Li<sup>+</sup> di tutto il silicio presente. Il materiale attivo non deve rimanere segregato e inerte nella matrice, andando a gravare sul peso totale senza nessun vantaggio. Un'elevata area superficiale, d'altra parte, può causare un eccessivo consumo dell'elettrolita in reazioni interfacciali che portano alla formazione del SEI. Questi parametri devono quindi essere opportunamente studiati per ottenere un corretto funzionamento dell'elettrodo per un elevato numero di cicli.

Il principale vantaggio del silicio, ovvero la sua elevata capacità, deriva dalla quantità di litio che esso può ospitare all'interno della sua struttura cristallina. Questa è molto maggiore rispetto agli anodi solo carboniosi: il materiale attivo può arrivare ad una stechiometria pari a Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>, in cui il rapporto tra gli atomi è quindi di 15 atomi di Li ogni 4 atomi di Si. Ad elevate temperature è possibile ottenere anche la struttura Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>, ma a causa delle condizioni in cui questo cambio di fase si verifica, questa struttura non è considerabile per applicazioni in dispositivi o EV [24].

Il meccanismo con cui il  $Li^+$  si inserisce negli interstizi liberi dei tetraedri del silicio cristallino differisce molto dal meccanismo di intercalazione del  $Li^+$  nella grafite; in quest'ultimo processo, gli ioni  $Li^+$  si dispongono al centro degli anelli della grafite, i cui atomi hanno a disposizione tre orbitali ibridi sp<sup>2</sup> impegnati a formare la struttura planare e un orbitale p con un elettrone delocalizzato, che costituisce una nube elettronica perpendicolare ai piani. In ogni anello può alloggiare al massimo un solo ione litio, conferendo alla struttura una stechiometria pari a  $LiC_6$ , con un rapporto sfavorevole per il litio rispetto al carbone, la cui percentuale in peso rimane prevalente. Non tutti gli anelli aromatici che compongono la grafite, inoltre, ospiteranno uno ione litio, i cationi carichi subiranno forze di repulsione reciproca.

Nella struttura cristallina del silicio vi sono, invece, diverse posizioni interstiziali tra gli atomi di Si in cui il litio può inserirsi durante la fase di carica, fase di litiazione dell'elettrodo. Il silicio può così ospitare un numero di ioni litio maggiore, tale anche da modificare la struttura cristallina stessa del semimetallo e portare a transizioni di fase di secondo ordine. Se la litiazione procede a potenziali molto bassi, il silicio cambia stato fino alla sua fase amorfa. Questa trasformazione permette di ottenere un rapporto favorevole per il litio; tuttavia, non è sempre reversibile, va quindi studiata e ottimizzata.

Nella seguente Figura 1.11, i due meccanismi sono messi a confronto.



**Figura 1.11**: Intercalazione di ioni litio tra i piani della grafite (sinistra). Intercalazione degli ioni Li+ nella struttura cristallina del silicio; da sinistra a destra aumenta il numero di ioni presenti nella struttura, il materiale subisce una transizione di fase fino a diventare amorfo, con un rapporto Li/Si di 3.75 (destra). Adattata da [13, 27].

Il processo è diverso, così come le sue conseguenze: diversamente dalle celle ad intercalazione, la cui struttura non viene teoricamente modificata durante il procedere dei cicli, gli anodi al silicio subiscono un notevole incremento di volume poiché le particelle di silicio durante l'inserzione di litio cambiano la loro fase cristallina.

Il cambio di fase della struttura del silicio è dunque un parametro importante da tenere sotto controllo per poter garantire il corretto funzionamento delle celle: se, infatti, la variazione di volume avviene troppo velocemente, l'anodo può andare incontro ad una rapida degradazione poiché l'espansione che ne deriva è così accentuata, pari al 300% circa del volume iniziale. Il materiale che subisce questa variazione tende a fratturarsi: la sua rigidezza non gli permette di adattarsi al rapido cambiamento e la struttura perde la sua continuità. Avviene così un progressivo sfaldamento e polverizzazione del materiale attivo. Il silicio, come il litio inseritovi, può disperdersi nell'elettrolita, dove rimarrà inerte costituendo un ostacolo fisico al moto degli ioni litio durante la carica e scarica della cella. Il materiale attivo disperso può creare ulteriori problemi nella cella, quali la formazione di agglomerati in superficie, diminuendo la superficie esposta e la quantità di materiale attivo accessibile dall'elettrolita. Questi processi generano irreversibilità e soprattutto causano la perdita di materiale attivo disponibile nel sistema, fino ad una drastica diminuzione delle performance del dispositivo. La percentuale in peso di materiale attivo nella batteria deve rimanere la maggiore possibile poiché è fondamentale che essa prenda parte alle redox di cella e contribuisca all'accumulo di energia, mentre se il materiale ad elevata capacità rimanesse inerte, tale componente andrebbe a gravare sulla capacità specifica, costituendo uno svantaggio soprattutto per applicazioni come i dispositivi mobili e gli EV [26, 28].

Le potenzialità di questo materiale rimangono, nonostante le problematiche da superare, molto promettenti per lo sviluppo di dispositivi ad elevata capacità specifica. Durante il lungo processo di litiazione, il silicio è infatti in grado di accumulare una capacità nettamente superiore a tutti gli altri materiali proposti. Il confronto tra i profili della variazione di differenza di potenziale di dispositivi contenenti i diversi materiali anodici durante la prima scarica/litiazione a bassa corrente, in Figura 1.12, evidenzia come questo materiale si collochi in una posizione unica rispetto gli altri.



**Figura 1.12**: Plateau del potenziale di materiali anodici. Il silicio raggiunge una capacità/g teorica pari a 3600 mAh/g, dieci volte quella dalla grafite. Adattata da [13].

L'aumento di volume può causare un effetto domino che può essere così riassunto:

- formazione di fase amorfe irreversibili;
- *cracking* del materiale attivo;
- polverizzazione e delaminazione delle strutture di silicio;
- perdita di contatto del silicio dalla matrice conduttiva;
- delaminazione dal collettore di corrente;
- dispersione nell'elettrolita di materiale al silicio;
- formazioni di agglomerati;
- irregolarità nella morfologia superficiale;
- aumento di area esposta a reazioni con l'elettrolita;
- rottura ed instabilità del SEI precedentemente formato;
- progressione di reazioni parassite interfacciali, crescita incontrollata ed eccessiva del SEI;
- aumento dell'impedenza del sistema e conseguente diminuzione della capacità;
- depauperamento dei sali disciolti nell'elettrolita, coinvolti in reazioni di formazione del SEI;
- occlusione di canali da parte di segregazione di materiale disperso;
- elevata resistenza al passaggio dell'elettrolita e degli ioni Li<sup>+</sup> attraverso il SEI;

Tutti questi fenomeni, anche compresenti, portano alla

- → perdita di materiale attivo;
- → rapida diminuzione della capacità specifica della cella.

Per visualizzare la variazione di volume e la deformazione di nanoparticelle di silicio durante la litiazione sono riportate analisi SEM *in situ* in Figura 1.6, svolte su campioni di nanotubi di silicio durante la litiazione da [24]. Come si evince dalle immagini, vi è forte anisotropia nella variazione di volume (dalla prima riga alla seconda) lungo i diversi piani cristallini (le diverse colonne) del silicio, l'inserzione del litio lungo il piano <111> porta ad una variazione più uniforme della struttura.



**Figura 1.6** a) (prima riga) Analisi SEM di nanotubi di silicio sezionati lungo diversi piani cristallini. b) (seconda riga) Analisi SEM dei nanotubi di silicio sottoposti a litiazione. Immagine adattata da [24].

Oltre alla variazione di volume vi sono altri fenomeni irreversibili che portano al progressivo deterioramento della cella. Tra questi va segnalata la parziale irreversibilità dell'inserzione degli ioni Li<sup>+</sup>: ad ogni ciclo il numero di ioni Li estratti dall'elettrodo in silicio non eguaglia il numero di ioni inseriti all'interno del materiale composito. Una parte degli ioni rimane quindi intrappolata nella struttura del silicio e la causa principale di questo fenomeno è la cinetica di rilascio troppo lenta, oltre che le proprietà chimico-fisiche del materiale elettrodico stesso. La capacità non torna quindi ai valori dei primi cicli poiché il sistema viene depauperato da ioni litio disciolti nell'elettrolita; anche la quantità di silicio esposto e disponibile al processo di intercalazione diminuisce.

Vi sono, inoltre, reazioni parassite con gli altri elementi del materiale composito, anche quelli presenti in quantità minime, le impurezze, che possono facilmente reagire con gli ioni  $Li^+$ . Va controllata ed evitata la presenza di specie elettrochimicamente instabili e con un'energia di attivazione della reazione parallela tale da essere superata dalla differenza di potenziale, variabile durante i cicli di carica e scarica, a cui è sottoposta la cella. Un esempio significativo è la reazione del Li con l'ossigeno adsorbito dal materiale composito: difficilmente l'elettrodo può essere mantenuto in atmosfera protetta durante tutto il processo di sintesi dell'elettrodo e montaggio della cella; un tentativo di conduzione dell'intero procedimento in atmosfera controllata eleverebbe ulteriormente i costi di produzione. L'ossigeno presente forma con il litio i prodotti secondari sulla superficie anodica in modo irreversibile, come Li<sub>2</sub>O, insolubile nell'elettrolita. Questi possono inoltre reagire con il SEI formando composti irreversibili, tali che potrebbero modificare il SEI da strato passivante e barriera contenitiva a elemento difficilmente permeabile da Li<sup>+</sup>, destabilizzante e dannoso per il sistema [24].

Le varie problematiche elencate sono oggetto di studio di numerosi gruppi di ricerca. Notevoli sviluppi sia sulla struttura del silicio che sulla matrice conduttiva in cui è inglobato conducono questo materiale ad essere sempre più vicino allo sviluppo di un dispositivo ottimizzato e riproducibile. Le recenti innovazioni ottenute in tale campo sono riportate al seguente capitolo.

# CAPITOLO 2. Componenti della cella Li-Si.

Per valutare e confrontare le prestazioni dei due elettroliti esaminati, l'elettrolita commerciale e l'innovativa miscela proposta, con il materiale anodico al silicio, si è scelto di accoppiare l'elettrodo sintetizzato al Si con litio metallico come secondo elettrodo. Questa scelta deriva dalla necessità di eliminare problemi e disuniformità legati alla disponibilità di litio proveniente dal catodo ad intercalazione. Il materiale al silicio, infatti, pur essendo un materiale anodico, necessita di una pre-litiazione che lo arricchisca di litio, in modo tale da poter rilasciare ioni Li<sup>+</sup> nei successivi cicli anche in celle in cui viene accoppiato con catodi di diverso materiale (e privi di litio), sia esso ad intercalazione o a conversione. Sarebbe più corretto quindi chiamare questi sistemi semi-celle, ma per brevità vi si riferirà con il termine di celle. In un'ottica della commercializzazione di questo prodotto, invece, l'anodo andrebbe estratto dalla semi-cella con il litio e rimontato in un'altra cella in cui è presente un catodo. Nella semi-cella considerata non ci si riferirà all'elettrodo al silicio come anodo, ma più propriamente come catodo poiché esso subirà la litiazione durante la scarica, mentre gli ioni Li<sup>+</sup> verranno estratti dal litio metallico, che sarà appunto l'anodo del sistema.

Di seguito sono illustrati i vari componenti di queste celle; per ognuno vengono messe in luce le caratteristiche chiave e i vari parametri da modulare in quanto rilevanti per ottenere una capacità elevata e stabile.

#### 2.1 Materiale ad elevatata capacità: il silicio e la sua litiazione.

Il materiale anodico al silicio per costituire un elettrodo che riesca ad accumulare effettivamente un'elevata capacità per un adeguato numero di cicli, deve contrastare i due principali svantaggi tipici del silicio, presentati al paragrafo 1.4: l'elevato incremento di volume e la non conducibilità del materiale. Per comprendere meglio la causa e gli effetti dell'espansione volumetrica del silicio durante la litiazione, viene in seguito approfondito questo fenomeno.

La litiazione a temperature ambiente di una cella litio/materiale anodico al silicio, consiste sia in un processo elettrochimico, in cui lo ione litio si riduce a litio metallico, sia in una transizione di fase del silicio cristallino. All'avanzare del processo, infatti, oltre alla riduzione della differenza di potenziale della cella a circuito aperto (OCV), si ha una variazione della struttura cristallina del silicio che accoglie al suo interno un numero crescente di atomi di litio. Inizialmente la specie ospite si sistema nei vuoti interstiziali della struttura cristallina del silicio, ma all'aumentare e al penetrare degli ioni nel silicio la struttura cristallina di partenza muta, i legami Si-Si vengono indeboliti e si aprono, lasciando sempre più spazio agli atomi di litio. Si forma così una lega silicio-litio, che a seconda del rapporto stechiometrico tra i due elementi sarà una composizione metastabile o all'equilibrio. Nel transito tra fasi diverse di questa lega si può intercorrere nella formazione di una fase amorfa della struttura. Il meccanismo di formazione di questa lega elettrochimica è stato definito ESA (*electrochemically-driven solid-state amorphization*) da [26].

A temperature ambiente, in un *range* di potenziale che varia tra 2 V e 0.01 V, il silicio varia la sua struttura attraversando diverse transizioni di fase, in Figura 2.1, fino a giungere alla fase metastabile  $Li_{15}Si_{4}$ .



**Figura 2.1**: Diagramma di fase Li-Si all'equilibrio (sinistra). Adattato da [29]. Diagramma dell'energia libera di Gibbs per le fasi cristalline e amorfe presenti durante la litiazione del silicio; la croce indica la coesistenza delle due fasi cristallina e amorfa. Adattata da [26].

Attraverso lo studio della curva del potenziale in riferimento alla capacità accumulata, in Figura 2.2, è possibile interpretare i diversi fenomeni che avvengono nella cella.



**Figura 2.2**: Potenziale di cella vs. capacità accumulata alla prima litiazione. Linea continua: misura sperimentale; linea tratteggiata: potenziale di equilibrio misurato interrompendo il tempo a intervalli di capacità raggiunta di 200 mAh/g e mantenendo in riposo per 4 h: la fase di rilassamento porta il potenziale a risalire fino al valore di equilibrio di 0.18 V (mostrato nell'ingrandimento in alto). Adattata da [26].

La linea continua in figura mostra un profilo a *plateau* del voltaggio del silicio litiato vs. Li<sup>+</sup>/Li a 0.1 V, potenziale di equilibrio in cui si hanno due fasi distinte del materiale: la parte del *bulk* del materiale è ancora costituita da un *core* di silicio cristallino, mentre esternamente si ha una lega di litio e silicio con stechiometria Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>.

Appena la cristallizzazione della fase intermetallica è soppressa dall'arrivo di nuovi ioni Li<sup>+</sup> che indeboliscono i legami Si-Si, avviene la ESA a temperatura ambiente. Prima di arrivare al rapporto Li/Si pari a 3.75 (Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>), quindi, il materiale attraversa una fase amorfa, caratterizzata da un rapporto medio Li/Si maggiore della fase stabile. [26]

L'amorfizzazione avviene poiché la fase vetrosa è termodinamicamente favorita rispetto ai reagenti, mentre la fase più stabile, quella cristallina che si ottiene all'equilibrio, è impossibilitata a nucleare, ed è quindi cineticamente sfavorita. La barriera alla nucleazione deriva dalle notevoli differenze tra Li e Si: sia la dimensione tra i due atomi in miscela, sia tra le diffusività dei due atomi, vi è elevata differenza. L'elevata concentrazione dell'elemento aggiunto alla miscela, il litio, sfavorisce ulteriormente il processo, che risulta instabile e avviene solo a tempi e temperature elevati. Questo fenomeno è simile a quello precedentemente riscontrato per film sottili, il *solid-state amorphization* (SSA). Nella cella elettrochimica l'amorfizzazione è, inoltre, indotta dall'imposizione di corrente (o voltaggio) al sistema. Viene studiata l'energia libera di Gibbs da [26] attraverso l'equazione di Nernst (3.1):

$$\Delta G^{\circ}_{\text{LiSi0.47}} = -nFV \tag{2.1}$$

in cui V è il potenziale di equilibrio della lega vs.  $Li^+/Li$ , ottenibile sperimentalmente, F è la costante di Faraday e n è il numero di elettroni trasportati per ogni ione  $Li^+$ , eguale a 1.

L'equazione restituisce un risultato che concorda con quello sperimentale in Figura xxx, e con il meccanismo precedentemente spiegato. La fase di equilibrio, con un'energia libera inferiore, è quella cristallina, ma poiché questa non riesce a formarsi a temperatura ambiente si ha la coesistenza della fase amorfa, litiata, e cristallina di puro silicio; questo composto metastabile è segnato con la x in Figura 2.2. Il calore di miscelazione risulta essere negativo, forza spingente e condizione essenziale per avere una trasformazione in stato amorfo da uno stato precedentemente cristallino. [26]

Per studiare la presenza della fase amorfa, il materiale è stato analizzato ai raggi X, riportati in Figura 2.3. Da questa analisi è possibile evincere che l'intensità dei picchi diminuisce del 68%: questo valore corrisponde al materiale legato al litio che è stato trasformato in forma amorfa.



**Figura 2.3**: XRD del silicio prima (a) e dopo (b) la litiazione, su supporto di nichel come riferimento per garantire che le intensità siano confrontabili, prive di errore della misura.

È stato dimostrato che, al superamento della differenza di potenziale del limite inferiore dei 0.05 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, la fase amorfa altamente litiata cristallizza rapidamente nella lega stabile, per formare la fase secondaria Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>. La presenza della fase cristallina a bassi potenziali è stata verificata da analisi *ex situ* con tecniche di diffrazione ai raggi X. Questa fase finale, che porta ad una capacità specifica teorica del silicio a 3600 mAh/g, è anche l'unica fase cristallina in cui gli atomi al silicio sono equamente distribuiti tra quelli di litio: come evidenziato da Chevrier and Dahn, il silicio è presente nello stesso sito cristallografico in tutta questa struttura cristallina, circondato da 12 atomi di litio. [30]

Giunta ad un potenziale di 0,01 V, la cella ha completato la scarica; in seguito subirà quindi la carica, durante la quale avviene la delitiazione del materiale anodico al silicio. La fase cristallina Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> precedentemente ottenuta si ritrasformerà, diventando nuovamente amorfa. [31] Anche durante questa fase vi sarà una coesistenza di fase amorfa e cristallina, ma al termine della delitiazione non sarà possibile ritornare ad una struttura perfettamente cristallina di silicio puro. [32]

È ancora controverso se la transizione di fase tra amorfa litio-silicio e la fase cristallina  $Li_{15}Si_4$  sia un fenomeno positivo per il materiale: da una parte permette di accumulare maggiore capacità ed è più stabile, evitando che il materiale evolva nel tempo nella fase termodinamicamente favorita; d'altra parte la variazione repentina della struttura può portare a maggior irreversibilità del fenomeno e ad un abbassamento della ritenzione della capacità, che non rimarrà stabile, ma andrà a diminuire al passare del numero di cicli [31].

Durante la prima litiazione si ha dunque un cambio di fase da silicio puro e cristallino ad una lega silicio-litio; il materiale attraversa una fase amorfa prima di raggiungere la fase finale di equilibrio. I cicli successivi porteranno il silicio a variare tra un materiale amorfo (a 2 V) e una lega con il litio cristallino (sotto i 0.05 V). Il fenomeno non è dunque totalmente reversibile e una parte di litio rimarrà intrappolata nella struttura anodica amorfa anche al completamento della fase della delitiazione. Questo andamento rispecchia i risultati sperimentali presenti in letteratura, sia quelli ottenuti durante lo svolgimento dell'elaborato: il *plateau* del voltaggio alla prima scarica è diverso e dura un tempo maggiore rispetto agli altri cicli (al primo ciclo va anche considerata una formazione del SEI *layer* che porta ad accumulare ulteriore capacità); il primo ciclo presenta una maggior irreversibilità, che porta ad un crollo della efficienza coulombica. Durante la transizione di fase il silicio subisce l'incremento di volume che può portare la sua struttura a subire stress tali da fratturarsi e polverizzarsi.

Prove di XRD *in situ* duranti i due primi cicli di carica e scarica hanno dimostrato la presenza delle fasi cristalline e amorfe precedentemente descritte, in Figura 3.4. Le fasi presenti nel materiale e le loro transizioni sono riassunte in figura 3.4.



**Figura 3.4**: a) I litiazione b) I delitiazione c) II litiazione. Parte superiore: intensità dei picchi di Bragg del silicio: decresce durante litiazione, ma ri-aumenta sotto 0.05 V, al formarsi di lega cristallina con silicio. D) Riassunto fasi presenti. Adattata da [31]

# 2.2.1 Tecniche di ottimizzazione del materiale al silicio

Per ottimizzare il materiale anodico al silicio è possibile agire su più fronti, i principali sono riassunti in Figura 3.5. Solo controllando tutti i vari parametri liberi del materiale in modo congiunto è possibile ottenere un sistema in grado di lavorare ad elevate prestazioni per un numero di cicli superiore a cento, necessario per considerare il materiale adatto ad uno sviluppo pratico su larga scala.



**Figura 3.5**: Possibili implementazioni per ottimizzare il materiale anodico al silicio e prevenire la perdita di materiale attivo. Adattata da [13].

Nell'ambito di questo elaborato questi parametri sono stati valutati attentamente e sono state effettuate scelte in ognuno di questi ambiti, a seguito di studi in letteratura o di risultati sperimentali, tali da migliorare le performance elettrochimiche ottenibile dal dispositivo. La struttura e le dimensioni, la formazione di un composito silicio-matrice carboniosa e, infine, la composizione della miscela elettrolitica sono stati ottimizzati in modo sinergico, in modo da compensare le problematiche derivanti da ogni aspetto con i pregi e l'interazione degli altri parametri selezionati. È infatti necessario ricordare che le reazioni tra la superficie del materiale composito (silicio e carboni) con l'elettrolita portano alla formazione di un SEI *layer*, elemento fortemente impattante sulla stabilità e le proprietà finali dell'elettrodo. La solubilità del materiale attivo nella fase liquida dell'elettrolita è, inoltre, un altro parametro controllabile attraverso lo studio combinato dei due componenti, e in grado di determinare sensibili miglioramenti sulle prestazioni finali.

Tra le diverse strutture e geometrie nanometriche studiate per materiali anodici al silicio hanno riscosso attenzione:

- Film sottile;
- Nanotubi;
- Nanoparticelle;
- Nanostrutture cave.

Queste ultime sono particelle che presentano uno spazio vuoto al loro interno: tale caratteristica garantisce un aumento controllato e ridotto di volume, in quanto la particella durante l'espansione andrà ad aderire su tutta la cavità senza fratturarla. I processi di produzione del materiale anodico risultano, d'altra parte, più complessi e costosi.

Le nanoparticelle sono la tipologia che è stata scelta per gli anodi utilizzati durante lo studio portato avanti in questo lavoro di tesi. Queste infatti sono caratterizzate dalla maggiore area superficiale specifica, che ne garantisce un contatto ottimale con la matrice carboniosa e l'elettrolita, e quindi con gli ioni Li<sup>+</sup> veicolati da quest'ultimo. È possibile, inoltre, ottenere una dispersione ottimale nella matrice carboniosa, garantendo la presenza di materiale ad elevata capacità, il silicio, equamente distribuito all'interno del composito conduttivo. Le nanoparticelle risultano rivestite dal materiale carbonioso in modo tale da trattenere meccanicamente l'espansione di volume indesiderata, evitare la polverizzazione e perdita di silicio, permettere una adeguata conducibilità del composito [26].

Numerose ricerche hanno inoltre rivelato che l'uso di silicio nanostrutturato può efficacemente inibire esso stesso la fratturazione del materiale, resistendo efficacemente agli sforzi subiti durante i repentini cambi di fase. Questo risultato deriva dalla combinazione di due effetti: da una parte lo stress meccanico su ogni singola particella risulta minore e più equamente distribuito, tale quindi da essere affrontato dalle stesse senza portare a rottura della struttura.

Dall'altra, i fenomeni subiti dal silicio presentano una velocità di variazione inferiore: l'elevata area superficiale permette a tutti gli ioni Li+ trasferiti nell'elettrolita di inserzionarsi nelle diverse nanoparticelle durante la litiazione con un ritmo che non porta a destabilizzare il materiale, seppure la corrente imposta sia moderata (corrente nominale), rendendo il fenomeno di variazione di volume e il cambio di fase più facilmente sopportabile dal materiale. [33, 34]

Diverse prove a diversi diametri svolte da [34] hanno evidenziato che particelle di dimensioni inferiore ad un valore critico di circa 150 nm sono in grado di sopportare le tensioni che si generano all'interno del materiale mantenendo la loro integrità. Il risultato delle prove di

litiazione di una nanoparticella di silicio di circa 500 nm di diametro, osservate attraverso analisi TEM in situ da [34], è riportato in Figura 2.6.



**Figura 2.6**: Immagini in situ al TEM di una nanoparticella di silicio durante la litiazione. È possibile distinguere un *core* di silicio cristallino, in nero, circondato da un involucro di materiale amorfo. Adattata da [24].

La prova mostra come la nanoparticella accresca il suo volume in modo disomogeneo: la particella mostra delle protuberanze e non accresce le proprie dimensioni in egual modo in ogni direzione. Come evidenziato in [24], l'espansione avviene in modo preferenziale lungo la direzione della superficie <110>. Tale piano cristallino del silicio presenta un'espansione maggiore al procedere della diffusione del litio nella struttura, come mostrato anche dalle precedenti immagini TEM di nanotubi di silicio. Essendo la diffusione degli ioni litio un fenomeno isotropo, questa differente variazione di volume risulta agevolata lungo diversi piani cristallografici del silicio: a causa di una differente mobilità di questa struttura cristallina si ha quindi un maggior contrasto tra gli sforzi subiti dal materiale lungo diverse direzioni. Questo effetto, sovrapposto alle tensioni presenti all'interfaccia silicio amorfo/cristallino, porta a punti di accumulo delle tensioni e alla formazione e propagazione di cricche. [24]

L'anisotropia della variazione di volume lungo i diversi piani cristallini crea, inoltre, delle superfici in cui il silicio è in trazione e altre in compressione; tale contrasto si realizza in particolare al confine tra il materiale che è diventato amorfo dopo aver accolto gran parte del silicio e il *core* del silicio cristallino, si instaurano cricche e si arriva alla frattura e delaminazione del materiale (Figura 2.7).



**Figura 2.7**: Tensioni che si instaurano all'interno delle nanoparticelle di silicio in cui coesistono fasi cristalline e amorfe diverse al variare del raggio della particella. Adattata da [24]

La geometria sferica, soprattutto se il raggio è sufficientemente piccolo, rallenta questo effetto degradante rispetto altre geometrie in quanto le particelle vengono circondate da ioni litio da ogni direzione, la variazione di fase procede in modo similare lungo ogni direzione procedendo verso il *core* della particella. Le ridotte dimensioni permettono, inoltre, di avere una velocità di litiazione maggiore della parte interna, permettendo al materiale al silicio di subire i cambi di fase in modo più uniforme a diverse profondità della nanoparticella. La tensione idrostatica generata è essa stessa di valore in modulo inferiore sulla struttura, risulta così più facilmente sopportabile in confronto ad altre strutture.[24]

L'elevato rapporto superficie/volume delle nanoparticelle comporta, inoltre, maggior area interfacciale materiale attivo/elettrolita, forza spingente per la formazione del SEI. Risulta quindi necessario controllare con più attenzione i componenti della miscela elettrolitica, in modo da prevenire la formazione di una barriera instabile e/o difficilmente penetrabile dal litio.

Durante l'incremento di volume del silicio, anche questo strato solido potrebbe risultare compromesso: a seconda della sua composizione, potrebbe fratturarsi durante l'espansione, con un conseguente consumo e depauperamento dei reagenti presenti nell'elettrolita.

Per la sintesi viene dunque scelta come tipologia di struttura la nanoparticella; la dimensione delle singole sfere sarà inferiore ai 100 nm, in modo tale da rimanere al di sotto della dimensione critica e contrastare almeno parzialmente il fenomeno della polverizzazione del materiale attivo. Poiché le particelle verranno miscelate in soluzione a base di solvente organico con la matrice, potrebbero successivamente formarsi aggregati tali da formare strutture con dimensione maggiore; verrà in tal senso ottimizzata la tecnica di sintesi per contrastare il fenomeno. Per far sì inoltre che il silicio sia trattabile anche in assenza di atmosfera controllata, è necessario che le nanoparticelle di silicio non incorrano nel rischio di adsorbire una quantità non controllata di ossigeno, umidità e altri componenti dall'aria atmosferica. Il silicio puro è, infatti, estremamente reattivo e anche in natura esplica la sua reattività con l'ossigeno, come evidenzia l'abbondanza di silice, SiO<sub>2</sub>, e altri silicati nella crosta terrestre. Un futuro *scale-up* a livello industriale in cui sia la sintesi che il montaggio di una cella ad anodo di silicio in atmosfera completamente protetta eleverebbe i costi del prodotto sul mercato.

Il rischio di adsorbire o reagire con impurezze, tali da vanificarne la riproducibilità, viene invece drasticamente ridotto attraverso un pretrattamento del materiale. È risultato, quindi, opportuno scegliere nanoparticelle su cui è stato creato in maniera controllata uno strato passivante con un processo di ossidazione parziale. Questo passaggio garantisce una superficie delle nanoparticelle uniforme, stabile e più facilmente utilizzabile. I gruppi ossidrili e l'ossigeno presenti in superficie aumentano, inoltre, l'affinità con alcuni materiali e, al variare del pH, è possibile controllare i legami deboli tra queste nanoparticelle ed altri componenti del materiale finale.

La matrice carboniosa stessa, grazie alla caratteristica dimensione delle particelle, inferiore rispetto ai polimeri che ne compongono la struttura, è in grado di trattenere in modo adeguato le sollecitazioni subite a fronte dell'espansione. È stato evidenziato come particelle nanometriche ricoperte da un involucro carboniosa abbiano una *retention capacity* quasi doppia rispetto le stesse particelle prive della copertura [34]. La presenza di un materiale composito diventa considerevole quando materiali carboniosi costituiscono la fase prevalente rispetto al silicio nella composizione dell'elettrodo, come nel caso in esame. Nei seguenti paragrafi vengono illustrati i materiali che costituiscono la matrice sintetizzata per il materiale anodico studiato.

#### 2.2 La matrice carboniosa

Come illustrato nel paragrafo 1.4, il silicio non è un conduttore e necessita di una matrice carboniosa per garantire un percorso adeguato agli elettroni scambiati tra gli ioni litio e il collettore di corrente. La scelta di un materiale composito risulta utile anche per preservare la dimensione e la stabilità delle nanoparticelle di Si durante i cicli di carica e scarica. Le proprietà della matrice e i suoi componenti determinano in modo cruciale il comportamento di questo materiale nella cella elettrochimica. Solitamente questo materiale non risulta essere composto da una unica tipologia di carbone, ma da diversi polimeri pirolizzati uniti ad additivi e al *binder*, un legante polimerico necessario a garantire la coesione interna delle polveri e l'adesione al collettore di corrente. Di seguito maggiori dettagli sui vari componenti.

#### 2.2.1 Materiali carboniosi: matrice di $\beta$ -ciclodestrine

La base polimerica che andrà a costituire una frazione in peso di circa il 50% dell'elettrodo finale è stata scelta andando a considerare parametri quali conducibilità elettrica e adesione alle nanoparticelle di silicio. La capacità di inglobare le nanoparticelle di silicio nella struttura senza formare agglomerati, ma avvolgendole singolarmente, è molto rilevante in questo elettrodo per ottenere una maggior quantità di silicio esposto agli ioni litio e quindi attivo rispetto alle reazioni elettrochimiche della cella. Il polimero deve formare, inoltre, un'intima miscelazione con il silicio per migliorare la conduzione degli elettroni dal circuito esterno agli ioni litio, che dovranno ridursi all'interno del silicio, e viceversa.

L'affinità superficiale deve inoltre essere sufficiente per generare legami tra i due materiali tali da efficientarne la stabilità meccanica durante i numerosi cicli di litiazione e delitiazione.

Le dimensioni dei pori della matrice carboniosa in cui alloggia il silicio saranno auspicabilmente compatibili con la dimensione delle nanoparticelle, tali da inglobarle ed evitarne allo stesso tempo agglomerazione. Essendo state scelte nanoparticelle di diametro inferiore ai 100 nm, la matrice dovrà adattarsi su questo parametro. Dopo studi precedentemente svolti dal Gruppo di Elettrochimica del Politecnico di Torino, è risultato un ottimo candidato a questo scopo la matrice ottenuta dalla polimerizzazione delle  $\beta$ -ciclodestrine ( $\beta$ -CD).

Le nanospugne di destrine o ciclodestrine, o *carboniuos nanosponge* (CNS), sono polimeri ad elevato grado di reticolazione tridimensionale. [35]

Utilizzate recentemente in altri tipi di celle innovative (Li-O<sub>2</sub> e Li-S) per formare membrane in grado di bloccare lo *shuttle effect* e come base per elettroliti polimerici che svolgano anche la funzione di separatore [36], hanno mostrato in queste precedenti applicazioni stabilità interfacciale rispetto al litio metallico, buona conducibilità ionica e un elevato valore dell'*electrolyte uptake ratio* (EUR), ovvero la velocità nell'assorbire l'elettrolita, misura che permette di stimarne anche la bagnabilità da parte dell'elettrolita e quindi dagli ioni Li<sup>+</sup> in esso disciolti [37]. Per queste caratteristiche il polimero è risultato interessante anche nell'ottica dello sviluppo dell'elettrodo al silicio.

Le nanospugne sono inoltre eco e biocompatibili e simili ad alcuni tessuti umani; sono caratterizzate da un'invasività minima e per queste proprietà vengono spesso utilizzate in diversi ambiti biomedicali come materiale di rivestimento per farmaci e sostitutivi di tessuti organici, oltre che nell'ambito della filtrazione. [38]

Sono ottenute tramite una reazione enzimatica dell'amido e sono costituite, come illustrato in Figura 2.8, da sette unità  $\alpha(1-4)$ glucopiranosio tali da formare strutture cicliche che si arrangiano in una particolare forma tronco-conica. Presentano numerosi gruppi ossidrili che permettono alla molecola di reagire con agenti reticolanti come carbonildiimidazolo, piromellitic dianidro (PMDA), esametilene diisocianato e acido citrico, portando così alla formazione di legami covalenti tra le diverse molecole, fino ad ottenere una struttura polimerica. [35]

Si sono preferite le  $\beta$ -ciclodestrine rispetto alle  $\alpha$ -ciclodestrine poiché le prime hanno cavità di dimensioni superiori, attraverso le quali gli ioni Li<sup>+</sup> possono transitare in modo selettivo rispetto agli altri ioni disciolti nella miscela. Il polimero ramificato che esse formano durante una reazione di *crosslinking* ha inoltre una dimensione in cui il silicio può disporsi più facilmente e rivestirsi di un involucro carbonioso, conduttivo e resistente.





Questa matrice risulta inoltre essere molto versatile: variando gli agenti reticolanti e/o la loro quantità nella sintesi, è possibile ottenere strutture polimeriche più o meno ramificate.

All'aumentare del grado di reticolazione, la struttura passerà dall'essere solubile in acqua ad insolubile, aprendo numerose possibilità di ambiti di utilizzo.

È inoltre possibile rendere insolubili le strutture aumentando la reticolazione tramite trattamento termico, evitando l'uso di ulteriori solventi o reagenti. Va tenuta in considerazione, tuttavia, la degradazione termica delle nanospugne in composti volatili e carboniosi a temperature superiori a 200 °C, in competizione con le reazioni intramolecolari. [35]

Anche la variazione di pH è in grado di modificare le proprietà del gel: a pH minori aumenta il rigonfiamento del polimero nel solvente poiché più gruppi funzionali di quest'ultimo tendono a richiamare all'interno della struttura 3D un maggior numero di molecole del solvente. Il gel diventa così un liquido con minor viscosità maggiore è il contenuto di liquido al suo interno. La reticolazione tra le  $\beta$ -CD crea, infatti, una seconda categoria di cavità del materiale (oltre i tronco-coni tipici delle singole molecole), caratterizzate da una maggior idrofilia rispetto le cavità idrofobe delle unità CD e che permettono il fenomeno di *swelling* del polimero anche in soluzione acquosa, anche se non ne avviene la solubilizzazione. [40] La struttura ottenuta è mostrata in Figura 2.9



**Figura 2.9**: Struttura a diverse scale del gel di  $\beta$ -CD (sopra) e un'immagine di tale materiale con maggiore (tappo rosso) o minore (tappo verde) rigonfiamento da penetrazione di liquidi (sotto). Adattata da [40].

Il fenomeno dello *swelling* è particolarmente importante nella sintesi della matrice carboniosa poiché, una volta che le  $\beta$ -CD hanno inglobato le nanoparticelle di silicio e la matrice 3D è stata reticolata, è necessario lavare in acqua distillata la struttura polimerica per rimuovere il solvente e il catalizzatore prima di pirolizzare il materiale, per evitare la decomposizione delle sostanze assorbite nella matrice. I prodotti secondari che potrebbero formarsi, oltre che sviluppare composti gassosi impattanti per l'ambiente e la salute dell'uomo, possono formare sottoprodotti solidi all'interno del materiale sintetizzato che costituirebbero impurezze incontrollate, a rischio di ridurre l'efficienza del materiale finale.

Per l'ottimizzazione del materiale composito al silicio è dunque necessario ottenere una struttura altamente reticolata, non solubile in acqua, che abbia inglobato nelle sue cavità le nanoparticelle evitando agglomerati. I gruppi funzionali sulla superficie del silicio passivato al 3%wt., SiO<sub>2</sub> e i gruppi ossidrili, possono sviluppare una buona affinità superficiale con le nanospugne, creando legami deboli e/o forti in grado di evitarne un dilavamento nelle successive fasi della sintesi. Controllando pH e temperatura è, quindi, possibile agevolare il rigonfiamento della matrice, ottenendo un idrogel ottimale al lavaggio in acqua deionizzata, tale da liberare il composito dai componenti inerti in cui è stata reticolata la matrice. [40]

La scelta delle  $\beta$ -CD si rivela così adatta allo scopo dell'elaborato, oltre che rispettare i principi di sostenibilità e disponibilità ricercati.
La matrice di  $\beta$ -CD pirolizzata senza silicio, o CNS, è stata inoltre studiata con tecniche di caratterizzazione chimica ed elettrochimica in confronto al materiale attivo dell'elettrodo finale al Si. Queste prove sono servite come "bianco" per scorporare l'effetto capacitivo del polimero grafitizzato rispetto al silicio presente nel materiale finale. Anch'esso, infatti, costituito alla fine del processo di sintesi da un materiale grafitico, può intercalare ioni litio ed accumulare energia.

L'elettrodo con il materiale denominato come CNS è composto da tale matrice, considerata il materiale attivo, per il 70%wt., mentre il 20%wt. è costituito da carbon black e il 10%wt. dal *binder*, come nell'elettrodo al silicio successivamente descritto. Le caratteristiche elettrochimiche di tali ulteriori componenti non sono state analizzate separatamente in quanto risultano note da letteratura. Il *binder* non è in grado di ospitare ioni litio e accumulare capacità, mentre il carbon black presenta una capacità specifica teorica di 180 mAh/g se sottoposta ad un *range* di potenziale di 0.01 V – 1.5 V, ma è stato evidenziato come tale capacità decresca rapidamente al numero dei cicli. [41]. L'effetto del grafene, aggiunto in bassa %wt. nel materiale attivo, viene trascurato; si assume che la capacità accumulata da questo componente sia inferiore a causa della sua ridotta quantità nel materiale finale, non tale da simulare l'effetto del semimetallo in esso presente. Essendo comunque parte integrante del materiale attivo è considerato nel 70% wt. di matrice carboniosa, insieme al CNS e si ipotizza che le sue caratteristiche siano similari a quelle del componente principale. Sarà così possibile stimare una capacità pesata, più accurata in quanto considera come *mass loading* il peso totale del materiale attivo dell'elettrodo.

#### 2.2.2 Materiali carboniosi: grafene

Per garantire una maggior coesione e resistenza meccanica tra silicio e matrice carboniosa è stato evidenziato sperimentalmente che la presenza di fogli di grafene, in grado di avvolgere e trattenere il materiale, è di fondamentale importanza. Tale componente, aggiunto in una minima percentuale in peso, come un additivo, riesce infatti a disporsi sulle superfici esposte delle particelle di polimero pirolizzato e silicio, ad avvolgerle come un sottilissimo velo e mantenerle unite, come risulta evidente dalle immagini FESEM presentate al paragrafo 4.1.2.

Il grafene, singolo strato di grafite formato da anelli esagonali di atomi di C, è un materiale recentemente scoperto e che ha fin da subito destato notevole interesse grazie alle sue peculiari dimensioni e proprietà conduttive. Nell'elettrodo sintetizzato svolge *in primis* un ruolo di coadiuvante del trasporto di elettroni tra silicio, matrice e collettore di corrente, disponendosi come una rete che avvolge e connette capillarmente le diverse parti. La sua conducibilità è dell'ordine di  $10^2$  S/cm; il grafene ossido ridotto, utilizzato nella sintesi del materiale attivo, presenta invece una conducibilità di quasi 58 S/cm, come riportato in [42].

Il grafene è altamente reattivo con l'ossigeno dell'aria; per questo viene distribuito in commercio prevalentemente come grafene ossido (GO), forma stabile in soluzione acquosa, metodo che ne preserva le caratteristiche fondamentali senza richiedere le attenzioni di trattamenti e conservazione in atmosfere controllate. Per riottenere grafene e le sue proprietà di conducibilità è necessario ridurre il composto ottenuto per liberare l'ossigeno in eccesso ed evitare che questo generi impurezze nell'elettrodo. Durante questo trattamento in forno, inoltre, viene gassificata un'ulteriore quota parte dei materiali carboniosi costitutivi della matrice di CNS e vengono creati nuovi legami stabili tra i diversi componenti. L'eliminazione in questa fase di un'ulteriore quotaparte di materiale carbonioso ha un effetto positivo per l'elettrodo finale in quanto permette di mantenere un'elevata %wt. di silicio nel materiale anodico.

L'aggiunta di specie carboniose, invece, porterebbe ad una svantaggiosa diminuzione del mass loading di silicio, vero materiale attivo in grado di accumulare un'elevata capacità specifica, aggravando invece sul peso finale dell'elettrodo.

### 2.2.3 Materiali carboniosi: carbon black

La polvere di materiale attivo, composto da silicio e matrice carboniosa e additivato con grafene ossido ridotto, viene miscelata ad un altro materiale carbonioso ad elevata porosità e ad un *binder* prima di essere disposta sul collettore di corrente, come prevede la ricetta dei materiali anodici e catodici per celle Li-ione. Il materiale carbonioso, in particolare, aumenta la conducibilità della polvere a cui è miscelato e permette di creare dei canali nel materiale finale, che verrà steso sul collettore di corrente. Il vantaggio di tale particolare morfologia consiste nel facilitare il passaggio deli ioni Li<sup>+</sup> trasportati dall'elettrolita in modo che essi raggiungano velocemente tutto il silicio presente, anche nelle parti più profonde dello spessore dell'elettrodo.

Le strutture polimeriche delle  $\beta$ -CD, infatti, modificano la loro struttura in seguito ai passaggi di pirolisi e riduzione, la porosità ed area superficiale esposta si riduce rispetto alla morfologia iniziale, come illustrato al paragrafo 3.2 in cui è spiegata la sintesi *step by step*. Per incrementare la superficie del materiale è necessario che la struttura su cui la polvere si dispone sia altamente porosa e a bassissima densità, ma allo stesso tempo affine al materiale attivo e conduttiva, in grado di collegare tutte le particelle disperse con la base dell'elettrodo di rame. A tali scopi viene, dunque, aggiunto un ulteriore materiale carbonioso scelto tra le polveri usate comunemente come componenti conduttivi degli elettrodi nelle celle elettrochimiche.

I materiali carboniosi più frequenti in questo ambito di ricerca sono generalmente i carboni duri, i carboni attivi e il *carbon black*. I carboni duri sono carboni compatti con una struttura lamellare caratterizzata da una distanza tra i diversi piani differente da quella presente nella grafite, con i diversi *layer* di grafene separati da una distanza di soli 0.335 nm circa [43]. Il materiale è meno ordinato della grafite e a lungo raggio i piani non sono più uniformi tra loro. Inoltre, avendo già inserito il grafene per dare maggior resistenza meccanica e conduttività, la caratteristica più importante da incrementare in questa fase è una porosità più accentuata di quella risultante nel materiale attivo.

I carboni attivi sono una forma allotropica del carbone simile alla grafite, ma con una struttura più irregolare a medio-lungo raggio, con una distribuzione di porosità più varia, che va dai micropori a 50 nm (mesopori); le cavità ottenute hanno una forma granulare aperta. [43].

I *carbon black* sono carboni che vengono generati a seguito di una combustione incompleta di idrocarburi a catena corta: anziché ossidarsi completamente a CO<sub>2</sub>, formano delle particelle di qualche centinaio di nm unite tra loro da legami covalenti.

Questa polvere si presenta, quindi, sotto forma di aggregati ad elevatissima porosità. La loro elevata area superficiale li rende in particolare adatti allo scopo di formare una rete conduttiva che contenga il materiale attivo al silicio. I mesopori interparticellari caratteristici di questi carboni hanno dimensioni inferiori ai 50 nm e le singole particelle presentano a loro volta dei pori, di dimensioni che si aggirano intorno i 2 nm.

Questi ultimi carboni si rivelano, grazie al loro ampio *range* di porosità, i materiali più adatti a fare da struttura portante al materiale attivo sintetizzato per il catodo. La morfologia dell'elettrodo risulterà così con cavità, dell'ordine sia dei meso che dei micropori, in cui il materiale attivo potrà disporsi garantendo un continuo contatto con il materiale conduttivo. L'elevata area superficiale ottenuta garantisce che un'abbondante quantità di silicio sia disponibile per giungere a contatto con gli Li<sup>+</sup>, così da aumentare la percentuale di materiale effettivamente attivo.

Se parte di quest'ultimo, invece, rimanesse segregato e inerte o inglobato in profondità nella matrice, attraverso la quale gli ioni dovrebbero diffondere lentamente per raggiungere il silicio, il materiale permetterebbe di accumulare una capacità ridotta. La capacità specifica, inoltre, verrebbe ulteriormente aggravata dal *mass loading* dell'elettrodo, comprendente le particelle inutilizzabili.

È stato scelto tra questi il C45, un carbon black conduttivo caratterizzato da un'area BET pari a 45 m<sup>2</sup>/g.

### 2.2.4 Binder

Per creare un legame chimico, che possa garantire un'unione tra i diversi materiali elencati finora, trasferendo elettroni, ma al contempo anche le tensioni dovute alla variazione di volume, si aggiunge un agente legante, o *binder*. Tale componente dello *slurry*, la miscela finale che viene stesa sul collettore di corrente, deve fare da "collante" e assicurare una tenuta tra le parti per un elevato numero di cicli. Il *binder* è un componente fondamentale, presente in tutte le celle elettrochimiche; solitamente è un polimero con uno o più gruppi funzionali lungo la sua catena. La scelta di questo elemento, seppur presente in ridotta % in peso, può migliorare sensibilmente le proprietà meccaniche e fisico-chimiche dell'elettrodo finale. Nel caso specifico ha la ulteriore funzione di stabilizzatore della polvere di silicio inglobato nelle CNS e permette il trasferimento degli sforzi meccanici, subiti dalle nanoparticelle a causa della variazione di volume, da quest'ultime alla matrice. è essenziale che abbia buona affinità e resistenza con tutte le componenti e coadiuvi il materiale finale a mantenersi compatto e integro, evitando la separazione del materiale attivo nell'elettrolita e dal collettore di corrente.

Tra i diversi binder polimerici si deve valutare il più adatto andando a studiarne:

- la capacità di legame sia con il materiale attivo che con il collettore di corrente;
- la bagnabilità da parte dell'elettrolita;
- la non solubilità nell'elettrolita;
- la stabilità chimica con l'elettrolita e i composti che formano il SEI;
- la stabilità elettrochimica nel range di potenziale a cui è sottoposta la cella;
- il meccanismo di legame e la disposizione nel materiale finale;
- la resistenza meccanica, da valutare sia nella situazione in cui il composito risultante sia secco, sia nello stato impregnato di elettrolita. In soluzione, infatti, il *binder* può subire un rigonfiamento che ne può alterare la forza di legame e le proprietà di adesione e la conseguente resistenza a trazione durante l'espansione di volume. [44]

Per valutare la stabilità del *binder* è necessario studiare la tendenza a ridursi e ossidarsi della molecola in esame; un metodo per fare una stima teorica della stabilità e dei legami chimici che possono crearsi è la valutazione di *highest occupied molecular orbital* (HOMO) e *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) del polimero attraverso simulazioni computazionali.

Ottimizzare questo componente significa, inoltre, controllarne il meccanismo di legame tra polvere e polimero e la distribuzione su tutto lo spessore dell'elettrodo. È importante che al momento della stesa dello *slurry* sul collettore, il *binder* sia distribuito uniformemente e delocalizzato lungo tutta la *cross section* del materiale. Diversamente, essendo una macromolecola polimerica, può costituire un nuovo problema: non essendo conduttivo può costituire una barriera al passaggio degli elettroni.

Tale effetto è ancor più degradante per il sistema se il *binder* forma un aggregato, uno strato continuo e localizzato lungo l'interfaccia con il collettore di corrente, tale da costituire uno stato isolante [44]. La disposizione desiderata è rappresentata nella parte sinistra di Figura 2.10.



**Figura 2.10**: disposizione del *binder* tra la polvere di materiale anodico (nero) stesa sul collettore di corrente(grigio): disposizione desiderata (sinistra), lungo tutto lo spessore dell'elettrodo; distribuzione da evitare (destra), con il *binder* localizzato sul fondo del materiale a creare uno strato elettricamente isolante. Adattata da [44].

Sono in via di sperimentazione *binder* di polimeri polifunzionali, con diversi gruppi capaci di unirsi alle particelle di Si, e *binder* conduttivi, che eliminerebbero il principale svantaggio di queste strutture, la non conducibilità e permetterebbe di diminuire la %wt. dei materiali carboniosi conduttivi. A causa delle così diverse caratteristiche dei diversi materiali usati nella sintesi di questo composito, infatti, ognuno è indispensabile, ma allo stesso aumenta il peso del materiale inerte e abbassa la capacità specifica della cella.

I *binder* ad oggi più comunemente utilizzati sono il polivinilidendifluoride (PVDF) e il politetrafluoroetilene (PTFE), che necessitano di una soluzione a base di solventi organici, come 1-metil-2-iyrrolidone (NMP), tossico e ad elevato impatto ambientale. Sono in via di sviluppo nuovi *binder* polimerici più ecosostenibili, la carbossimetilcellulosa (CMC) e l'alginato di sodio (SA).

Il PTFE non ha una stabilità elettrochimica sufficiente nel sistema in esame, per cui è da escludersi per la sintesi di questo elettrodo. Questo polimero ha infatti un LUMO basso e tenderebbe ad accettare elettroni. Anche l'omopolimero lineare PVDF si rivela poco adatto poiché , sebbene mostri buona affinità e capacità di legame, non ha una resistenza meccanica sufficiente per contrastare o resistere all'espansione di volume. Si procede quindi al vaglio di *binder* innovativi ed ecocompatibili.

Sono stati, invece, valutati tramite dati da letteratura due diversi tipi di binder acquosi per il sistema in esame: il CMC e il SA.

Il CMC può legarsi con il materiale attivo in diversi modi: possiede infatti diversi gruppi carbossilici e carbossi-metilici che possono creare sia un legame debole (legame idrogeno), sia un legame covalente con la superficie delle nanoparticelle di silicio, che presenta uno stato passivante ricco di gruppi -OH.

In Figura 2.11 sono mostrati i due tipi di legame che questo polimero può instaurare con i gruppi ossidrili presenti sulla superficie del silicio. Il CMC è in grado di formare una struttura 3D *crosslinked* lungo tutto il volume del materiale finale; la prevalenza di una tipologia di legame, debole o covalente, ha una forte dipendenza dal pH della soluzione acquosa in cui le polveri vengono miscelate. In una soluzione a pH acido si avranno legami idrogeno tra la superficie protonata del silicio e i gruppi funzionali del *binder*, anch'essi in maggior parte protonati dagli ioni idrogeno presenti in soluzione in seguito alla dissociazione dell'acqua. Tale configurazione della CMC potrebbe causare anche la formazione di legami tra diversi rami dello stesso polimero, creando una struttura meno omogenea e meno favorevole ad una corretta distribuzione della struttura. Sono preferiti pH neutri o basici, in cui prevarranno legami idrogeno tra gruppi funzionali del polimero e il silicio. In ogni caso sembra che prevalgano i legami deboli su quelli covalenti. Il rivestimento sul materiale finale che è ottenuto mediante l'uso di questo *binder* ha una resistenza meccanica superiore rispetto al PVDF.

D'altra parte, se l'incremento fosse tale da superare la sua resistenza meccanica, questo materiale potrebbe fratturarsi.

Non è caratterizzato, infatti, da una sufficiente plasticizzazione, ma presenta un'elongazione previa rottura di solo 5-8% rispetto la forma iniziale [44].



**Figura 2.11**: Legami del CMC con i gruppi funzionali sulle nanopraticelle di silicio ossidato a pH 7 (a) e a pH 1 (b). Adattata da [44].

La varietà di tipologie di legame create tra CMC e Si può essere una caratteristica positiva in quanto i legami deboli ad idrogeno hanno la possibilità di riformarsi durante le fasi di carica e scarica anche dopo un'eventuale rottura a causa dell'incremento di volume, creando un sistema di *self-healing* che ripara la cella da una drastica caduta di capacità ad elevato numero di cicli, come illustrato in Figura 2.12. I legami deboli potrebbero però non garantire una sufficiente forma meccanica di adesione tra i diversi componenti, portando a rotture delle nanoparticelle più pronunciate e quindi ad una loro dispersione nell'elettrolita prima che la rete del binder venga parzialmente riformata.



**Figura 2.12**: differenza tra un binder convenzionale e un binder auto-riparatore (a); esempio di gruppi funzionali in grado di riformare legami deboli o forti a seguito della loro rottura (b). Adattata da [44].

Precedenti prove condotte su elettrodi sintetizzati con questo binder hanno, inoltre, dimostrato che con questa molecola sono stati ottenuti risultati di capacità e durata inferiori rispetto a SA.

Per lo svolgimento di questo elaborato, quindi, è stato scelto di operare con l'alginato nella sintesi del materiale finale. In letteratura sono evidenziati risultati promettenti con questo polimero. [45, 46]

L'alginato è un polisaccaride naturale ottenibile dall'alga bruna, comunemente usato anche in ambito farmaceutico e alimentare. Nelle applicazioni concernenti le batterie vengono usati sia alginato di sodio che alginato di calcio, rame e nichel.

È stato scelto l'alginato di sodio in quanto più disponibile e caratterizzato anche da una impronta ambientale ridotta.

Questo *binder* ha dimostrato un comportamento ottimale a contatto con il silicio e in grado di trattenerne l'espansione in volume sia grazie ad una rete di legami tra i suoi ioni, sia per il suo effetto di coadiuvante nella formazione di un SEI film stabile sulla superficie attiva del silicio, come affermato da [46]. È stato, inoltre, usato in combinazione con il grafene da [45] e ha mostrato un effetto combinato, sia come *cross-linker*, che sinergico componente della matrice conduttiva.

La struttura polimerica di questo *binder* è quella di un copolimero lineare formato da due diversi gruppi, il polimero M o  $\beta$ -D-mannuroato e il gruppo G o  $\alpha$ -L-guluronato legati in posizione 1-4. Le sue proprietà chimico-fisiche possono variare a seconda del rapporto tra i due gruppi, G/M, ma mantiene sempre l'abilità di legare cationi di metalli alcalini o di metalli pesanti (come il nickel) attraverso la formazione di ponti tra i blocchi G e altre catene di alginato. Proprio all'interno di questi ponti disposti ad elica vengono inglobati i cationi, come mostrato in Figura 2.13. [46]

Il procedimento di gelificazione, chiamato *egg-box model* in [47], e attraverso il quale avviene la formazione di una rete di SA, è mostrata in Figura 2.13.



**Figura 2.13**; *cross-linking* tra molecole di SA grazie a particelle cariche positivamente che danno luogo all'egg-box model. Adattata da [48].

L'alginato è in grado così di formare un idrogel con buone proprietà meccaniche, ma anche con proprietà anche conduttive. Si ottiene, grazie al *cross-linking* che avviene tra le diverse catene contenenti cationi bivalenti, una rete resistente e che non crea un ostacolo al moto degli elettroni. Un ulteriore vantaggio consiste nella possibilità di sfruttare particelle di silicio connesse al *binder* anche qualora esse subiscano fratture interne a seguito dell'incremento di volume. La rete polimerica creata da questo componente, anche se non in grado di auto-ripararsi, garantisce che tutte le frazioni di silicio disperso siano connesse da un filo conduttore e possano continuare a svolgere il loro ruolo di accumulatori di ioni litio. Nella seguente Figura 2.14 viene mostrato l'effetto positivo di un *binder* conduttivo.



**Figura 2.14**: Effetto di un binder non conduttivo, in arancione, rispetto ad uno conduttivo, in viola, al procedere dei cicli di carica e scarica. Adattata da [49]

Le stesse  $\beta$ -ciclodestrine sono consigliate nella *review* di Cho et al. [44] come *binder* ramificato, poiché sono in grado di creare una rete attorno alle nanoparticelle. Questa precisazione rinforza quindi l'idea che questo polimero sia un materiale molto adatto per creare una matrice in cui disperdere il silicio. Per lo scopo di questo elaborato non viene preso in considerazione come *binder* poiché non apporterebbe i vantaggi del SA. Lo stesso articolo, inoltre, commenta che la resistenza meccanica delle nanospugne è inferiore, e questo giustifica anche la scelta di utilizzare altri additivi di rinforzo come il grafene per l'elettrodo in esame.

Un aspetto da sottolineare dell'impiego di questo *binder* è la possibilità di svolgere la miscelazione dello *slurry* in base acquosa, evitando l'impiego di solventi quali NMP. Questo composto organico eterociclico è tossico ed è necessario per solubilizzare il *binder* PVDF, uno dei più utilizzati per la produzione degli elettrodi nelle odierne batterie li-ione; esso comporta non pochi problemi e spese per essere smaltito senza venir meno alle normative a salvaguardia dell'ambiente e dell'uomo. Anche in considerazione della fase di smaltimento e riciclo della cella a fine vita, la scelta del SA, come per gli altri componenti di questo elettrodo, si rivela quindi ottimale.

#### 2.3 Elettrodo di litio metallico

L'anodo, come precedentemente motivato, è costituito da litio metallico. È importante che l'area di questo elettrodo sia sempre uguale o maggiore dell'area del catodo, in modo da assicurare una quantità di ioni  $Li^+$  più che sufficiente alla sua litiazione. In questo modo, la quantità di ioni  $Li^+$  nel sistema può essere esclusa dai fattori che possono costituire elementi limitanti della capacità e delle performance della cella. Il litio metallico viene tagliato nella *glove box*, in atmosfera di argon e quindi inerte rispetto a questo metallo. Il suo spessore è dell'ordine dei µm ed, essendo il litio un materiale molto duttile, è necessario assicurarsi che la superficie dell'elettrodo tagliato manualmente con *cutter* di vari diametri sia il più possibile liscia ed uniforme; vanno quindi eliminate nella fase di montaggio le increspature generate durante la lavorazione del componente.

Per garantirne una corretta disposizione nella *coin cell*, questo elettrodo andrà disposto a diretto contatto con uno *spacer* liscio che ne preservi la morfologia piana. In questo modo, all'applicazione della pressione in chiusura e necessaria per mantenere i diversi componenti del sistema in contatto, il materiale rimane protetto ed è mantenuto nella sua posizione. La regolarità della morfologia è necessaria affinché tutta la superficie del litio esposta all'elettrolita sia correttamente bagnata dalla soluzione e possa così veicolare ioni litio, oltre che evitare zone con una pressione più elevata rispetto ad altre, in cui potrebbero crearsi zone di accumulo di corrente e di litio deposto durante la delitiazione.

Il litio metallico, come illustrato nella sezione 1.2, durante i cicli di carica e scarica è soggetto al problema della crescita di dendriti, strutture irregolari accumulatesi durante la deposizione del litio. Per evitare che le dendriti causino cortocircuito, il separatore adottato nel sistema è di tipo a fibre di vetro, più resistente e spesso, tale da scongiurare la presenza di cortocircuiti. In particolare, viene adottato un separatore marca Whatmann spesso 65 µm.

L'elettrolita, inoltre, presenta quasi sempre la tendenza a reagire con la superficie dell'elettrodo e i prodotti di reazione vanno a costituire un elettrolita solido in prossimità dell'interfaccia in grado di inibire la formazione di dendriti. Da analisi *post mortem* riportate in seguito si evince che la superficie del litio assume una morfologia più irregolare, ma lo spessore del separatore protegge la cella da ulteriori effetti dannosi. Note queste premesse, non verranno fatte ulteriori valutazioni sugli effetti della degradazione di questo elettrodo, restringendo lo studio agli aspetti riguardanti l'elettrodo al silicio.

### 2.4 Elettroliti a confronto

Lo scopo ultimo dell'elaborato è il confronto di due elettroliti e della loro interazione con il materiale anodico al silicio per determinare quale può garantire migliore funzionamento, ad elevata capacità specifica e più stabile, del dispositivo.

Il primo elettrolita studiato, di seguito denominato come "STD", è una miscela composta da EC:DMC 1:1 in volume con LiPF<sub>6</sub> come sale di litio disciolto, additivato con 1%wt. di vinil carbonato (VC). Questa miscela di solventi e sale viene chiamata anche LP30 ed è impiegata in celle Li-ione, è un elettrolita comunemente usato in particolare negli studi in corso sulle celle al silicio; anche l'additivo scelto che vi è stato accoppiato in questo studio è molto comune nelle ricerche sulle celle con anodi al Si.

La miscela STD è confrontata con un elettrolita innovativo per le celle al silicio, composto da solventi e sale comunemente usati nelle celle Li-S. Tale miscela contiene componenti del tutto diversi dallo STD, è composto infatti da solventi diversi, dimetossietano (DME) e il diossolano (DIOX), e vi è disciolto un sale di litio di peso molecolare superiore, il LiTFSI. Anche in questo caso è cui è stato aggiunto un additivo pari al 5%wt., sempre un carbonato, ma di diversa natura: il fluoroetilen carbonato (FEC); il nuovo elettrolita verrà in seguito denominato come "FEC".

I due elettroliti hanno quindi diversa formulazione per ogni loro componente. La scelta di testare tale nuovo elettrolita deriva dall'idea di tentare di accoppiare una cella innovativa con l'anodo al silicio (precedentemente prelitiato) ed un catodo in zolfo in studi futuri: sarà essenziale per questo tipo di cella avere, quindi, un elettrolita comune. L'elettrolita comune dovrà essere compatibile con entrambi, presentare una buona diffusione di ioni ed una bassa resistenza interna, mostrare una reattività con le superfici degli elettrodi tale da formare un SEI *layer* protettivo e stabile su anodo e catodo.

Per ottimizzare tale miscela sono necessarie specie adatte ad entrambi gli elettrodi, stabili con entrambi i materiali in modo da evitare la formazione di specie parassite su Si e S.

Una futura cella silicio-zolfo unirebbe due materiali innovativi, disponibili ed ecosotenibili, e soprattutto entrambi presentano capacità teorica maggiore dei materiali usati ad oggi. La loro unione permetterebbe, quindi, di sviluppare una nuova cella ad elevata energia specifica e con grandi potenzialità per rispondere alle crescenti richieste del mercato.

Poiché l'elettrodo allo zolfo sembra essere molto promettente per le sue qualità, ma mostra ancora diverse problematiche per uno sviluppo su larga scala, è importante studiare con attenzione le ottimizzazioni necessarie per un suo corretto funzionamento in una cella combinata Si-S. La scelta di partire dall'elettrolita delle celle Li-S e adattarlo per il silicio, anziché viceversa, deriva infatti dalla complessità di questo elettrodo e del suo corretto funzionamento ad elevata capacità per un elevato numero di cicli.

Lo zolfo presenta, infatti, numerose problematiche, come esposto alla sezione 1.3, tra cui la dissoluzione di specie con diverso numero di ossidazione all'interno dell'elettrolita durante la reazione elettrochimica alla carica e scarica. Queste molecole, i polisolfuri, rischiano di danneggiare in modo irreversibile la conducibilità della cella. L'elettrolita è fondamentale in questo tipo di cella poiché deve garantire stabilità alle specie disciolte e concorre ad evitare un degradante *shuttle effect*. I diversi avanzamenti ottenuti nello studio della miscela per le celle Li-S non possono essere vanificati in una possibile cella Si-S, si è pertanto deciso di dare precedenza all'elettrolita dello zolfo e di adattarlo per avere buona affinità anche con il Si.

Come di seguito verrà delucidato da risultati delle varie caratterizzazioni condotte sul materiale anodico precedentemente descritto in combinazione con i due elettrodi, il nuovo elettrolita lavora con una capacità maggiore e garantisce più stabilità alla semicella con il silicio.

#### 2.5 Componenti della miscela: solventi

### 2.5.1 EC e DMC

Questi due solventi organici sono spesso combinati in uguale quantità in volume nelle celle al silicio, oltre che in celle commerciali Li-ione. Essi sono due carbonati, DMC è liquido a temperatura ambiente, mentre EC è solido (ma in miscela si presenta liquido).

Il DMC è biodegradabile e scarsamente tossico, è infatti usato come agente metilante in reazioni che rispettano i principi della chimica verde. La sua struttura è riportata in Figura xxx. La sua temperatura di ebollizione è di 90 °C e la sua densità e leggermente superiore a quella dell'acqua.

EC ha una temperatura di fusione intorno ai 35 °C, ma in combinazione con il precedente solvente si presenta nello stato liquido; è viscoso, ma è usato in combinazione al DMC in quanto presenta un momento di dipolo molecolare significativo, ed è quindi polare. È classificato come irritante. La sua struttura è presentata in Figura 2.15.



Figura 2.15: Struttura chimica di EC (sinistra) e DMC (destra). Da [50].

#### 2.5.2 DME e DIOX

Questa miscela di solventi organici è altrettanto utilizzata nelle celle con litio, in particolare è quella che garantisce migliori prestazioni con lo zolfo. Il DME è un etere liquido, un solvente aprotico con un'elevata tensione superficiale. La sua temperatura di ebollizione è maggiore e si attesta a 85 °C, è altamente volatile, infiammabile e tossico a lungo termine. È spesso scelto come elettrolita per la sua ridotta viscosità.

Il DIOX o DOL è altamente infiammabile, bolle a 75 °C e ha una MM = 74; è un acetale eterociclico e la sua molecola è presentata in Figura 2.16.



Figura 2.16: Struttura chimica di DIOX (sinistra) e DME (destra). Da [50].

DME e DIOX vengono usati nella miscela in proporzione 1:1 in volume. La loro combinazione permette di evitare le problematiche intrinseche dei singoli composti: il DIOX evidenza la sua alta mobilità ionica e riduce efficacemente la viscosità del mezzo elettrolitico, compromessa dalla presenza del sale di litio in percentuale non trascurabile. Tale solvente non sarebbe però sufficiente da solo per dissolvere il sale di litio; per questo motivo è necessario

avere in miscela il DME, che presenta una maggior capacità di dissociazione e la cui aggiunta non causa una sensibile variazione di viscosità, nonostante la molecola sia meno efficiente sotto questo aspetto. [51]

Poiché entrambi presentano un'elevata tensione di vapore, è importante controllare che i solventi non evaporino dalla miscela in *glove box*, in cui sono tenuti ed usati, soprattutto durante incrementi di temperatura stagionali o giornalieri, compromettendo la corretta composizione dell'elettrolita. Accortezze come preservare il composto in *vial* con tappo con Teflon e Parafilm sono sufficienti a ottenere risultati corretti.

### 2.6 Componenti della miscela: sali

## 2.6.1 LIPF<sub>6</sub>

Il LiPF<sub>6</sub> a temperatura ambiente è allo stato solido, è corrosivo e tossico sia se inalato che ingerito o assorbito. Verso i 70 °C, in presenza di acqua sviluppa un gas, HF, altamente tossico e in grado di catalizzare reazioni parassite tra i componenti dell'elettrolita, degradanti per la cella. I suoi vantaggi sono invece la stabilità dello ione esafloruro, adatto all'ambiente riducente della cella.

### 2.6.2 LiTFSI

Questo sale permette di ottenere un maggior numero di ioni reattivi in soluzione grazie alle sue alte capacità di dissociazione. È tossico se ingerito o a contatto con la pelle, in particolar modo se vi si è esposti in modo prolungato. Poiché in generale la conducibilità dell'elettrolita aumenta al crescere della concentrazione, e questo parametro a sua volta, soprattutto a basse temperature, causa anche un aumento della viscosità, è necessario raggiungere un compromesso per favorire la mobilità degli ioni Li<sup>+</sup> considerando anche la natura del sale e il suo costo. In queste miscele la concentrazione del sale è di 1 M: come in molti elettroliti proposti in commercio e in letteratura, questa quantità si rivela adatta ad ottimizzare il sistema. Le strutture dei due sali sono mostrate in Figura 2.17.



Figura 2.17: Struttura chimica di LiTFSI (sinistra) e LiPF<sub>6</sub> (destra). Adattate da [52].

## 2.7 Componenti della miscela: additivi

Il FEC, come anche VC, è notoriamente usato come additivo sia in celle litio-ione che in combinazione agli anodi al silicio. Questi sali garantiscono alla cella una capacità specifica superiore rispetto l'elettrolita con il solo sale di litio e la stabilità stessa della cella è incrementata grazie alla maggior reattività di questi composti. Tali sali permettono, seppur presenti in piccole percentuali in peso, di evitare il consumo e la formazione di prodotti secondari indesiderati: durante i cicli di scarica e carica subiranno essi stessi una riduzione, anziché i solventi organici della miscela, che rimangono in questo modo stabili. Oltre ad evitare reazioni di degradazione, favoriscono la formazione di nuovi composti che sono invece desiderati, in quanto costituiscono l'elettrolita solido necessario a proteggere l'interfaccia degli elettrodi, il già presentato SEI *layer*, attribuendogli caratteristiche di maggior stabilità. Evitano inoltre fenomeni di auto-scarica del sistema [53].

#### 2.7.1 VC

Questo additivo viene spesso impiegato in celle in combinazione con l'elettrolita LP30, contenente i più comuni solventi e sali. È presente in dispositivi tutt'oggi in commercio, oltre che in ambito di ricerca. La sua %wt. in miscela varia, ma si attesta usualmente intorno a 1-2%wt., poiché è stato rilevato un incremento esponenziale nella resistenza al trasferimento di carica sull'interfaccia anodica nell'utilizzo di tale componente a percentuali superiori [53].

La sua struttura è quella di un estere ciclico insaturo. È estremamente corrosivo, tossico e pericoloso per la salute dell'uomo e per l'ambiente. Essendo molto reattivo, si decompone al posto di altri reagenti presenti nella cella nella formazione del SEI, andando a creare uno strato più stabile all'interfaccia anodica, ma se la quantità di additivo non risulta essere sufficiente, può essere consumato prima di creare uno strato sufficientemente protettivo ed uniforme. Il SEI formato dai derivati della decomposizione dell'EC sono generalmente alchili carbonati lineari come  $\equiv$ Si-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li,  $\equiv$ Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li e R(OCO<sub>2</sub>Li)<sub>2</sub>. Tali composti sono metastabili ed instaurano con il silicio legami con bassa energia di legame che durante i numerosi cicli di carica e scarica possono andare incontro ad ulteriori variazioni e rotture, riducendo la capacità accumulata. [54]

Uno studio sul SEI *layer* formato in presenza dei due additivi confrontati nell'elaborato, VC e FEC, le cui strutture sono presentate in Figura 2.18, mostra che l'aggiunta di VC potrebbe migliorare le prestazioni del sistema per un maggior numero di cicli rispetto al FEC, nonostante l'elevata resistenza al passaggio di ioni Li<sup>+</sup> sull'interfaccia anodica.

Inoltre, il SEI formato in presenza di VC sembrerebbe essere più omogeneo: i carbonati prodotti dalle reazioni all'interfaccia si disporrebbero in modo più ordinato, creando una barriera stabile in grado di contenere il materiale attivo e adattarsi senza fratturarsi durante la litiazione e il conseguente incremento di volume della cella. La mancanza di difetti nella struttura solida del SEI, d'altro canto, sarebbe la principale causa della difficoltà degli ioni litio a superare questa barriera fisica, causando un'elevata resistenza interna del sistema e compromettendone le prestazioni. [55]

È stato riportato che il VC durante la sua riduzione genera un prodotto insolubile, il poly-VC, in seguito alla rottura del doppio legame della molecola. Questo solido ricopre la superficie del materiale attivo ma inibisce anche la sua attività elettrochimica. [54]



Figura 2.18: Struttura chimica di VC (sinistra) e FEC (destra). Adattate da [50].

#### 2.7.2 FEC

Il fluoroetilen carbonato è ambientalmente più sostenibile del precedente carbonato e presenta rischi inferiori anche per la salute umana. Numerosi studi hanno confrontato i due additivi con la miscela LP30; si evince che, anche in combinazione con il più comune elettrolita, la presenza di questo additivo evidenzia un effetto benefico. Diversi risultati, a diverse percentuali in peso, mostrano una elevata capacità e una durata in numero di cicli considerevole. Già al 3% wt. di FEC nell'elettrolita STD è possibile riscontrare da analisi quali XPS e SEM la formazione di un SEI più stabile ed uniforme [56].

Questo sale permette infatti di formare nuovi composti di reazione con l'interfaccia e la miscela elettrolitica: la riduzione del FEC avviene prima di quella di EC, evitandone la dannosa decomposizione e formando un *layer* più protettivo all'interfaccia Si| elettrolita. [56]. Le diverse specie che formano l'elettrolita solido interfacciale nelle celle contenente FEC e LP30 danno luogo ad uno strato più sottile rispetto il layer formato dalla decomposizione di EC o LiPF6. [57] La presenza di composti inorganici, quali LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e specie polimeriche come i poli(FEC), dovuta a questo additivo, genera una morfologia interfacciale più spugnosa e meno compatta. [57] Questa caratteristica favorisce il passaggio di ioni litio al materiale attivo; l'area superficiale e con essa il silicio disponibile sono inoltre incrementati.

Basse percentuali in peso hanno però evidenziato un drastico crollo di capacità entro i primi 50 cicli a causa di un depauperamento di questo sale: una volta che l'additivo disponibile all'interfaccia è stato completamente decomposto dalle reazioni interfacciali, se lo strato formatosi di protezione della superficie di silicio non è uniforme e completo, le reazioni parassite proseguono riducendo altri elementi presenti in miscela, degradando il sistema.

L'espansione di volume del silicio causa, inoltre, una continua rottura del SEI che avvolge le nanoparticelle di silicio, portando ad una nuova esposizione del materiale superficiale e causando nuova esposizione del materiale interfacciale, reattivo con l'elettrolita. La soluzione sembrerebbe essere aumentare la %wt. di FEC nell'elettrolita, ma poiché aggiungere un componente significa aumentare il costo, l'impatto ambientale e il peso stesso della cella anche in questo caso è necessario studiare un compromesso. È stato, inoltre, dimostrato che una quantità superiore al 4%wt. in peso in un elettrolita con i componenti di LP30 di questo additivo può portare alla formazione di gas nel caso in cui siano superati i 40 °C. [53].

A causa dell'instabilità del SEI ottenuto da questo additivo, nonostante la sua minor resistenza, non viene preferito il FEC rispetto il VC e nella maggior parte degli studi in corso sui materiali anodici al silicio o di grafite viene solitamente indicato come soluzione ottimale il VC, nonostante anch'esso non sia privo di problematiche. Essendo la miscela di partenza abbinata al FEC nello studio di questa tesi diversa in ogni suo componente, occorre però valutate nuovamente tutte queste ipotesi per studiarne gli effetti sia positivi che negativi.

L'interazione del FEC con il silicio in presenza dell'elettrolita dello zolfo potrebbe variare a seguito della diversa composizione dell'elettrolita. Gli effetti benefici o negativi di tale composizione saranno valutati nella sezione sperimentale del testo. Il FEC viene scelto in quanto, se risolti i problemi del suo repentino consumo al crescere del numero dei cicli della instabilità del SEI, mostra minor resistenza e permette all'elettrodo al silicio di ottenere una morfologia dotata di maggior area superficiale.

Nel materiale anodico al silicio sintetizzato non è sufficiente che il SEI sia stabile per ottenere una buona capacità; essendo il materiale un composito è, infatti, necessario che il SEI riesca a garantire una sufficiente diffusività degli ioni litio verso il materiale attivo, in modo che questo possa litiarsi e delitiarsi in modo più completo possibile. È egualmente importante che la maggior parte di nanoparticelle di silicio sia esposta all'elettrolita e non rimanga segregata nella matrice. Nel caso in esame l'irregolarità del SEI ottenuto con il FEC e la sua morfologia granulare potrebbero apportare vantaggi tali da prevalere su quelli ottenibili dal più comune VC.

Un ulteriore vantaggio auspicabile per il materiale sintetizzato è la formazione di prodotti secondari caratteristici di questa molecola e in grado di attivare ulteriormente le nanoparticelle, facilitandone il processo di inserzione e deinserzione del litio. Il FEC decomponendosi può sviluppare HF; questa molecola è in grado di reagire con lo strato passivante presente sulle nanoparticelle di silicio.

L'acido fosforico potrebbe così liberare il materiale attivo da un ulteriore *layer* superficiale indesiderato per la reazione elettrochimica. Questo fenomeno è stato osservato da [54], il quale riporta la reazione reversibile da FEC a VC della molecola (2.2):

$$FEC \leftrightarrow V + HF$$
 (2.2)

Il VC così ottenuto può polimerizzare e formare il poli(VC); questa struttura sarà meno regolare di quella ottenuta dal solo VC e presenterà una minor resistenza al passaggio di Li<sup>+</sup>. La molecola di HF può, invece, reagire con lo stato di ossido presente sul silicio, rimuovendolo. [54]. Il SEI ottenuto con il FEC inoltre è composto in quantità considerevole da composti del fluoro come Li-F e Si-F, caratterizzati da una maggior energia di legame delle sostanze organiche precedentemente presentate. I composti così ottenuti risulterebbero più stabili al procedere dei cicli, garantendo la stabilità desiderata al sistema senza apportare svantaggi alla mobilità degli ioni litio. [54]

Un interessante fenomeno riportato da [54] in merito all'additivo FEC è l'aumento di capacità entro la prima decina di cicli (in Figura 2.19), motivata appunto dalla rimozione dello starto di ossido dal silicio.



**Figura 2.19**: linea 1) Capacità specifica ( $C_d$ ) accumulata alla scarica per ogni ciclo (n); linea 2) capacità irreversibile ( $C_{air}$ ) accumulata per ogni ciclo. Adattata da [54].

L'autore riporta, come numerosi altri studi, che nel primo ciclo la formazione del SEI comporta un drastico crollo nell'efficienza coulombica, in seguito all'irreversibilità delle reazioni di formazione di questo strato solido.

Nella sezione sperimentale verranno valutate tali caratteristiche per la miscela innovativa contenente FEC attraverso misure tra cui analisi della capacità a elevato numero di cicli e impedenze per valutare la resistenza interna del sistema.

# CAPITOLO 3. Strumenti, sintesi e tecniche di caratterizzazione.

# 3.1 Strumenti

Nella presente sezione la descrizione della strumentazione utilizzata nelle varie fasi sperimentali. Nei successivi paragrafi verranno descritti i diversi strumenti utilizzati al fine di dare al lettore una conoscenza generale in termini di funzionalità e caratteristiche; saranno fornite per ognuno una breve trattazione e, quando opportuno, alcune immagini.

# 3.1.1 EL-CUT

L'EL-CUT è una taglierina di diametro definito prodotta dalla compagnia che produce anche celle smontabili, la EL-CELL. Permette di ottenere dischetti di forma e diametro ad alta precisione ed è stata utilizzata per la preparazione degli elettrodi al silicio da 18 mm di diametro. Essa garantisce che i bordi siano uniformi e lisci, senza distaccamento di materiale o piegature. Evita così che altre variabili geometriche come variazioni di area disponibile per il materiale attivo o peso del collettore metallico varino tra una cella e l'altra. Increspature dell'elettrodo potrebbero inoltre creare punti di accumulo della corrente della cella.



Figura 3.1: EL-Cut, presente nel laboratorio di elettrochimica del DISAT.

# 3.1.2 Glove Box

La *Glove Box* è una camera di lavoro che consente la manipolazione di materiali e strumenti in atmosfera inerte e controllata, con totale assenza di ossigeno e acqua, tramite l'ausilio di quanti che si inseriscono all'interno dell'ambiente di lavoro. Le concentrazioni di queste due specie vengono monitorate in tempo reale da due sensori con sensibilità dell'ordine dei ppm e in caso salissero a valori superiori a 16 ppm per O<sub>2</sub> e 100 ppm per H<sub>2</sub>O lo strumento interviene segnalando un allarme acustico e sul display video all'operatore. In caso di un'alta presenza di questi inquinanti, il sistema consente di diminuirne la concentrazione tramite i filtri presenti nella *glove box*. Nel caso l'atmosfera non risultasse più idonea per operare con il litio contenuto all'interno è possibile rigenerare l'ambiente: una pompa aspira i gas presenti e riempie nuovamente la camera con argon.

Nell'ambito della ricerca sperimentale concernente il litio tale strumento risulta essere essenziale poiché questo elemento è talmente reattivo che appena arrivasse in contato con uno di questi due composti formerebbe in pochi secondi uno strato passivante e si deteriorerebbe fino a diventare un ossido bianco e fragile, inutilizzabile per ogni scopo di ricerca. L'assemblaggio di tutte le celle montate in questo lavoro di tesi è avvenuto all'interno della *glove box* riempita con argon, poiché il metallo d'interesse è suscettibile anche al più comune azoto, con cui forma un sale violastro.

La glove box utilizzata in laboratorio, raffigurata in Figura 3.2, è il modello UNIlab plus di MBrau<sup>®</sup>. L'apparecchio è costituito, oltre che dalla camera pressurizzata principale, da due precamere laterali di dimensioni diverse per consentire l'immissione di materiali di diversa grandezza dall'esterno. Questi vengono inseriti in precamera, vengono fatti tre lavaggi (cicli di pressurizzazione e depressurizzazione) con l'inserzione di argon puro e, una volta che l'atmosfera è portata al pari della camera principale, è possibile inserire i materiali nell'ambiente di lavoro. La camera principale è munita di quattro aperture in cui sono posizionati appositi guanti, vi si possono così inserire due operatori in contemporanea.



Figura 3.2: Glove Box della MBRAUN Labstar<sup>®</sup>, presente nel laboratorio di elettrochimica del DISAT.

## 3.1.3 Vibromulino

Il vibromulino è un macchinario che permette di praticare una miscelazione meccanica uniforme con l'ausilio di due sfere rigide immerse nel campione liquido. Nell'ambito della tesi è stato utilizzato per ottenere una buona miscelazione dei campioni di *slurry* di polveri di materiale attivo, carbon black e alginato di sodio a base acquosa, e per ottenere una corretta reologia del materiale prima della stesa su collettore di corrente. A tale scopo vengono usate due sfere di zirconia, inserite una sul fondo *dell'eppendorf* prima dello *slurry* e una a seguito della miscela. La provetta in plastica viene inserita, previo avvolgimento in un rivestimento morbido che ne garantisca la resistenza ed eviti la presenza di giochi, in modo da assicurare un corretto trasferimento dell'agitazione alla miscela all'interno, in una giara metallica. La giara viene bloccata orizzontalmente su una apposita morsa, e va sempre bilanciata con un'altra giara dello stesso peso nella seconda postazione a disposizione. È possibile impostare la frequenza e il tempo di agitazione. Il modello Retsch<sup>®</sup> MM40 è visibile in Figura xxx.



Figura 3.3: Vibromulino Retsch® MM40, presso il laboratorio di elettrochimica del DISAT.

Un'altra funzione di questo strumento è la riduzione di taglia di polveri fino a 5 µm grazie all'effetto delle sfere e l'energia meccanica trasferita dallo strumento. In tal caso le polveri vanno inserite direttamente all'interno della giara metallica insieme a due sfere di zirconia. Le polveri vengono ridotte di dimensione grazie agli urti e agli sforzi di taglio che si generano nel movimento relativo tra queste e le pareti della giara. Questa modalità è stata utilizzata per ridurre la dimensione dei grani di CNS sintetizzati e per esporre il silicio inglobato sulla loro superficie.

## 3.1.4 Essiccatore sottovuoto

L'essiccatore sottovuoto permette di de-assorbire dai campioni solidi i gas e le impurezze assorbite durante le operazioni svolte in atmosfera aperta, come l'umidità presente in aria. In Figura 3.4 lo strumento utilizzato, il Buchi® modello Glass Oven B-585. All'interno del tubo di vetro, sigillato grazie alla presenza di una guarnizione in gomma, va posto il campione. Questo è collegato ad una pompa in grado di assicurare il vuoto fino a 5 mbar e posto all'interno di una griglia in grado di scaldare il campione. Una termocoppia inserita in prossimità del tubo verifica la temperatura a cui è sottoposto il campione. È possibile programmare la temperatura e il tempo, come anche diversi step di temperatura nello stesso trattamento. Questo strumento è utilizzato per pulire i catodi e i separatori impiegati prima del loro inserimento in glove box, come anche per essiccare le polveri prima dell'analisi della TGA per assicurare assenza di acqua adsorbita in esse che potrebbe falsare la perdita di massa percentuale nella misura.



Figura 3.4: Essiccatore sottovuoto.

# 3.1.5 Ciclatore e software Arbin MIT Pro<sup>®</sup>

Il ciclatore è uno strumento che consente di erogare tensione o corrente secondo valori e programmi impostati dall'utente. È possibile testare contemporaneamente con valori diversi fino a otto canali.

Attraverso il software Arbin's MIT Pro<sup>®</sup> è possibile impostare i valori di tensione o corrente da imporre, i tempi, i valori limiti da non superare e la frequenza di misura della risposta della cella. Si possono impostare valori diversi dei singoli programmi da applicare alle singole celle per ogni canale. Il software registra nel tempo i parametri di interesse decisi dall'utente ed è possibile analizzare questi dati attraverso il software Microsoft Excel® ottenendo valori risultanti alla fine di ogni ciclo di carica e scarica.

Durante il lavoro di tesi è stato usato questo strumento per testare le celle montate con diversi programmi, impostando sempre una corrente di carica e scarica e valutando parametri quali il potenziale ottenuto e l'energia accumulata o rilasciata, da cui si può ricavare anche la capacità specifica. Ogni cella è stata sottoposta a tre fasi: riposo in cui il programma valuta i parametri della cella senza imporre alcuna corrente, viene usato per imporre un tempo di attesa definito tra diverse fasi; carica, in cui viene imposta alla cella una determinata corrente, costante e positiva; scarica, in cui la cella subisce un valore di corrente costante e negativa.

I dati ottenuti vengono elaborati e trasferiti da Excel sul software Origin Pro 2018 per l'elaborazione dei grafici in cui comparare i diversi sistemi testati, illustrati nella sezione Risultati.

# 3.1.6 Electrochemical Analyzer/Workstation

Questo strumento consente di imporre e misurare valori di corrente e voltaggio per effettuare misure di caratterizzazione elettrochimica. Le potenzialità di questo strumento sono molteplici, per gli scopi di analisi e test di questo elaborato è stato usato per le misure di *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)* e *Cyclic Voltammetry* (CV), di cui si illustra il significato nel paragrafo 3.3. Il modello presente in laboratorio, il CHI660D Electrochemical Workstation, è visibile in Figura 3.5.



Figura 3.5: CHI660D Electrochemical Workstation, presso i laboratori di elettrochimica al DISAT.

## 3.1.7 Centrifuga

La centrifuga è un apparecchio che permette di separare una fase più leggera da una più pesante grazie all'applicazione della forza centrifuga, maggiore sulla sostanza di densità maggiore. È utilizzata quindi come metodo di separazione tra due fasi liquide o un solido e un liquido. In quest'ultimo caso permette di effettuare dei lavaggi di composti ottenuti in fase di sintesi. Il modello adottato è costituito da un rotore collegato a sei posizioni porta campioni, in cui vengono inserite provette in vetro o polimero (nel caso specifico sono state usate Falcon da 50 ml, riempite per massimo 2/3 della capienza per non sollecitare eccessivamente il materiale). È possibile impostare tramite display gli rpm del rotore e il tempo di centrifugazione.

La centrifuga è stata utilizzata durante la sintesi del materiale attivo, per lavare la soluzione di polvere di silicio e  $\beta$ -CD e ottenere una separazione di fase con il liquido surnatante di solventi di sintesi, da rimuovere prima della fase di pirolisi per evitarne la decomposizione durante il passaggio della pirolisi. In questo modo è possibile separare il materiale solido di interesse e dopo numerosi passaggi in acqua deionizzata e acetone di rimuovere da esso i solventi.

# 3.1.8 Applicatore di film automatico

Questo strumento ha lo scopo di applicare uno o più *layer* di un materiale liquido e con una viscosità opportunamente ridotta, a seconda anche dello spessore finale desiderato su un materiale di supporto. La velocità con cui lo strumento si muove lungo il supporto è regolabile. È stato utile per stendere il materiale carbonioso contenente silicio, opportunamente disperso in soluzione, sul conduttore di corrente (un foglio di rame precedentemente preparato).

Insieme a questo apparecchio, in Figura 3.6, è necessario disporre di un *doctor blade*, una lamina di acciaio Inox di forma quadrata che presenta delle scanalature su ognuno dei quattro lati di diversi spessori  $(50 - 100 - 150 \text{ e } 200 \text{ }\mu\text{m})$  tali da permettere un controllo molto accurato sullo spessore dello strato del *layer* steso (all'asciugatura questo potrà però variare nuovamente).



Figura 3.6: Applicatore di film automatico e *doctor blade*, presso i laboratori di elettrochimica al DISAT.

## 3.1.9 Sonicatore

Il sonicatore o omogeneizzatore di ultrasuoni, in Figura 3.7, è un agitatore meccanico che, tramite le vibrazioni trasmesse da onde ad ultrasuoni, garantisce una miscelazione intima ed omogenea ad una sospensione o ad una soluzione.

Questo apparecchio è in grado di convertire la corrente elettrica e diminuirne la frequenza in modo da sollecitare un elemento piezoelettrico in modo che generi vibrazione nel range degli ultrasuoni, trasferite al bagno del sonicatore, rigorosamente pieno solo di acqua distillata, in grado di trasferire le vibrazioni alla soluzione che vi è immersa e trasferire così l'agitazione.

È stato utilizzato, all'interno dell'elaborato, per ottenere un'uniforme ed intima miscelazione del silicio all'interno della matrice di  $\beta$ -CD prima della sua gelificazione, in modo da garantire una distribuzione delle nanoparticelle omogenea e priva di agglomerati.



Figura 3.7: Sonicatore ad ultrasuoni, presso i laboratori di elettrochimica al DISAT.

# 3.1.10 BioLogic VSP-3e

Questo strumento, similmente all' *Electrochemical Analyzer*, permette di svolgere diverse caratterizzazioni elettrochimiche, quali CV ed EIS, sia su *coin cell* che su Ell cell. Permette inoltre di impostare programmi di *cycling*, in cui l'operatore può scegliere una serie di operazioni (rest, ciclo di carica o di scarica, ripetizioni) e imporre una certa corrente alla cella. È inoltre possibile programmare ciclazioni alternate ad altre misure elettrochimiche quali EIS, CV, in modo che le analisi si susseguano nel tempo e vengano eseguite in automatico appena la cella raggiunge lo stato di carica desiderato o un valore specifico di potenziale, indipendentemente dalla presenza dell'operatore.

Questo strumento, in Figura 3.8, permette così di eseguire serie di caratterizzazioni senza dover organizzare l'esecuzione manuale di diverse tecniche senza le limitazioni dovute all'orario lavorativo e senza spostare la cella tra apparecchi diversi, che genererebbe fattori di variabilità difficilmente ripetibili. Lo strumento dispone di quattro canali collegati in parallelo, su ognuno è possibile impostare misure separatamente, così da analizzare celle differenti in contemporanea.



Figura 3.8: BioLogic VSP-3e, presso i laboratori di elettrochimica al DISAT.

## 3.2 Preparazione del materiale anodico al silicio

L'elettrodo utilizzato nelle prove e analisi di questo elaborato è stato sintetizzato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Torino. Si è seguito un processo di sintesi suddiviso in diverse fasi, di seguito illustrate.

Il primo step prevede la gelificazione della matrice polimerica costituita da  $\beta$ -CD in cui vengono disperse le nanoparticelle di silicio; questa matrice, una volta pirolizzata, permetterà di ottenere le nanospugne carboniose (CNS), materiale attivo dell'elettrodo ad alta capacità al silicio. La sintesi è da condurre preferibilmente in atmosfera protetta in gas inerte (azoto): nonostante la nanopolvere di silicio abbia uno strato passivante, l'umidità presente nell'aria può influire negativamente sulla gelificazione del polimero. Per questo motivo, le  $\beta$ -CD devono essere precedentemente essiccate e mantenute in forno ad almeno 60 °C. [35]

Per la gelificazione di questo polimero è stata seguita la procedura presentata da [35], utilizzando DMSO come solvente, trietilammina (TEA) come catalizzatore e PMDA come agente reticolante. L'agente reticolante scelto è un elettron-accettore, reagisce velocemente con le ammine e dà inizio a fenomeni di trasferimento di carica che portano a reagire le  $\beta$ -CD; una volta partita la polimerizzazione, questa continua a catena finché non è inibita o le molecole non sono state tutte reticolate. Essendo questi reagenti pericolosi se inalati, la reazione è stata svolta sotto cappa.

La differenza sostanziale per la sintesi del materiale anodico rispetto le CNS tradizionali è l'aggiunta del silicio, vero materiale attivo dell'elettrodo. La nanopolvere viene opportunamente dispersa in un solvente organico; successivamente, vengono aggiunte le  $\beta$ -CD, in modo da garantirne un'omogenea distribuzione nella matrice.

A questo scopo il silicio, opportunamente pesato, è stato inserito in un pallone contenente il corrispondente volume di solvente; la miscelazione è stata effettuata tramite sonicatore per almeno un'ora.

Per condurre la prova in atmosfera protetta servirà adottare ampolle ad almeno tre uscite, una principale per aggiungere i reagenti, chiusa durante il processo dall'apposito tappo; due chiuse da una membrana polimerica forata da cui immettere ed emettere il gas azoto per mantenere l'atmosfera a riparo dall'umidità.

Il peso iniziale di silicio rispetto agli altri reagenti deve essere calcolato in modo da ottenere la percentuale finale di silicio nel solo materiale attivo intorno almeno al 30%. Percentuali maggiori di silicio hanno mostrato una tendenza ad inibire la gelificazione, anche se in studi futuri si potrebbe provare sintesi a %wt. maggiori, con l'obbiettivo di aumentare la capacità dell'elettrodo finale. Va ricordato, però, che una percentuale maggiore di Si, ma incapace di mostrarsi attivo, andrebbe solo ad aumentare il peso della cella e diminuirne così le prestazioni; le CNS stesse, inoltre, sono anch'esse in grado di ospitare ioni Li<sup>+</sup> e immagazzinare energia, per cui sostituirle con un materiale che rimane inerte causa un'ulteriore perdita in capacità.

Il limite di capacità ottenibile dal sistema non dipende quindi solo dalla quantità di silicio, ma dalla struttura di tutto il composito e la sua interazione con l'elettrolita.

È quindi essenziale per l'elettrodo che il materiale delle CNS formi una struttura 3D tramite reticolazione delle  $\beta$ -CD, intrappolando la maggior quantità di silicio possibile in modo omogeneo e singolarmente. Per ottenere una miscelazione ottimale, sono state testate due differenti tecniche di miscelazione: la sonicazione e la miscelazione con ancoretta magnetica. La prima tecnica ha dato risultati migliori: le onde sonore trasmettono la loro energia tramite l'acqua deionizzata e tramite il solvente in cui la polvere è dispersa, garantendo una più intima miscelazione delle particelle.

Il composto ottenuto, un gel denso in Figura 3.9, è stato successivamente accuratamente sciacquato con acqua deionizzata e acetone, passaggio facilitato dalle proprietà di *swelling* di questo polimero, in modo da rimuovere il solvente organico e catalizzatore che andranno smaltiti accuratamente.



Figura 3.9: Soluzione di nanoparticelle di silicio in  $\beta$ -CD prima (sinistra) e dopo (destra) la reticolazione.

Durante questa fase, la resa è in genere non molto elevata: se la polimerizzazione non è avvenuta in modo omogeneo, per esempio a causa di una scarsa miscelazione del catalizzatore, il gel può formare delle particelle colloidali di polimero, che tenderanno a flocculare nella soluzione e andranno persi durante i lavaggi con i residui della sintesi, come in Figura 3.10.

Il gel è stato successivamente essiccato e pirolizzato in gas inerte fino ad 800 °C: una parte del materiale polimerico iniziale è gassificata e si ottiene un aumento di densità, il polimero è stato così grafitizzato e reso conduttivo.



**Figura 3.10**: Gel di  $\beta$ -CD senza il silicio, per il materiale elettrodico di riferimento di sole CNS, durante la fase del lavaggio.

Seguendo la stessa procedura sono stati polimerizzati sia i campioni di materiale attivo, sia i campioni di sole CNS; i due campioni sono facilmente riconoscibili a vista anche successivamente alla pirolisi, essendo le CNS più simile ad una polvere di grafite, grigia e lucida.

Ottenute le CNS che avvolgono le nanoparticelle di silicio è divenuto necessario esporre in superficie una maggior quantità di silicio, intrappolato nel materiale carbonioso, per rendere le nanoparticelle più facilmente accessibili all'elettrolita e tale da partecipare con un'incrementata velocità di reazione alle redox in gioco.

Si è fatto uso a questo scopo della fresatura a sfere: la polvere pirolizzata è stata agitata con due sferette di zirconia nel vibromulino per un tempo superiore ad un'ora in modo da frantumare i blocchi di polimero fino ad una dimensione di qualche µm, allo scopo di liberare il silicio. Sebbene questo step possa far sorgere dubbi sul rischio di perdere materiale nanopolvere di silicio e lasciarla priva di un rivestimento conduttivo, è stato evidenziato da analisi al TEM precedenti a questo lavoro che la polvere di Si rimane, successivamente al trattamento in CNS, rivestita da un involucro polimerico. L'aggiunta di grafene ossido ridotto, inoltre, evita la dispersione di materiale attivo nell'elettrolita.

Nello *step* successivo, il materiale attivo è stato pertanto unito al grafene ossido. Questo componente, aggiunto al 10%wt. da una soluzione acquosa con 4 mg/ml, avvolge le particelle disperse per garantire resistenza meccanica e coesione conduttiva al composito.

Per creare una rete di grafene che avvolga completamente e uniformemente le polveri, è necessario effettuare una lunga miscelazione dei componenti e, poiché il grafene è aggiunto in forma di grafene ossido in miscela acquosa, il composto è stato essiccato in modo da ottenere un materiale anidro.

Questo *step* è stato effettuato tramite la tecnica della liofilizzazione: dopo un cambio di fase liquido-solido avviene la sublimazione dell'acqua, che può così lasciare la struttura senza alterarne la morfologia. Il materiale composito e le particelle liberate dalla matrice sono rimasti bloccati dal velo di grafene: dopo essere state trascinate dall'acqua, che lascia il materiale a contatto con il velo di grafene ossido, sono rimaste intrappolate all'interno di questo additivo, come in una rete, e senza avere il tempo di formare agglomerati.

L'estrazione dell'acqua potrebbe così generare un favorevole effetto trascinante per il silicio liberato dalla matrice, che verrebbe così trasportato dal flusso di vapore verso l'esterno, posizionandosi sulla barriera di grafene più in prossimità dell'interfaccia. Ne è risultato un materiale in cui le varie parti rimangono in intimo contatto senza l'utilizzo di ulteriori *crosslinker* o agenti chimici leganti tra grafene e polvere, che aumenterebbero il peso dell'elettrodo e ne altererebbero la conducibilità e le prestazioni.

Poiché il grafene che è stato utilizzato si presentava in forma ossidata (scelta dovuta alla praticità di conservazione e utilizzo dello stesso), è stato necessario rendere conduttivo il componente con un ulteriore passaggio nel forno. Il materiale è stato sottoposto ad un flusso di gas inerte con 3%v. di H<sub>2</sub> (*hydrostar*) in modo da liberarlo dei gruppi idrossido e dell'ossigeno in superficie e aumentarne la conducibilità.

Durante questo step, inoltre, la matrice carboniosa stessa ha subito un secondo trattamento di grafitizzazione. Sono state raggiunte temperature elevate, pari a 800 °C, tali da modificare ulteriormente il materiale carbonioso. Il flusso stesso di gas ha asportato parte delle polveri carboniose, portando così anche ad un aumento del *mass loading* di silicio sul materiale attivo. Le immagini al FESEM presentate al paragrafo 4.2 mostrano i diversi *step* di sintesi del materiale.

Lo *slurry*, la miscela finale che costituisce l'elettrodo, è infine stato ottenuto andando a miscelare per il 70%wt. il materiale attivo così prodotto, per il 20%wt. il C45, mentre per il restante 10%wt. viene aggiunto SA come *binder*.

Il materiale carbonioso, altamente poroso, permette di aumentare l'area superficiale, in modo tale che una maggior quantità di polvere sia attiva, nonostante lo spessore dell'elettrodo aumenti. In questo modo è possibile aumentare il *mass loading* e la capacità totale al pari degli altri componenti del sistema.

Questo materiale finale è omogeneizzato in una miscela acquosa al vibromulino e steso tramite l'ausilio del *doctor blade* sul collettore di corrente, di rame. Il risultato finale, a seguito dell'essicazione, è presentato in Figura 3.11.





Lo spessore dell'elettrodo deve essere scelto in relazione alla porosità del materiale, tale da garantire una corretta permeazione dell'elettrolita, ma anche valutando la viscosità del materiale, che ne determina l'allargamento sul collettore di corrente. All'aumentare della porosità, lo spessore può essere aumentato; lo *slurry* necessiterà quindi di una maggior viscosità della miscela finale potrebbero crescere le disuniformità dello spessore del materiale, più difficile da stendere il materiale sul collettore.

Per garantire uno spessore ottimale, pari a quello imposto alla stesa dal passaggio del *doctor blade*, è necessario anche considerare la tensione superficiale tra *slurry* e rame. È importante che la stesa non subisca successivo rilassamento e distendimento dello strato che porterebbe ad abbassarne lo spessore, ma allo stesso tempo è necessaria una buona interazione superficiale tale da assicurare tenuta del materiale per un elevato numero di cicli.

L'esfoliazione del materiale durante le fasi di taglio della stesa, montaggio o ciclazione potrebbe, infatti, vanificare tutte le accortezze e gli sforzi adoperati nella sintesi. Prima di stendere il materiale, il foglio di rame è stato opportunamente lavato con acqua distillata, in modo da adsorbire sulla superficie un elemento affine allo *slurry*, oltre che per eliminare eventuali impurezze.

La natura della soluzione e l'affinità superficiale con il collettore di corrente sono state controllate in modo da evitare la formazione di bolle o un distaccamento della miscela e in seguito a questa la formazione di bolle durante la fase di asciugatura. Durante l'asciugatura, il materiale presenta un ulteriore ritiro, anche un'eccessivamente scarsa viscosità va evitata in quanto potrebbe portare ad una variazione più sensibile dello spessore in questa fase.

L'elettrodo così ottenuto è stato accoppiato ai due elettroliti, i cui componenti sono stati descritti precedentemente, con %wt. di additivi diverse. Si è, quindi, ricercato e studiato un elettrolita innovativo per questo tipo di materiale anodico al silicio; i risultati sperimentali ottenuti sono presentati nella seguente sezione.

## 3.3 Tecniche di caratterizzazione chimico-fisica

#### 3.3.1 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

I microscopi elettronici a scansione sono strumenti che permettono di svolgere caratterizzazioni superficiali e microanalisi attraverso l'emissione di elettroni accelerati a diversa energia, a seconda della risoluzione dello strumento, e la rilevazione con sonda elettronica della risposta del campione. Con il SEM è possibile ottenere immagini ad alta risoluzione e osservare la morfologia e la microstruttura dei campioni con una risoluzione dell'ordine di grandezza dei nanometri.

Un microscopio elettronico a scansione a emissione di campo è una tipologia di SEM che utilizza una sorgente, un campo elettrico molto intenso in grado di generare un'emissione fotoelettrica, un filamento di tungsteno rivestito di zirconia anziché un monocristallo di tungsteno affusolato presente nei normali SEM. Il fascio di elettroni generato da quest'ultima, detto di elettroni primari, è indirizzato sul campione e l'onda che lo costituisce ha una frequenza d'onda  $\lambda$  di 380-760 nm, inferiore a quella dei raggi di luce, è in grado quindi di superare il limite dei microscopi ottici. La sua energia, che si attesta in un range tra 100 eV e 30 keV, è tale da riuscire a scalzare elettroni dagli orbitali più interni del campione: gli atomi superficiali del campione colpiti dal fascio possono così generare a loro volta un fascio di elettroni per effetto fotoelettrico (elettroni secondari) ed essere captati dal rilevatore, carico positivamente e quindi in grado di attrarre gli elettroni. L'analizzatore può così ottenere un'immagine della morfologia del campione. Gli elettroni emessi dall'oggetto che viene analizzato hanno infatti una lunghezza d'onda minore che può garantire ingrandimenti maggiori [58].

All'interno di questo elaborato questa analisi è stata fondamentale per verificare la morfologia e la porosità del materiale sintetizzato, per valutare la dimensione delle particelle di silicio formatesi nell'elettrodo e la loro disposizione.

È necessario che i campioni presentino buona capacità elettrica, in alternativa devono essere ricoperti da uno strato metallico tramite *sputtering*.

# 3.3.2 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Con la analisi termogravimetrica è possibile valutare la variazione di peso di un campione al variare della temperatura. È una tecnica analitica termica in cui la variabile manipolata è la temperatura, che varia a seconda di una rampa impostata dall'operatore, mentre la variabile dipendente è la massa. Viene infatti valutata la diminuzione o l'aumento in percentuale in peso della massa del campione.

Durante la prova è inoltre immesso un flusso di gas necessario a spurgare i composti gassificati ed eliminare lo spurgo. È possibile controllare la composizione di tale flusso, lo strumento utilizzato è collegato a pompe che immettono aria o argon. un flusso di gas e condurre la prova in una atmosfera controllata. Dalle variazioni di peso è possibile valutare reazioni e cambi di stato in fase gas del campione sottoposto a diversi reagenti (provenienti dal flusso gassoso) e a diverse rampe. È possibile in questo modo dedurre la composizione del campione, la sua stabilità a varie temperature e la sua reattività in un determinato ambiente. L'accoppiamento con un gascromatografo che analizzi il flusso uscente dallo strumento può inoltre fornire maggiori informazioni sui prodotti di reazione e quindi di ricavare la degradazione avvenuta al campione e la composizione del residuo.

È interessante studiare non solo la curva che descrive la variazione della massa presente nel crogiolino, recipiente in allumina tarato e contenente il campione, ma anche la sua derivata prima, i cui picchi descrivono i punti di massimo e minimo della velocità di variazione della massa analizzata. Se il campione è di natura ignota è possibile stimarne la composizione valutando la temperatura di cambio di fase e la percentuale di massa persa; la possibilità di introdurre aria o un'atmosfera inerte è molto utile per verificare l'ossidazione e gassificazione di composti organici, distinguendone così la presenza. Dall'analisi vengono ricavate due temperature caratteristiche di ogni materiale, la temperatura alla quale la massa del campione è diminuita del 5%wt. rispetto l'iniziale e del 50%wt., la T<sub>5</sub> e la T<sub>50</sub>.

Il modello utilizzato per la prova è stato il Mettler Toledo AG-TGA/SDTA851, disponibile presso i laboratori del DISAT.

Questa prova è stata fondamentale per determinare la %wt. di silicio nel materiale attivo sintetizzato; per decomporre la parte carboniosa la prova è stata condotta in aria, essendo la matrice ossidabile in  $CO_2$  e vapore acqueo, gas che hanno abbandonato lo strumento di misura. La rampa impostata è stata di 10 °C/min e la temperatura nella camera è salita da 25 °C a 800°C.

## 3.3.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica che permette di caratterizzare i solidi cristallini, determinando i parametri reticolari e il grado di cristallinità di un campione solido. La tecnica a XRD si basa sullo scattering elastico dei fotoni a raggi X emessi da atomi appartenenti ad un reticolo ordinato.

I raggi X vengono generati dallo strumento in modo analogo a come accade nel FESEM: una sorgente genera un fascio di elettroni indirizzati su un supporto metallico, in grado di generare onde ad alta frequenza, i raggi X, indirizzati infine sul campione.

La lunghezza d'onda dei raggi X così generati è di  $10^{-3}$  - $10^{-1}$  nm, e risulta quindi essere confrontabile con la distanza d tra un piano e l'altro di una struttura cristallina.

La distanza inter-planare crea così un fenomeno di diffrazione dei raggi X incidenti; le radiazioni possono quindi combinarsi mediante interferenze di tipo costruttivo o distruttivo ma solo le direzioni in cui l'onda genera l'interferenza del primo tipo, e quindi tale da formare lo stesso angolo con il piano cristallino, potranno essere rilevate da un detector. Tali onde seguono la legge di Bragg (3.2):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$
 per  $n=1,2,..,d$  (3.2)

Nell'equazione 3.2 *n* è l'ordine della diffrazione,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del raggio incidente, *d* è la distanza interplanare del reticolo cristallino analizzato,  $\theta$  è l'angolo di diffrazione, ovvero l'angolo tra il piano cristallino e la radiazione incidente o rifratta, come da Figura 3.12.



Figura 3.12: Fenomeno di diffrazione di un'onda incidente, principio di funzionamento dell'analisi XRD. Adattata da [59]

È quindi possibile ottenere una diretta dipendenza tra la lunghezza d'onda e la distanza inter-planare; lo strumento restituisce uno spettro i cui picchi mostrano l'intensità, variabile disposta sull'ordinata del grafico, ovvero il numero di onde riflesse e rilevate, per ogni determinata posizione angolare 20, presente sull'asse x. Il profilo ottenuto identifica così in modo univoco la struttura del reticolo cristallo in esame.

All'interno di questo elaborato la tecnologia XRD è utilizzata per evidenziare la presenza di silicio cristallino nei campioni di nanopolvere prima e dopo la sintesi, e per caratterizzare la natura della fase cristallina del silicio a seguito della carica e scarica dell'elettrodo sintetizzato con tale materiale.

### 3.4 Tecniche di caratterizzazione elettrochimica

#### 3.4.1 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica è una tecnica di caratterizzazione elettrochimica che permette di indagare i fenomeni interni ad una cella elettrochimica attraverso l'imposizione di una scansione di potenziale lineare nel tempo e la rilevazione della conseguente corrente risultante dal sistema in esame.

Il dispositivo analizzato viene sottoposto ad un potenziale variabile linearmente nel tempo, E(t), all'interno di un range di potenziale definito e con un numero di cicli ed una velocità, o *scan rate*, impostata dall'utente; la corrente che fluisce attraverso l'elettrodo di lavoro (WE) e il contro elettrodo (CE) viene misurata da un potenziostato. Tale corrente si instaura nella cella elettrochimica a seguito della polarizzazione, ovvero del discostamento indotto del potenziale del WE dal suo valore iniziale di equilibrio,  $E_0$ . La scansione di potenziale inizia dal valore  $E_0$  e decresce fino al valore di potenziale minimo impostate durante la

scansione 'diretta' o 'positiva'; successivamente è applicata la scansione 'inversa', o 'negativa', e il potenziale ritorna, crescendo con pari velocità, fino al valore di partenza.

Lo strumento restituisce, come risultato dell'analisi, un voltammogramma con il potenziale sull'asse delle ascisse e la corrente sull'asse delle ordinate; un esempio in Figura 3.13.



**Figura 3.13**: a) Profilo del potenziale rispetto al tempo che si ha durante una voltammetria ciclica; b) Voltammogramma in cui è possibile distinguere picco anodico e catodico. Adattata da [60]

Nella prima metà del ciclo, la parte inferiore della curva nel grafico, si ha la riduzione delle specie interne al dispositivo elettrochimico in esame; la parte superiore, ottenuta a potenziali crescenti, corrisponde a misurazioni svolte durante la ri-ossidazione di tali componenti. La misura permette di osservare dei picchi anodici e catodici a determinati valori di potenziale; tali valori permettono di trarre informazioni dalla cella in esame. Anche il modulo della corrente a cui i massimi e minimi della curva si assestano è correlato ad informazioni relative al sistema. In particolare, attraverso questa analisi è possibile andare ad indagare le reazioni chimiche ed elettrochimiche della cella nel range di potenziale analizzato, valutando anche i diversi step di reazione delle stesse. Ogni picco evidenzia infatti una singola fase di un processo di reazione, in quanto ognuno di questi è correlato ad un preciso valore di potenziale. La corrente torna a valori costanti solo all'esaurimento dei reagenti

Permette inoltre di studiare il fenomeno del trasferimento di carica e la irreversibilità della reazione elettrochimica. Nell'elettrochimica, una reazione è definita è reversibile se il trasferimento di materia risulta esserne lo step limitante, mentre la velocità di trasferimento elettronico risulta nettamente superiore e quindi il tempo necessario a tale passaggio di carica è trascurabile. La voltammetria ciclica permette di studiare la velocità del trasferimento, in un regime di controllo diffusivo, attraverso la differenza tra i valori di potenziale dei picchi anodico e catodico. Solo se il trasferimento di carica è ostacolato, deviando dalla totale reversibilità, il potenziale imposto alla cella non risulta evidente immediatamente sulla specie che deve ridursi e ossidarsi, ma viene traslato. Il valore di potenziale dei picchi di ossidazione e riduzione della stessa specie non sono più allineati, come nel caso ideale.

In celle elettrochimiche reali la dilatazione della differenza tra i due picchi è sempre presente, in quanto la resistenza ohmica imposta dalla soluzione e dalle fasi interposte tra i due elettrodi rallenta notevolmente il moto delle cariche all'interno del sistema. È comunque verificabile la reversibilità del sistema, necessaria per effettuare una misura valida, dall'osservazione delle curve ottenute ai diversi cicli. Se l'andamento differisce molto tra una curva e l'altra e risulta traslato e allargato in orizzontale, è dovuto ad una diffusione delle particelle cariche troppo lento; si dice in questo caso che il sistema è controllato dal trasferimento di carica, e i risultati ottenuti non sono attendibili. Per svolgere tale analisi vanno inoltre assunte le ipotesi che la materia all'interno del sistema venga trasferita unicamente per diffusione e che la corrente parassita presente sia trascurabile

L'altezza dei picchi, in condizioni di reversibilità, direttamente proporzionale al numero di elettroni coinvolti nelle reazioni chimiche/elettrochimiche osservate attraverso l'equazione di Randles-Sevick [61]:

$$I_{\rm p} = -269 \, n_e^{3/2} {\rm A} \, C \, \sqrt{D \, \nu} \tag{3.3}$$

In  $n_e$  il numero di elettroni trasferiti, A è l'area dell'elettrodo in cm<sup>2</sup>, D è il coefficiente di diffusività della specie ossidata [cm<sup>2</sup>/s], C è la concentrazione della specie ossidata nel bulk di elettrolita [mol/cm<sup>3</sup>] e v è la velocità di scansione del potenziale [V/s]. Tale equazione permette quindi di correlare l'intensità dei picchi ottenuti alla quantità di carica scambiate efficacemente.

Nell'elaborato questa caratteristica del voltammogramma ha permesso di analizzare qualitativamente e di confrontare la porzione di silicio in grado di intersezionare efficacemente il litio, mostrandosi attivo.

### 3.4.2 Assemblaggio celle e ciclazioni galvanostatiche

L'elettrodo ottenuto è stato combinato con i diversi elettroliti studiati in un sistema composto da: catodo con il materiale sintetizzato, separatore in fibre di vetro spesso 65  $\mu$ m bagnato da qualche goccia dell'elettrolita scelto, e un anodo in litio metallico. In questa disposizione il litio funge inoltre da CE, mentre il materiale al silicio su rame riveste il ruolo di elettrodo di lavoro. Questi componenti fondamentali sono stati assemblati in due diversi sistemi, le El-Cell e le *coin cell*, in Figura 3.14.



Figura 3.14: Struttura espansa di una EL-CELL\*modello ECC-Std [62].

Le prime sono celle riutilizzabili, facilmente montabili e smontabili e composte da un fondo in acciaio in cui si vanno a adagiare i materiali attivi, trattenuti in modo concentrico da un cilindro polimerico e isolante, che assicura l'assenza di cortocircuito tra i due elettrodi.

Il sistema è mantenuto in contatto da un pistone e un sistema di chiusura a pressa con molla. Tra le due parti in metallo è importante l'anello di guarnizione polimerico, che evita cortocircuiti tra i due elettrodi di carica opposta e, stretto dalla morsa garantisce un perfetto serraggio dall'aria esterna, mentre i diversi elementi trattenuti sotto il pistone subiscono una pressione adeguata, modulata dalla molla- collettore di corrente.

Le prove in questo dispositivo richiedono elettrodi di diametro maggiore ma permettono di aprire la cella dopo le analisi desiderate, per valutare le proprietà degli elettrodi a seguito dei trattamenti effettuati. Permettono, per esempio, di recuperare l'elettrodo al silicio in modo totalmente non invasivo né alterante dopo una serie di cicli di carica e scarica per evidenziare i cambi nella struttura o nella composizione attraverso analisi FESEM, raggi X. È così possibile osservare le variazioni subite durante l'uso, l'effetto del contatto con l'elettrolita ed effettuare analisi *post-mortem*.

Il secondo genere di celle assemblate durante questo lavoro di tesi è quello delle *coin cell*, in Figura 3.15, o celle a bottone, dalla forma tonda e piatta come una moneta.



Figura 3.15: Componenti delle EL-Cell e coin cell, presso i laboratori di elettrochimica al DISAT.

Queste non sono riutilizzabili, in quanto la chiusura avviene tramite una pressa automatica, con pressione modulabile, e una volta serrata non può essere riaperta se non attraverso la rottura dell'involucro stesso. Queste celle sono montate con gli stessi componenti fondamentali dei dispositivi precedentemente descritti; in ogni cella sono inoltre presenti due spessori, atti a garantire la corretta pressione all'interno della cella indipendentemente dallo spessore dei singoli elettrodi e separatore, e una molla che protegge i materiali attivi dal subire una pressione eccessiva durante la chiusura, mantenendoli allo stesso tempo adeguatamente a contatto tra loro.

Le dimensioni della parte inferiore in cui alloggiano gli elettrodi, internamente sono di 16 mm di diametro e spessore di circa 3 mm; il diametro dei materiali attivi in questo sistema è quindi inferiore, di soli 15 mm per gli elettrodi. La concentricità non è garantita da un ulteriore elemento di supporto, per cui il montaggio richiede maggior attenzione. Il separatore usato è invece, anche in questo caso, quello da diametro 18 mm, tale da garantire che non avvengano cortocircuiti prematuri della cella, ma che se disposto in maniera non corretta, poiché il diametro interno del fondo della *coin cell* è inferiore, può causare disuniformità nel contatto tra le superfici. Essendo il sistema di dimensioni inferiori anche la quantità di elettrolita è inferiore, proporzionato al sistema precedente. Questa tipologia di celle è stata la più usata per le analisi elettrochimiche svolte durante la stesura dell'elaborato. Poiché permettono di usare dischetti di elettrodi di area minore garantisce inoltre un risparmio di materiale.

Tutte le celle sono state montane nella *glove box* in argon poiché il litio, e così l'intero sistema, non potevano essere esposti ad atmosfera differenti o avrebbero subito una degradazione.

La ciclazione galvanostatica è un'analisi elettrochimica essenziale per valutare le prestazioni del sistema cella e quindi della combinazione dell'elettrodo al silicio in combinazione con i vari elettroliti preparati. Le celle montate con i materiali attivi sintetizzati subiscono, durante questa prova, cicli completi di carica e scarica: una certa corrente impostabile manualmente viene richiesta alla cella (viene inviata corrente negativa) durante la scarica, mentre durante la carica la corrente viene inviata al sistema. Durante l'analisi viene registrata la risposta del sistema (voltaggio, energia accumulata, capacità di carica e scarica calcolata come somma totale della capacità per ogni ciclo) e da ultimo se ne ricava la capacità specifica, noto il mass loading di ogni cella. I cicli vengono ripetuti per simulare l'uso e valutare l'efficienza di ricarica nel tempo.

Ogni cella analizzata è quindi collegata al circuito del ciclatore e viene imposto un programma di carica e scarica della cella. Nelle diverse prove si sono variate le correnti e il tempo di attesa a sistema stazionario, come verrà specificati nei risultati. In generale la velocità di carica, identificata come *C-rate*, dipende da natura materiale: la *C-rate* corrisponde alla velocità con cui una data corrente è in grado di scaricare una cella in modo ideale: una corrente 1C, o corrente nominale, corrisponde al valore di corrente a cui bisogna sottoporre la cella affinché questa completi la scarica in un'ora. 2 C indica il doppio di quel valore di corrente, per cui la scarica durerà mezz'ora, mentre C/10 indica un decimo della corrente 1C, quindi il processo impiegherà teoricamente 10 ore. Le richieste dell'utente finale porterebbero ad aumentare il *C-rate*, in modo da velocizzare il processo di ricarica, ma più i processi interni alla cella avvengono velocemente più questi si discostano da un comportamento ideale, causando "*stress*" e reazioni secondarie che possono rovinare in modo anche irreversibile le varie componenti.

Una fase iniziale di riposo o *rest* è essenziale per garantire una stabilizzazione delle reazioni spontanee che avvengono istantaneamente nella cella appena montata, ma un tempo di riposo elevato prima della prova può modificarne le caratteristiche in quanto all'interfaccia elettrodo-elettrolita possono procedere reazioni spontanee e formare un SEI *layer* diverso da quello ottenuto per reazione elettrochimica (in presenza di corrente e quindi moto di ioni nel sistema). È molto importante quindi che anche il tempo di *rest* sia uguale in tutte le celle montate, in modo che siano direttamente paragonabili tra loro.

Queste prove galvanostatiche, oltre che per valutare la capacità specifica, sono state utilizzate per osservare la variazione del potenziale della cella nel tempo in seguito all'imposizione di corrente: i *plateau* ottenuti da questo tipo di grafico mostrano i valori di voltaggio a cui la cella innesca reazioni elettrochimiche. Il tempo di carica e scarica dei primi cicli, più lenti e in cui avvengono reazioni di stabilizzazione (formazione del SEI *layer*), è significativo per valutare la quota parte di reazioni che richiedono energia della cella e che non restituiranno tale carica nei cicli successivi: alcune reazioni sono infatti irreversibili, e il rapporto tra la capacità di carica e di scarica, sempre inferiore ad uno, dimostra l'efficienza columbica del sistema e quindi la sua irreversibilità. Lo studio di questo parametro permette di comprendere quanto la cella si discosti da un sistema ideale, in grado di accumulare energia e poi di restituirlo interamente, oltre che di comprendere che tipo di processi stiano avvenendo nella cella, per interpretare meglio i fenomeni subiti dal sistema al crescere del numero di cicli. È possibile inoltre valutare l'efficienza Coulombica di una cella, calcolabile come:

$$\eta C (\%) = C c / C_D * 100 \tag{3.4}$$

in cui  $C_C$  e  $C_D$  indicano rispettivamente la capacità totale di carica e di scarica.

Il metodo del *cycling* è stato inoltre applicato per determinare la capacità teorica del materiale contenete le CNS sintetizzate.

## 3.4.3 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza è una tecnica elettrochimica che permette di indagare i fenomeni interni ad un sistema elettrochimico quali le reazioni superficiali, il trasferimento di carica e la formazione di un double layer superficiale. È possibile inoltre approssimare il sistema in analisi con un circuito elettrico io cui ogni componente rappresenta un fenomeno interno. Questa analisi permette così di quantificare l'impatto dei vari aspetti compresenti nel sistema e di confrontare tali caratteristiche di diverse celle tra loro. L'analisi consiste nell'imposizione di un potenziale sinusoidale nel tempo alla cella elettrochimica e nella misura della corrente *i* risultante a varie frequenze. Quest'ultima è anch'essa una sinusoide e può essere interpretate, grazie alla formula di Eulero, in numeri complessi (Figura 3.16). Si ottiene così, dal rapporto tra potenziale e corrente ottenuta ad ogni frequenza, l'impedenza,  $Z(i\omega)$ , una grandezza immaginaria il cui modulo corrisponde al modulo del numero complesso ottenuto, corrispondente alla frequenza  $\omega$ , e la fase all'arcotangente del rapporto tra parte immaginaria e reale del complesso E/i.

Presentation in Polar coordinates:		
$Z(\mathbf{i}\omega_{\mathbf{i}}) = = \left  Z \right  e^{j\varphi_{\mathbf{i}}}$		
$ Z  = (Re_i^2 + iIm_i^2)^{1/2} - modulus;$	$\phi_i = \operatorname{Arc} \tan Im_i/Re_i$ - phase	

Figura 3.16: descrizione io coordinate polari dell'impedenza Z. Adattata da [63]

Z si comporta similarmente a quanto accade per una funzione di trasferimento che ha in input un disturbo sinusoidale. L'impedenza rappresenta la trasformazione subita dall'onda in ingresso prima di essere misurata in output dalla cella. Il dispositivo elettrochimico stesso sotto analisi può essere dunque descritto come una funzione di trasferimento: tale sistema prende in input un impulso e lo modifica prima di trasmetterlo in output. [63]

La sinusoidale ad una particolare frequenza che la cella riceve in ingresso corrisponde al potenziale imposto che varia nel tempo, mentre in output restituisce la corrente generata per il cambio forzato di voltaggio della cella caratterizzata dalla stessa frequenza del potenziale ma con ampiezza e fase differenti, da cui si ottiene la Z. Saranno i valori di modulo e angolo dell'impedenza a permettere di studiare i fenomeni intercorsi all'interno della cella durante la misura.

La tecnica è chiamata spettroscopia poiché la misura è ripetuta ad un ampio spettro di frequenze angolari,  $\omega$ , dai 100kHz ai 10 mHz. La variazione di fase e di ampiezza di Z ad ogni frequenza posta in analisi è visualizzabile nei diagrammi di Bode, in cui tali grandezze sono rappresentate lungo l'asse delle ordinate al variare di  $\omega$ . È inoltre possibile visualizzare tali parametri di Z in contemporanea sul piano dei numeri complessi. Tale grafico, in cui l'asse delle ordinate rappresenta i valori Immaginari dell'impedenza, Z'', e l'asse delle ascisse i valori Reali Z', è chiamato diagramma di Nyquist.

Affinché la misura sia valida e ripetibile, il sistema deve rispettare una serie di ipotesi. [63]

• Il sistema deve essere lineare. Questa caratteristica è necessaria per assicurare che il potenziale applicato vari in un range non distruttivo per la cella e che non ne disturbi le condizioni in modo tale da falsare i risultati e i fenomeni interni alla cella.

Poiché la corrente in una cella non varia in modo lineare con il potenziale, come si evince anche dalla voltammetria a causa di varie deviazioni dall'idealità come la polarizzazione dell'elettrodo, per approssimare con un errore contenuto il sistema a lineare è necessario che la variazione di potenziale applicata sia di circa 1 mV- 10 mV. L'analisi risulta inoltre non distruttiva, in quanto la perturbazione apportata al sistema è effettivamente talmente piccola da non far variare in modo percepibile lo stato del sistema.

• Il potenziale di cella deve essere stabile, in equilibrio, al momento della misura. Poiché non sarebbe possibile ottenere misure da molti stati della cella che si trovano lontani da E<sup>0</sup>, ovvero dall'equilibrio, è sufficiente che variazione di tensione avvenga in tempi molto più lunghi rispetto ai tempi della misura, e quindi che la sua variazione sia talmente più lenta della variazione effettuata durante la misura da non essere percepita come effetto che potrebbe far variare la corrente misurata. Durante l'analisi il potenziale deve essere "quasi statico".

Tale ipotesi garantisce il principio di causalità per cui i risultati ottenuti devono dipendere in maniera univoca dalla sola perturbazione in ingresso: se tale input non avviene il sistema non deve generare alcun output a seguito di altri fenomeni interni.

- Non deve variare nessun altro parametro (temperatura, pH...) né devono esserci perturbazioni di segnale.
- Mancanza di effetto memoria: il risultato non dipende dall'ordine della misura se nessuna altra variazione avviene tra due misure.

La corrente in uscita, dovuto alla sollecitazione del sistema con un'onda sinusoidale, viene misurata da un potenziostato. Osservando quindi la parte reale e immaginaria dell'impedenza,  $Z(i\omega)$ , in output, è possibile decifrare le trasformazioni attuate sul segnale sinusoidale in ingresso dalle caratteristiche interne della cella stessa. La spettroscopia di impedenza corrisponde al segno lasciato dal sistema sull'onda in uscita. Lo studio dell'onda in output a diverse frequenze rende possibile la visualizzazione sul diagramma di Nyquist di fenomeni interni alla cella che avvengono su scale temporali diverse, anche se contemporanei: le variazioni di potenziale con onda sinusoidale caratterizzata da lunghe frequenze d'onda del sistema, e quindi da basse frequenze, andranno a essere modificate solo da fenomeni che avvengono in tempi confrontabili con il periodo dell'onda in input, e quindi a tempi maggiori. Viceversa, alle alte frequenze l'output darà informazioni su fenomeni che avvengono in tempi confrontabili con le frequenze minori e andando verso sinistra a frequenze sempre maggiori.

Il grafico di Nyquist rappresenta l'output per ogni frequenza come un vettore, l'impedenza Z, la cui lunghezza corrisponde al valore assoluto |Z|, e l'angolo tra questo vettore e l'asse x, chiamato angolo di fase  $\varphi$ , corrisponde all' argomento di Z. La curva ottenuta su questo grafico, di cui un esempio in Figura 3.17, permette di interpretare con un primo sguardo i fenomeni intercorrenti all'interno della cella grazie all'identificazione di punti notevoli e andamenti caratteristici. I valori dell'intersezione della curva con l'asse delle ascisse, in particolare, possono essere assimilati a valori di resistenza interna al sistema.



**Figura 3.17**: Diagramma di Nyquist di una tipica impedenza di una cella elettrochimica, raffigurante un andamento a semicerchio. Sull'immagine sono indicati alcuni punti notevoli della curva. Adattata da [64]

L'impedenza ottenuta dall'analisi è confrontabile ad un circuito elettronico, composto da resistori, condensatori e induttori. In questo modo è possibile assimilare e quantificare ogni fenomeno interno ad uno o più elementi composti da sola parte reale (i resistori) o sola parte immaginaria (i capacitori) e attraverso la combinazione di questi in serie e parallelo è possibile fittare di ogni punto rappresentabile sul diagramma di Nyquist con quelli ottenibili da un circuito equivalente sottoposto allo stesso disturbo in input. Alla fine di questa analisi si può così ottenere un circuito equivalente che rappresenta i vari fenomeni che avvengono nella cella in esame.

La correlazione tra i componenti del circuito e l'impedenza equivalente che generano è riportata in Tabella 3.1.

**Tabella 3.1**: elementi del circuito equivalente e impedenza relativa utilizzati per modellizzare i risultati dell'impedenza. Adattata da [65]

Elemento equivalente	Impedenza
R	R
С	1/ <i>j</i> ωC
W	$1/\operatorname{Cost}^*\sqrt{j\omega}$
СРЕ	$1/\operatorname{Cost}^* j \omega^{\alpha}$

Il circuito equivalente è stato utilizzato, all'interno di questo elaborato, per confrontare l'ordine di grandezza dei vari elementi e fenomeni presenti nelle diverse celle analizzate. I diagrammi di Nyquist ottenuti dalle EIS sono stati modellizzati con un programma di simulazione di circuiti equivalenti, Z view.

Di seguito una breve illustrazione di ogni punto notevole del grafico dell'Impedenza e di come il valore di tali grandezze sia assimilabile ad un elemento del circuito equivalente.

#### $R_{\rm s}$

La prima intersezione della curva a sinistra nel grafico rappresenta la resistenza della soluzione elettrolitica opposta al passaggio delle cariche in moto; tale fenomeno interno impiega tempi molto brevi ed è pertanto rilevabile solo quando il disturbo in ingresso avviene su frequenze molto ampie (dell'ordine di 10<sup>5</sup> Hz). Non è consigliato analizzare il dispositivo a frequenze superiori o tale valore verrebbe nascosto dal segnale rilevato a tempi ancora più brevi, dovuto alla resistenza ohmica dei cavi e dei collettori di corrente.

## $R_{ct}$

La resistenza del trasferimento di carica è rappresentata anch'essa da un'intersezione con l'asse delle ascisse ma a medie frequenze, in quanto questo fenomeno avviene su una scala temporale maggiore. Durante il passaggio tra la specie ossidata e l'elettrodo e viceversa, gli elettroni infatti subiscono una polarizzazione che aumenta la resistenza totale del sistema. [66] Questa resistenza dipende dalla cinetica della reazione elettrochimica che avviene all'interfaccia che è rallentata dai fenomeni superficiali che si instaurano tra elettrodo ed elettrolita. Spesso sotto il valore numerico identificato da questo elemento, ovvero il secondo punto di intersezione della curva di Nyquist con l'asse dei reali, si nascondono quindi fattori diversi dal solo trasferimento di carica ione-metallo nell'elettrodo, tra cui la resistenza indotta al moto dello ione attraverso i layer superficiali, tra cui il SEI. Per questo motivo [67] identifica questo valore con R\*, una resistenza di *loop* cinetico che comprende tutti i diversi fattori.

#### $C_{\text{DL}}$

La corrente totale che attraversa il circuito non dipende solo da fenomeni faradici, ovvero le reazioni di ossidazione e riduzione, ma è incrementata da una componente generata dalla formazione di un doppio strato (*double layer* DL) all'interfaccia. Per tradurre queste due correnti nel circuito equivalente, è necessario quindi che siano presenti due rami in parallelo. Il contribuito dovuto al double layer è di tipo quasi interamente capacitivo, pertanto viene modellizzato come un capacitore. Tale strato interfacciale infatti è generato sulle superfici cariche elettricamente degli elettrolita. Questo comporta la separazione di carica in tale regione e la formazione di un piano in cui sono presenti gli ioni adsorbiti in maniera specifica e non alla superficie dell'elettrodo, strato interno ed esterno di Helmholtz, in coesistenza con uno strato diffuso in cui la concentrazione delle specie cariche non è uniforme e differisce dal bulk della soluzione, strato di Gouy-Chapman. I due strati carichi del DL portano così ad un fenomeno rappresentabile da un capacitore che accumula corrente al suo interno.

Tali elementi costituiscono il circuito equivalente ad una cella elettrochimica il più semplice possibile, detto anche circuito di Randles, in Figura 3.18. I punti notevoli che indicano i valori degli elementi del circuito sono identificabili anche dal diagramma di Bode e di Nyquist, come in Figura xxx. Le resistenze sono elementi che presentano solo parte reale e non comportano alcuna variazione di fase. Il loro modulo corrisponde quindi a dei *plateau* nel diagramma dell'ampiezza e della fase di Bode e a punti sull'asse x sul diagramma di Nyquist. I capacitori invece presentano solo componente complessa e comportano uno *shift* della fase di -90°.



Figura 3.18: Circuito equivalente e corrispondenti diagrammi di Nyquist e Bode. Adattata da [65]

Oltre i componenti più elementari del circuito, in un sistema più complesso quale quello della cella elettrochimica in esame è necessario prendere in considerazione anche elementi di deviazione dell'idealità.

Tali elementi sono:

#### R<sub>SEI</sub> e C<sub>SEI</sub>

La formazione e crescita del SEI layer comporta la presenza di un fenomeno elettrochimico aggiuntivo che si mostra come un semicerchio alle alte frequenze. Quando l'entità di tale fenomeno e degli elementi che lo rappresentano è piccola rispetto al fenomeno del trasferimento di carica questo semicerchio non è più ben visibile come un secondo semicerchio distinto, ma viene nascosto da  $R_{ct}$ . Se è presente, invece, può essere descritto da una resistenza e un capacitore in serie sulla superficie dell'elettrodo. [68]

### W

Una retta a basse frequenze in un diagramma di Nyquist si riscontra quando si ha un fenomeno limitante del trasferimento di massa principalmente diffusivo.

Tale effetto che avviene su scale temporali più grandi dei precedenti corrisponde alla diffusione delle cariche nei solidi. Nel circuito equivalente questo fenomeno è descrivibile con una capacità diffusionale (un ibrido tra una capacità e una resistività) o elemento di Warburg. Nel caso ideale tale elemento dovrebbe essere visibile nel diagramma di Nyquist come una linea retta di pendenza circa 45°, ma spesso in celle elettrochimici avvengono in simultanea delle perturbazioni delle specie presenti per effetto della corrente presente e l'aspetto capacitivo di tale elemento prevale, per cui il profilo della retta è più inclinato. Il programma di fitting permette di approssimare questo elemento con una capacità non ideale, una CPE.

#### CPE

Tutte le capacità prese in considerazione nelle celle analizzate discostano dalla realtà poiché la superficie dell'elettrodo non è liscia ed uniforme. I double layer non seguono quindi l'idealità, ma si possono creare più elementi capacitivi DL. Le capacità verranno quindi sostituite nel circuito equivalente con degli elementi capacitivi a fase costante, le CPE, che tengono in considerazione le deviazioni dovute alla risposta delle specie alla corrente.
Il programma di fitting Z view definisce tale elemento in correlazione all'impedenza come:

$$Z = 1 / [T(i * \omega)^{P}]$$
(3.5)

in dipendenza a due parametri, P che indica il discostamento dall'idealità (0: assolutamente non ideale, 1: C ideale); T è un numero solitamente piccolo. Se P è uguale a 0.5 si ottiene la retta a 45° caratteristica dell'elemento di Warburg.

Il risultato dalle EIS svolte per l'elaborato ha quindi un andamento atteso più simili al diagramma in Figura 3.19 piuttosto che quello più semplice precedentemente presentato.



Figura 3.19: Diagramma di Nyquist per una cella litio-ione. Adattato da [66].

# **CAPITOLO 4: risultati sperimentali**

## 4.1 Caratterizzazione del materiale anodico a base silicio

#### 4.1.1 Termogravimetria

Questa analisi è stata svolta sulla polvere di materiale attivo ottenuta dalla sintesi della matrice carboniosa inglobante le nanopolveri di silicio e a cui è stato aggiunto il grafene, per valutare la quantità di silicio in %wt. residua alla fine di tutti gli *step* di sintesi del materiale composito. Le fasi di pirolisi, in particolare, hanno portato ad una gassificazione di parte del materiale carbonioso a causa delle elevate temperature, anche se in assenza di ossigeno.

Il risultato atteso è, dunque, una quantità di silicio maggiore del 30%wt., quantità relativa di silicio aggiunta nel primo step rispetto le  $\beta$ -CD e l'agente reticolante. La curva ottenuta da questa analisi, condotta in aria con una rampa di 10°C al minuto fino 800°C, è riportata in Figura 4.1.



**Figura 4.1**: Curve TG e DTG ottenute dall'analisi della polvere di materiale attivo (silicio inglobato in CNS e grafene ossido ridotto).

Come si evince dal grafico ottenuto dall'analisi della TGA, il peso del residuo del campione alla fine della prova è pari al 38.24% wt. della massa iniziale. Tale residuo è costituito da silicio ossidato: la matrice carboniosa è stata ossidata e gassificata in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e altri prodotti dovuti a una sua non completa combustione. Tali prodotti hanno lasciato il campione trasportati dal flusso di aria immesso nello strumento, mentre sul crogiolo di allumina è rimasto il residuo di materiale del campione che può resistere inerte a tali temperature in ossigeno, il silicio, liberato dalla nanospugna e dalla *shell* carboniosa che lo avvolgeva. La superficie del silicio, nuovamente esposta all'aria, anche a causa delle elevate temperature, adsorbe sulla sua superficie alcune molecole di ossigeno presenti nel flusso di gas dello strumento, ossidando la sua superficie e formando silicati o ossidi di silicio, che vanno ad aumentare il peso percepito dallo strumento nel crogiolo.

Tale effetto causa, quindi, un incremento di peso del campione registrato dallo strumento, come è possibile notare dalla leggera pendenza della curva della TG, in aumento da circa 600 °C in poi.

Per ottenere il valore della percentuale in peso del solo silicio presente nel materiale attivo bisogna, quindi, valutare il punto di minimo della curva della TG: lo strumento a tale temperatura misura, infatti, la sola massa inorganica, al termine della gassificazione della matrice organica, ma ancora priva della passivazione in ossigeno. Tale quantità corrisponde, quindi, al valore più aderente al reale dell'aliquota di materiale ad elevata capacità, il Si, presente nel composito. Si ottiene, in questo modo, una quantità in peso pari al 35.85%wt. di silicio.

Nello slurry steso sul collettore di rame che compone l'elettrodo finale, il materiale attivo, di cui il campione sottoposto all'analisi TGA, è presente per il 70%wt, mentre per il 20%wt. è occupato da C45 e il 10%wt. dal binder. La quantità di silicio nello slurry finale risulta, quindi, essere il 25.095%wt. Tale quantità risulta in linea, se non superiore, con i valori presenti in bibliografia. In particolare, è possibile fare un confronto diretto con un materiale simile presente in letteratura [69]; gli autori hanno sintetizzato un materiale composito partendo da nanoparticelle di silicio in una matrice a base grafitica e hanno ottenuto un materiale finale composto da materiale attivo, carbone e binder, con una quantità finale di silicio che si evince essere inferiore al 10%wt. Un più recente materiale sintetizzato da nanopolveri di silicio in carbone superconduttivo [70] è stato usato per elettrodi che presentano un peso pari a 2 mg di solo silicio su un elettrodo. Hanno successivamente testato il materiale in 2032-type coin (di diametro esterno di 20 mm); il mass loading di Si su ogni dischetto risulta così inferiore ai 2.5 mg medi presenti negli elettrodi usati nelle coin cell testate in questo elaborato. Il materiale ottenuto, nell'ipotesi che tutto il silicio presente riesca effettivamente ad accumulare capacità, permette di supportare una quantità di silicio adeguata ad essere confrontata con diversi recenti studi.

La curva verde presente in Figura 4.1 corrisponde alla derivata prima della curva della TG, la DTG. Questa curva permette di studiare la rapidità con cui la massa pesata dallo strumento varia: il picco di minimo evidente in figura mostra che verso i 553 °C la massa del campione ha la sua perdita in peso più significativa. La perdita corrisponde alla gassificazione della frazione organica, che si degrada velocemente una volta iniziata la combustione.

# 4.1.2 Immagini al FESEM

Il materiale composito al silicio sintetizzato è stato analizzato al FESEM durante diverse fasi della sintesi allo scopo di osservare la morfologia del materiale, la dispersione delle nanoparticelle e la disposizione del grafene all'interno dello stesso. Per motivi di tempo e disponibilità dello strumento, non vi è stata possibilità di eseguire ulteriori prove su elettrodi a seguito di prove di ciclazione, ma per studi futuri sul materiale può essere interessante studiare con questa tecnica le variazioni nella morfologia del materiale a seguito di numerose cariche e scariche.

Il materiale sintetizzato è stato analizzato in diversi *step*, in modo da osservare le variazioni subite dal materiale a seguito delle diverse trasformazioni. In Figura 4.2 è riportata l'immagine FESEM ottenuta a seguito della fase di *ball milling* della matrice di CNS pirolizzate con il silicio.



**Figura 4.2**: Immagine FESEM della nanopolvere di silicio inglobata nella CNS a seguito di pirolisi e *ball milling*.

In questa immagine è possibile riconoscere frammenti di matrice carboniosa, più scura nella foto, con intrappolate in essa delle nanoparticelle di silicio, in chiaro. A seguito del *ball milling*, diverse nanoparticelle si sono separate dalla matrice e sono state rese più accessibili ad essere raggiunte dall'elettrolita. Per giustificare la bontà di questa ipotesi è possibile distinguere, nel cerchio in rosso, una zona di matrice con dei piccoli fori: questi segni sono stati lasciati dalle nanoparticelle che vi erano precedentemente inglobate e che, con l'agitazione meccanica del vibromulino, si sono separate, andando a disperdersi sulla superficie del materiale. Le nanoparticelle si possono così liberare e ridisporre tra i grani di matrice, evitando di rimanere segregati e nascosti dagli ioni Li<sup>+</sup> in soluzione. Poiché i frammenti di matrice hanno, infatti, ancora dimensioni considerevoli, se il silicio rimanesse nascosto all'interno del *bulk* dei gusci polimerici sarebbe difficilmente attivabile.

Da questa immagine è inoltre possibile constatare che le nanoparticelle di silicio sono state inglobate nella matrice singolarmente e senza formare agglomerati. Il silicio liberato in superficie ha, invece, in parte dato luogo ad aggregati di particelle di maggiori dimensioni: il trattamento termico potrebbe aver favorito la diffusione e coesione tra piccole particelle in forme di taglia maggiore. Per evitare la perdita di nanoperticelle nell'elettrolita e per assicurare una adeguata conducibilità, è stato aggiunto il grafene, visibile in Figura 4.3.



Figura 4.3: Immagine FESEM della nanopolvere di silicio in CNS e grafene ossido ridotto.

È possibile apprezzare da questa seconda immagine FESEM come i sottilissimi piani di grafene si dispongono intorno alle nanoparticelle nonché ai grani di CNS. Come un velo, avvolgono e abbracciano la polvere, trattenendola dentro una rete resistente e conduttiva. Infine, in Figura 4.4 è mostrato un elettrodo completo in cui è visibile la morfologia dello *slurry* steso su rame. Tale materiale è composto da Si in CNS e grafene ossido, *carbon black* C45 ed il *binder* SA in proporzione 70:20:10.



Figura 4.4: Immagini FESEM dell'elettrodo finale al silicio ad ingrandimenti progressivi.

Queste due immagini mostrano che la superficie dell'elettrodo presenta diversi da canali in cui l'elettrolita può penetrare ed è caratterizzata da un'elevata area.

# 4.2 Scelta dell'additivo per l'elettrolita celle litio-zolfo.

Le prime prove condotte sulle miscele elettrolitiche hanno avuto l'obbiettivo di identificare la natura chimica e la percentuale in peso del carbonato più adatta per ottimizzare l'elettrolita tipico del sistema a base zolfo, composto da DME: DIOX 1:1 con LiTFSI 1 M.

La scelta del FEC rispetto al VC come additivo da testare su questo elettrolita è motivata da alcune caratteristiche fondamentali che differenziano questo carbonato, come anticipato al paragrafo 2.7.2:

- È possibile aumentare la percentuale in peso senza aumentare eccessivamente la resistenza interna della cella, sia per quanto riguarda la resistenza della miscela stessa, sia per l'ostacolo al passaggio degli ioni costituito dalla barriera fisica creata dal SEI *layer* formato all'interfaccia [53];
- Una concentrazione maggiore dell'additivo permette di avere una quantità sufficiente di carbonato per garantire una formazione del SEI più uniforme e stabile, garantendo alla cella un'elevata capacità per un maggior numero di cicli;
- Tale additivo genera una morfologia dell'elettrodo al silicio più porosa [71]: è così possibile ottenere un'area superficiale maggiore, tale da favorire all'elettrolita e agli ioni disciolti il contatto con una maggior quantità di particelle di silicio.

A seguito di tali informazioni, ottenute attraverso studi bibliografici, si è deciso quindi di focalizzarsi sul FEC come additivo.

Prima di testare questa miscela innovativa in confronto con l'elettrolita comune del materiale anodico al silicio, sono state svolte caratterizzazioni preventive sull'elettrolita per valutarne la stabilità e il corretto funzionamento durante i cicli di carica e scarica.

#### 4.2.1 Conducibilità e stabilità

Sono state condotte prove di conducibilità al variare della temperatura sulla sola miscela elettrolitica. Per svolgere questa misura sono state montate delle *El-cell* contenenti unicamente il separatore impregnato di elettrolita. Il separatore usato è lo stesso presente nelle celle complete (in fibre di vetro, *fiber glass* FG, spesso 65 µm, fornito da *Whatmann*), per cui l'effetto di questo elemento, identico per tutte le celle testate, viene valutato insieme alla resistenza della miscela elettrolitica. È noto, inoltre, che tale componente rimane inerte rispetto gli altri componenti della cella anche al variare della temperatura nel *range* analizzato. La conducibilità della soluzione è calcolabile dalla resistenza opposta da quest'ultima al moto degli ioni, secondo la formula [72]:

$$\sigma = l/(A^*R_\Omega) \tag{4.1}$$

In cui  $\sigma$  è la conducibilità dell'elettrolita, l è lo spessore del mezzo sottoposto a misura (in questo caso corrisponde allo spessore del separatore), A corrisponde alla sezione dell'elemento misurato (l'area del separatore è pari a 2.545 cm<sup>2</sup>, essendo il diametro pari a 18 mm) e  $R_{\Omega}$  è la resistenza ohmica della soluzione nel separatore. I valori di conducibilità al variare della temperatura ottenuti dagli elettroliti con le diverse percentuali di additivo sono riportati in Figura 4.5.





Tra le diverse composizioni dell'elettrolita del sistema a base zolfo zolfo con il FEC, il 5%wt. di additivo si evince essere la quantità ottimale in quanto la conducibilità dell'elettrolita è leggermente superiore a quella ottenuta da quello con 10%wt FEC. Il risultato ottenuto da questa percentuale è, inoltre, molto simile alla curva ottenuta dall'elettrolita privo di FEC. Quest'ultimo presenta una leggera decrescita della conducibilità al crescere della temperatura, assente nella prova sulla miscela con 5%wt. di FEC.

La resistenza della soluzione è stata valutata attraverso prove di impedenza: tale parametro della cella corrisponde al primo punto di intersezione tra l'asse dei valori reali e la curva nel diagramma di Nyquist ed è quantificabile attraverso questo valore. Tale intersezione identifica un punto sull'asse dei valori reali, rappresentante un elemento puramente resistivo, misurato alle più elevate frequenze, quelle corrispondenti a fenomeni che avvengono nelle più brevi scale temporali, quali la diffusione in un liquido degli ioni Li<sup>+</sup>.

Nel caso in cui l'elettrolita non fosse stabile, ma si decomponesse a causa della temperatura sviluppando prodotti indesiderati, il grafico dell'impedenza evidenzierebbe tali anomalie. Il grafico di Nyquist ottenuto dall'impedenza, infatti, avrebbe un andamento a semicerchio, caratterizzato da un secondo fenomeno resistivo. Poiché la cella analizzata è costituita dal solo separatore imbevuto di elettrolita ed è simmetrica, tale fenomeno non sarebbe correlabile con un trasferimento di carica, ma indicherebbe la presenza di una reazione chimica secondaria di decomposizione dell'elettrolita. Come si evince dalle curve in Figura 4.6, questo fenomeno non avviene, per cui l'elettrolita con 5%wt. di FEC si presenta stabile tra i 25 °C e i 70 °C, temperature massime e minime raggiungibile in normali applicazioni di una cella di tale tipologia.



**Figura 4.6**: Diagramma di Nyquist a diverse temperature di una cella contenente il solo separatore FG, imbevuto di elettrolita dello zolfo con 5%wt. FEC.

Si dimostra, così, che il solo elettrolita, anche a temperature maggiori, non subisce decomposizioni o reazioni spontanee, che sarebbero evidenziate dalla presenza di semicerchi nel grafico di Nyquist. I grafici ottenuti hanno, invece, l'andamento similare ad una retta. Tale andamento, che nel caso ideale dovrebbe corrispondere ad una retta inclinata di 45°, rappresenta un elemento di diffusione chiamato anche elemento di Warburg. Il grafico ottenuto non è però perfettamente lineare: fenomeni quali la separazione di carica all'interno della miscela o affinità interfacciali instaurate tra il separatore in fibre di vetro e l'elettrolita sono possibili cause presenti nel sistema che portano a deviazione dell'idealità. Il moto degli ioni Li<sup>+</sup> disciolti nella fase liquida è quindi parzialmente ostacolato, in particolar modo a basse frequenze (rappresentanti i fenomeni di durata inferiore).

La prova non è stata ripetuta con l'elettrolita comunemente utilizzato per il silicio e in letteratura non vi sono riscontri su problemi di instabilità dello stesso. Per la miscela EC:DMC 1/1 v/v con 1M LiPF<sub>6</sub> e 1%wt. di VC, sono state svolte invece prove preliminari di impedenza in una cella priva di elettrodi, solo a temperatura ambiente, condizione delle successive caratterizzazioni, per avere idea della conducibilità iniziale della soluzione in confronto con l'elettrolita innovativo.

Il confronto con i risultati ottenuti dalla miscela innovativa è riportato in Figura 4.7: la conducibilità dell'elettrolita STD risulta essere maggiore, in quanto esso oppone minor resistenza al moto delle particelle cariche al suo interno, a pari condizioni.



**Figura 4.7**: Porzione del diagramma di Nyquist di due celle contenenti il solo separatore FG, imbevuto di elettrolita FEC e STD.

Nonostante l'elettrolita con FEC mostri una maggior resistenza nella cella con il solo separatore, la differenza rispetto allo STD non è stata considerata rilevante, per cui questa prova non costituisce un sensibile svantaggio di una delle due miscele elettrolitiche rispetto all'altra.

## 4.2.2 Prove di carica e scarica

Per avere maggior consapevolezza dell'effettivo funzionamento delle diverse percentuali di additivo all'interno della cella litio-silicio, tali miscele sono state messe a confronto attraverso prove di carica e scarica. I dispositivi testati sono stati montati usando l'elettrodo con il materiale sintetizzato, litio metallico come secondo elettrodo e un separatore in fibre di vetro, imbevuto della miscela elettrochimica. Sono state caricate e scaricate seguendo il seguente programma:

- 1 h di *rest*;
- 2 cicli di scarica e carica con corrente a *C-rate* C/10;
- 100 cicli di scarica e carica con corrente a *C-rate* 1C.

Tale protocollo verrà usato anche nelle prove seguenti con diversi elettroliti; è pertanto nominato "protocollo di base".

Questa misura galvanostatica ha lo scopo di osservare quale composizione ottimizza il sistema, permettendo alla cella di ottenere una capacità specifica maggiore. Si è scelto di testare i diversi elettroliti operando nelle stesse condizioni delle celle di confronto tra l'elettrolita innovativo e lo standard, in modo da ottenere risultati direttamente confrontabili con i successivi. La corrente è stata calcolata considerando come *mass loading* il peso del solo silicio presente nell'elettrodo di sintesi e considerando come capacità specifica teorica di tale porzione del materiale quella del silicio (3600 mAh/g). Questa approssimazione viene fatta in quanto il silicio è l'elemento in grado di accumulare una quantità notevolmente maggiore di capacità all'interno della cella, seppur presente solo per il 25%wt. dell'elettrodo.

La minor porzione di capacità ottenuta grazie alle CNS è stata quindi trascurata in quanto la loro capacità specifica teorica è di un ordine di grandezza inferiore. In seguito, sono riportate le prove svolte sul materiale di sole CNS per verificare tale ipotesi. Essendo, inoltre, gli elettrodi al silicio uguali nelle diverse celle analizzate, tale scelta permette di confrontare in modo corretto i diversi elettroliti.

I risultati di capacità specifica ottenuti dalle diverse %wt. di FEC aggiunte all'elettrolita dello zolfo sono riportate in Figura 4.8. Come per ogni grafico di ciclazioni di carica e scarica presente nell'elaborato, i quadrati pieni e vuoti differiscono tra loro in quanto il primo rappresenta la capacità di scarica di un ciclo, mentre il secondo la capacità accumulata a seguito di una completa carica della cella. La distanza tra i due simboli di ogni ciclo mostra la differenza tra le due capacità ed è dunque correlata all'efficienza coulombica del dispositivo.





I risultati ottenuti hanno evidenziato, anche in questo caso, che l'uso del 5% wt. di FEC risulta essere la soluzione ottimale per tale elettrolita: la capacità specifica risulta essere molto simile tra i due elettroliti, un'aggiunta di tale additivo al 10% wt. non sembra, quindi, portare ad un considerevole miglioramento tale da giustificarne la maggior concentrazione in miscela. Una quantità maggiore di FEC potrebbe instaurare fenomeni svantaggiosi per la cella, come la formazione di un SEI di spessore troppo elevato e tale da bloccare la conduzione degli ioni Li. Il peso e il costo del dispositivo subirebbero un incremento, andando a incidere sulla capacità specifica stessa della cella nel suo complesso e sulla sua eventuale commercializzazione. La scelta di una quantità pari al 5%wt. di additivo FEC risulta pertanto vincente per garantire l'attivazione e la protezione del silicio, senza rinunciare alla conducibilità e alla stabilità della cella. Di seguito si farà riferimento all'elettrolita dello zolfo con 5%wt. di FEC solo come "FEC".

## 4.3 Confronto tra i due elettroliti

## 4.3.1 Prove galvanostatiche

Per studiare le prestazioni del materiale anodico al silicio sintetizzato in combinazione con un elettrolita adatto ad essere combinato con un catodo allo zolfo, state condotte prove galvanostatiche sull'elettrolita FEC, precedentemente caratterizzato, in confronto all'elettrolita STD, composto dalla miscela LP30 (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC 1/1 v/v) comunemente nota e usata nelle batterie al silicio, ma additivata con 1%wt. VC.

Le *coin cell* sono state montate e testate con il protocollo di base, come descritto nel paragrafo precedente. La corrente con C-*rate* pari a C/10 per i primi due cicli è necessaria per dare il tempo al SEI *layer* e ad altre eventuali reazioni parassite di avvenire in modo adeguato e completo, in modo da ottenere un sistema il più possibile stabile. La corrente nominale (1C) è, invece, necessaria per valutare la stabilità delle semi-celle per un elevato numero di cicli ad una velocità di carica e scarica realistica rispetto le tempistiche richieste dagli utilizzatori finali.

Durante il montaggio è necessario porre attenzione a diversi fattori che possono influenzare la resa delle celle, al fine di montare celle maggiormente paragonabili in modo diretto tra loro. Tra questi è importante effettuare nello stesso ordine e modalità le operazioni di montaggio della cella; essendo, infatti, condotto manualmente, è consigliabile non cambiare l'operatore (ho montato personalmente le celle studiate e caratterizzate necessarie allo svolgimento di questo elaborato). Bisogna scegliere elettrodi al silicio di uguale massa: le diverse stese, sebbene ottenute dalla stessa polvere, carbone e *binder*, possono presentare leggere disuniformità nello spessore, causate da leggere variabilità nella viscosità dello *slurry*. La corrente, calcolata sul peso, garantisce che ogni cella sia sottoposta ad un pari regime e stress sul materiale. È buona norma, infine, evitare che vi siano variazioni di tempo intercorso tra l'aggiunta dell'elettrolita, i cui solventi sono altamente volatili, e la sigillatura della cella.

La capacità specifica ottenuta dalle prove è presentata in Figura 4.9, in cui è riportato un solo risultato per tipo di elettrolita, frutto di una media di valori di più celle testate per ogni elettrolita. Nonostante alcune piccole variazioni le celle si sono mostrate ripetibili e i risultati confrontabili.



**Figura 4.9**: Capacità specifica ottenuta da prove galvanostatiche di celle con l'elettrodo sintetizzato, separatore FG con l'elettrolita STD e FEC, Li metallico.

I risultati di queste prove galvanostatiche evidenziano un netto miglioramento in capacità specifica dovuto all'uso della miscela innovativa. L'elettrolita con FEC mostra un andamento stabile per i primi circa 50 cicli, in cui la capacità/g di silicio si attesta a valori intorno o superiori ai 2000 mAh/g; successivamente, il sistema verifica un graduale deterioramento e le sue prestazioni calano lentamente, attestandosi comunque su valori di capacità nettamente superiori a quelli ottenibili dall'elettrolita STD. Nonostante l'efficienza coulombica della miscela FEC sia leggermente inferiore a quella STD (99%), si attesta a valori di circa 98,5%; tale differenza non è stata, quindi, considerata rilevante. L'elettrolita STD mostra, invece, un subitaneo calo nei primi circa 50 cicli, per poi stabilizzarsi ad un valore pressocché costante anche ad elevato numero di cicli.

Il calo di capacità presente in entrambi i sistemi può corrispondere ad un depauperamento dei due carbonati a seguito della fratturazione del SEI ad elevato numero di cicli. Diversi articoli [55, 73] riportano, inoltre, che la formazione di ulteriore SEI potrebbe danneggiare la conducibilità elettronica del materiale attivo, in particolar modo del silicio. Un SEI in grado di condurre Li<sup>+</sup> non implica, infatti, un SEI capace di trasportare elettroni: spesso, al contrario, tale strato è a base polimerica e non conduttivo elettricamente, portando ad una polarizzazione dell'elettrodo. Risulta, quindi, importante ottenere una morfologia stabile fin dai primi cicli, effettuando una formazione del SEI stabile e duraturo.

Il valore ottenuto dall'elettrolita STD allo stabilizzarsi della cella ammonta a circa 1000 mAh/g di silicio ed è in linea con recenti valori presenti in letteratura. Questo risultato permette, quindi, anche di valutare l'efficacia della sintesi del materiale anodico al silicio. Valori simili sono stati registrati da un materiale simile, composto da nanofilm di silicio ossidato, testato su celle caricate e scaricate con corrente nominale, con lo stesso elettrolita, ma privo dell'additivo VC [74], riportato in Figura 4.10.



**Figura 4.10**: Capacità specifica ottenuta da celle con l'elettrolita EC:DMC 1/1 v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub> 1%wt. VC e un materiale elettrodico al silicio a diversi stadi di passivazione. Adattata da [74].

Va ricordato che nel caso in esame sono presenti anche le nanospugne e il grafene, che possono accumulare una, seppur minima, capacità specifica; d'altro canto, però, nel sistema in esame potrebbe essere presente il problema della segregazione del silicio, nonostante le accortezze mantenute durante la sintesi. Tale frazione del materiale ad elevata capacità graverebbe nel *mass loading*, ma senza esplicare effettivamente la sua funzione, rimanendo non accessibile all'elettrolita in quanto nascosto all'interno della matrice carboniosa, senza partecipare alle redox necessarie per completare la reazione elettrochimica della cella. I due effetti opposti presentati potrebbero però elidersi a vicenda, per cui i risultati ottenuti dalla parte del silicio attivo, accessibile agli ioni Li<sup>+</sup>, e dalle CNS, risultino paragonabili con quelli attesi da letteratura, confermando la bontà del materiale sintetizzato.

Per effettuare un adeguato confronto con la bibliografia in esame, va sottolineato inoltre che l'elettrolita STD studiato nell'elaborato presenta anche l'aggiunta dell'additivo VC. L'effetto di tale carbonato potrebbe essere ascrivibile all'elevata, ma instabile, capacità ottenuta dalla cella nei primi cicli, maggiore rispetto ai cicli equivalenti riportati in [74], ottenuti con una miscela senza tale additivo. La presenza di tale fenomeno solo nei primi cicli potrebbe, infatti, evidenziare il tipico problema dei carbonati presenti in basse percentuali in peso: il deterioramento del SEI da essi formato che causa un continuo depauperamento di tale reagente in soluzione, fino ad un suo esaurimento.

Un confronto più diretto può essere fatto tra i risultati ottenuti dalle celle con il materiale composito sintetizzato e i risultati presentati da [75] in un recente articolo (datato 2020). I risultati, presentati in Figura 4.11, sono stati ottenuti testando due tipi di materiale diverso, nanoparticelle di silicio commerciali con il 12% di ossigeno e silicio nano-poroso sintetizzato in strutture nanometriche dagli stessi autori.



**Figura 4.11**: Capacità specifica ottenuta da celle con l'elettrolita EC:DMC 1/1 v/v, 1 M LiPF<sub>6</sub> 1%wt. VC e un materiale elettrodico al silicio. Adattata da [75].

Entrambi i risultati sono stati testati con un elettrolita di medesima composizione a quello STD usato in questo elaborato, per cui i risultati in blu, rappresentanti le nanoparticelle commerciali, sono paragonabili in modo più diretto con il caso in studio. Le correnti usate da [26] sono state C/20 per il primo ciclo e C/2 per i restanti cicli. Correnti più basse, in grado di stressare meno il materiale, dovrebbero far salire la capacità specifica, ma la differenza di capacità va valutata considerando anche il diverso *mass loading*. La %wt. di silicio su ogni dischetto risulta, infatti, essere maggiore per l'articolo di cui sopra.

Il trend ottenuto dall'elettrolita STD sul materiale composito sintetizzato si mostra quindi in linea, nonostante le variazioni del materiale anodico nelle diverse prove, con i risultati presenti in letteratura, tranne per la decrescita iniziale di capacità. L'elettrolita del sistema a base zolfo mostra, invece, un risultato superiore anche in confronto con gli articoli precedentemente riportati. La miscela innovativa, che ospita una %wt. maggiore di un diverso additivo senza evidenziare svantaggi di instabilità termica o elettrochimica, appare quindi molto promettente per aumentare la capacità ottenibile dai materiali anodici al silicio. Come riscontrato da successivi risultati, l'interazione di tale miscela risulta in un incremento di capacità specifica anche con le sole CNS rispetto l'elettrolita STD. La miscela potrebbe garantire le elevate performance riscontrate grazie a diversi fattori, ogni suo componente è, infatti, diverso rispetto l'elettrolita STD.

Il sale di litio LiTFSI è stato caratterizzato da [70] all'interno di una miscela con EC: DMC 1:1, come nello STD, su un elettrodo al silicio composito con carbone superconduttivo. I due sali hanno mostrato comportamenti molto simili a LiPF<sub>6</sub>, presente in STD, sia in riferimento a stabilità e che a conducibilità. La variazione del solo sale non mostra quindi sensibili vantaggi.

Le miscele di solventi potrebbero, invece, apportare variazioni significative per i fenomeni interni alla cella, in particolare per quanto riguarda la formazione del SEI *layer*. È noto che nell'elettrolita STD la riduzione di EC porti alla formazione di un SEI prevalentemente organico, maggiormente instabile [54].

Nell'elettrolita tipico dello zolfo questo fenomeno è assente non solo grazie alla presenza di una maggior quantità di additivo, ma anche grazie all'eliminazione di questo solvente a favore di una sostanza meno sensibile alla variazione di potenziale della cella e che potrebbe formare composti più stabili all'interfaccia.

Una volta dimostrata l'efficienza della nuova miscela proposta si è passati a caratterizzare il nuovo sistema, per studiarne le cause che permettono all'elettrodo al silicio di accumulare una maggior quantità di energia. Effetti particolari osservati su questo sistema durante le prove di *cycling* sono:

- Elevata irreversibilità dei primi due cicli condotti a bassa corrente
- Diminuzione e successivo incremento della capacità del sistema nei primi 10-15 cicli
- Velocità di carica e scarica della prima litiazione nettamente superiore alle celle con elettrolita STD.

Queste caratteristiche hanno portato a stilare diverse ipotesi, che sono state vagliate effettuando ulteriori caratterizzazioni dei sistemi in esame e analizzando i dati ottenuti in maniera più approfondita.

La caratteristica presentata dalle celle, sia con FEC che con VC, di richiedere maggior tempo per completare la litiazione rispetto a quello necessario per la delitiazione, è sintomo di irreversibilità del materiale anodico. Si evince che non tutti gli ioni litio trasferiti al silicio riescono a liberarsi da questa nuova lega e tornare al litio metallico.

Una bassa efficienza coulombica per i primi cicli corrisponde ai risultati da letteratura, in cui è supposto questo stesso fenomeno [24, 54, 56, 76]. Il primo ciclo a C/10, in cui avviene la prima litiazione, comporta il cambio di fase da cristallino ad amorfo del silicio, fino a raggiungere la nuova fase di lega litio-silicio stabile. Questa variazione è però in parte irreversibile [29], per cui il lungo *plateau*, in cui il potenziale rimane quasi stabile (tra 0.02 V e 0.01 V) e la cella accumula una capacità specifica molto elevata rispetto ai successivi cicli (in Figura 4.12), non è più presente nei successivi cicli.



**Figura 4.12**: Curve di potenziale ottenute da celle con l'elettrodo sintetizzato, separatore FG con l'elettrolita STD e FEC, Li metallico; C-*rate* C/10.

Tale fenomeno contribuisce a decrementare l'efficienza del primo ciclo. La cella con l'elettrolita STD mostra un *plateau* più breve, tale sistema si presenta, quindi, diverso e tale da accumulare una capacità inferiore fin dal primo ciclo. Sebbene l'andamento del potenziale al crescere della capacità del dispositivo sia molto simile nei due sistemi, si può notare una leggera differenza nel valore di potenziale a cui si ha il primo scalino delle due curve al primo ciclo: le due curve si differenziano tra i valori di potenziale 1.5 V – 0.75 V e a 2.2 V, valore al quale l'elettrolita FEC presenta un piccolo *plateau* aggiuntivo.

Questo andamento, a seguito di un confronto con la letteratura, non è stato, infatti, correlato a fenomeni afferenti la litiazione e delitiazione del silicio: la curva di Figura 4.13 è stata paragonata al trend della curva analoga, riportata in Figura xxx, presentata in [77], in cui vengono illustrati i diversi cambi di fasi del silicio a seguito dell'inserzione del litio e della conseguente formazione della lega litio-silicio.



**Figura 4.13**: Curve di potenziale tipiche del silicio (sinistra); rappresentazione schematica della variazione di struttura delle nanoparticelle di silicio durante la litiazione e delitiazione, la variazione di volume non è rappresentata (destra). Adattata da [77].

La prima litiazione presenta un plateau (I) ad un potenziale inferiore a 0.2 V, come le celle testate: a questo valore si ha la variazione della struttura del silicio da cristallina ad amorfa e la formazione della lega con il litio fino ad arrivare alla fase cristallina Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> (II), parzialmente irreversibile e corrispondente alla massima capacità ottenibile dal silicio a temperatura ambiente, 3600 mAh/g [77]. Alla successiva delitiazione il potenziale mostra, come nei risultati sperimentali presentati, un tipico plateau appena sopra a 0.4 V. Durante questa fase si ha la coesistenza di due strutture del silicio e, mentre la cella rilascia l'energia accumulata, avviene la transizione da fase cristallina Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> alla fase amorfa; parte degli ioni litio tornano in soluzione e lasciano la struttura. Gli step IV e V presenti in figura mostrano il profilo di potenziale tipico del silicio quando questo non viene litiato oltre a 0.05 V, valore limite per non innescare la formazione della fase stabile cristallina. I *plateau* della delitiazione, in questo caso, diventerebbero due: poiché questo andamento non è visibile nei risultati ottenuti dal materiale sintetizzato, si può supporre che la litiazione del silicio sia avvenuta correttamente e fino a formare la fase Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>. L'autore riporta, inoltre, che la scelta di non completare la litiazione evitando la formazione della fase stabile presenta il vantaggio di non sottoporre il silicio ad un notevole incremento di volume, ma comporta anche il grosso limite di non poter ospitare ioni litio oltre a quelli presenti nella fase amorfa alla precedente delitiazione. Questo svantaggio è illustrato nella parte destra della Figura 4.13: mentre al proseguire dei cicli, nonostante una parte di silicio rimanga in modo irreversibile nella struttura Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> cristallina, gli ioni litio possono intercalarsi nella struttura durante la litiazione e aumentare la percentuale di struttura amorfa, se il potenziale si fermasse sopra 0.1 V non si avrebbe l'incremento di tale percentuale e la struttura rimarrebbe perennemente quella raffigurata nel secondo disegno dei tre. [77]

I *plateau* a valori superiori di 0.2 V non sono presenti nel grafico da letteratura; a tali valori, presenti invece nei risultati ottenuti, si hanno probabilmente le riduzioni delle diverse specie presenti nell'elettrolita che andranno a costituire il SEI, in particolare dei carbonati. Durante la prima litiazione avvengono, infatti, la maggior parte delle reazioni irreversibili all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Questi fenomeni comportano un aumento della capacità, che arriva a superare quella teorica. La miscela innovativa esplica in questa fase i suoi vantaggi: la sua interazione con il materiale sintetizzato permette di accumulare una capacità specifica nettamente superiore fin da questo primo ciclo rispetto l'elettrolita STD; la formazione del SEI avviene in tempi maggiori (in Figura 1.14). Questo fenomeno implica la riduzione di specie all'interfaccia diverse dallo STD, come da curva di potenziale, e forse in maggior quantità. I vantaggi ottenibili dalla formazione del SEI con l'elettrolita FEC rispetto allo STD sono indubbiamente la causa principale delle migliori prestazioni delle celle contenenti la miscela innovativa.



**Figura 4.14**: Variazione del potenziale rispetto al tempo in celle con l'elettrodo sintetizzato, separatore FG con l'elettrolita STD e FEC, Li metallico; C-*rate* C/10.

Un SEI stabile e uniforme ottenuto dall'elettrolita innovativo spiegherebbe, infatti, la migliorata stabilità a elevato numero di cicli ottenuta da tale dispositivo.

Il trend discendente della curva della capacità specifica ottenuta con l'elettrolita FEC durante i primissimi cicli è, invece, ascrivibile a fenomeni parassiti quali la resistività del SEI, che sarà valutata con tecnica EIS, la variazione di volume del silicio e ad eventi degradanti per l'intero sistema, tra cui l'eventuale fratturazione delle particelle.

Questo trend risulta, però, assente nei corrispettivi cicli della cella con l'elettrolita STD, che contiene lo stesso materiale al silicio. Risulta, quindi, improbabile che il materiale subisca delle trasformazioni e fratture in maniera più accentuata con l'elettrolita innovativo rispetto che con lo standard, dal momento che la capacità risulta maggiore nei cicli successivi proprio con la miscela FEC. Si può supporre che, anche se le nanoparticelle di silicio venissero danneggiate maggiormente con il FEC, questo effetto non presenti un risultato negativo per il dispositivo.

Una eventuale spaccatura delle particelle, anzi, potrebbe portare ad una maggior esposizione del materiale attivo, il silicio, agli ioni litio, favorendone l'inserzione e deinserzione nella sua struttura nei cicli successivi. La dispersione della polvere nel liquido sarebbe, invece, inibita dalla matrice carboniosa sintetizzata, coadiuvata dal SEI *layer*, tale da resistere e garantire correttamente coesione al materiale nonostante tali trasformazioni.

Un fattore che può contribuire ad esporre una maggior quantità di silicio al procedere del numero dei cicli è la presenza di un SEI meno resistivo e con maggior area superficiale, in grado di trasferire più agevolmente e velocemente ioni litio. Questo fenomeno non giustificherebbe la repentina variazione in negativo della capacità, in quanto la formazione di ulteriore SEI aumenterebbe solitamente la capacità accumulabile (per cui al primo ciclo essa può superare il valore massimo teorico).

La presenza del FEC fa, inoltre, supporre l'avvento di un fenomeno ben più probabile, la formazione di HF e la conseguente riduzione da parte di questo acido dello strato di ossido presente sulle nanoparticelle passivate. Tali reazioni superficiali, come descritto nel paragrafo 2.7.2, comportano una perdita di capacità [56].

La miscela innovativa presenta, inoltre, un successivo re-incremento della capacità: i fenomeni degradativi precedentemente supposti vengono, quindi, a terminare o ad essere ricompensati da altre reazioni che diventano prevalenti nel sistema. Questo trend, presentato anche in [56, 31], supporta ancora una volta l'ipotesi dello sviluppo di HF dalla riduzione del FEC e della sua reazione con lo strato di passivazione: una diretta conseguenza sarebbe, infatti, l'incremento della frazione di silicio attivata, come argomentato al paragrafo 2.7.2 e mostrato anche in [78], in cui vengono svolte prove di *etching* su nanoparticelle di silicio ossidate commerciali e ne vengono dimostrate i vantaggi sulle prestazioni elettrochimiche.

Per approfondire il fenomeno che porta la capacità accumulata nei primi cicli a decrescere, per poi ri-aumentare, vengono svolte altre caratterizzazioni. Ulteriori prove galvanostatiche sui due sistemi sono state necessarie per verificare l'indipendenza del fenomeno dal tempo di riposo della cella, preventivo all'applicazione di corrente per effettuare i cicli di scarica e carica, oltre che per valutare la stabilità e la polarizzazione degli stessi.

Le celle sono state montate in modo analogo alle precedenti, ma hanno seguito un diverso protocollo di misura. Si è ritenuto interessante andare a testare i dispositivi in seguito ad un riposo di 24 h, anziché di una sola ora. Indipendentemente dall'identificazione dell'esatta causa del fenomeno di attivazione, è stato possibile investigare la tipologia di reazione, chimica o elettrochimica, che porta a tale comportamento. Durante questo tempo di riposo, infatti, la cella appena montata subisce ugualmente delle trasformazioni, anche se non sottoposta a un'imposizione di corrente.

Nel sistema avvengono, infatti, una serie di reazioni chimiche spontanee, che non necessitano cioè della "spinta" della corrente e della conseguente migrazione degli ioni litio dall'anodo al catodo per chiudere il circuito esterno. Tali reazioni avvengono a causa dell'instabilità superficiale del materiale composito che, a contatto con le specie presenti nell'elettrolita, in particolare con gli ioni derivanti dei sali di litio e carbonati, iniziano a sviluppare un SEI all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.

Se gli effetti che portano ad una doppia inversione di pendenza della curva della capacità al crescere del numero dei cicli dipendessero dal tempo di riposo, e quindi da reazioni di degradazione spontanee, lasciando maggior tempo di riposo alla cella, questa dovrebbe mostrare una tendenza diversa rispetto a quella evidenziata dalla prova galvanostatica con il protocollo usuale. Il risultato delle ciclazioni svolte a seguito delle 24 h di *rest*, sempre con corrente a C/10 per 2 cicli e a 1C per i successivi 100 cicli, sono riportare in Figura 4.15.



**Figura 4.15**: Capacità specifica ottenuta da prove galvanostatiche di celle con l'elettrodo sintetizzato, separatore FG con l'elettrolita STD e FEC, Li metallico; a seguito di 24 h di riposo.

Come è possibile notare dalla figura soprastante, il trend con la doppia inversione è ancora presente, per cui il fenomeno che avviene all'interno della cella è direttamente dipendente dall'imposizione di corrente e dalla presenza di un'ambiente riducente al catodo, e si verifica solo quando la cella inizia ad essere litiata. Questa ipotesi è convalidata anche dalla prova di impedenza (in Appendice A) svolta per una settimana di seguito su una cella identica, contenente l'elettrolita FEC, lasciata a riposo senza nessuna ciclazione. La cella mostra di essere molto stabile, in quanto per 7 giorni il potenziale a circuito aperto rimane quasi costante (tra 3.1 V e 2.9 V), così come l'impedenza ottenuta del dispositivo in esame.

Durante le 24 ore potrebbe formarsi un SEI in seguito a reazioni che richiedono maggior tempo, ma che sono termodinamicamente possibili anche senza l'imposizione di corrente per superare la loro barriera di attivazione, e che non variano la differenza di potenziale di cella. La morfologia e la regolarità di questo solido interfacciale potrebbero anch'esse presentare differenze, avvenendo in tempi più lunghi. Si evince che tale eventuale strano comporta un vantaggio per la cella, che arriva a capacità specifiche superiori.

È, inoltre, possibile che alcune specie presenti nell'elettrolita riescano, nel maggior tempo di riposo, a diffondere e penetrare maggiormente all'interno del *bulk* dell'elettrodo, raggiungendo una maggior quantità di nanoparticelle di silicio.

A seguito di questi molteplici fattori, è evidente come la cella con l'elettrolita FEC aumenti ulteriormente la capacità specifica ottenibile dal dispositivo, arrivando a superare i 2500 mAh/g per quasi 50 cicli. Il sistema contenente l'elettrolita STD, invece, mostra un trend del tutto identico ai risultati precedenti. Il valore costante su cui si attesta il dispositivo è leggermente superiore, ma la differenza non risulta significativa rispetto alle piccole imperfezioni che possono aver influito su tale risultato a seguito del montaggio manuale.

Il netto calo di capacità al 90° ciclo visibile nella curva della cella lasciata a riposo per 24 h con elettrolita FEC nel precedente grafico è stato causato dall'interruzione della prova galvanostatica per svolgere una prova di impedenza, effettuata in parallelo e in modo che fosse paragonabile con la cella con l'elettrolita STD, la quale ha impiegato minor tempo per effettuare tutti e cento i cicli. I risultati di tali impedenze sono riportati in appendice e non mostrano evidenti cambiamenti rispetto ai risultati presentati in seguito su celle testate con il protocollo standard.

La prova nella precedente Figura 4.15 è stata svolta anche su una cella con eguali elettrodi, ma con il separatore imbevuto con un elettrolita ancora differente, composto dalla miscela tipica dello zolfo (DME:DIOX 1:1 v/v, 1 M LiTFSI) e senza l'aggiunta dell'additivo FEC. Tale prova è stata necessaria per studiare l'influenza dell'additivo FEC sul fenomeno della doppia inversione di tendenza della capacità specifica visibile nei primi cicli. Poiché la curva grigia in figura, corrispondente a tale cella, non mostra il fenomeno sotto analisi, si evince che la presenza del carbonato è fondamentale per ottenere l'incremento di capacità desiderato. I valori raggiunti dall'elettrolita dello zolfo tal quale, inoltre, si attestano intorno a 1500 mAh/g(Si), nettamente inferiore rispetto all'elettrolita FEC, ma paragonabili con l'elettrolita STD. Per poter commentare in modo più accurato i risultati di questa tipologia di cella andrebbe svolto un maggior numero di prove, sia di cicli di carica e scarica sia di altre caratterizzazioni; lo studio di questa composizione, non essendo tra gli obiettivi dell'elaborato, non è stato approfondito ulteriormente.

# 4.3.2 Prove galvanostatiche sul materiale carbonioso senza silicio

I risultati di capacità specifica fin qui presentati sono stati ottenuti considerando come *mass loading* di materiale attivo solamente il silicio presente su ogni elettrodo. La capacità specifica teorica di questo materiale è, infatti, superiore a quella del materiale grafitico della matrice che lo ospita, per cui il vero materiale d'interesse è solamente questo componente dell'elettrodo. Per verificare che la capacità ottenuta dal materiale sintetizzato sia effettivamente dovuta al silicio in esso presente e, allo stesso tempo, per valutare se il silicio viene effettivamente raggiunto dagli ioni Li<sup>+</sup> e attivato, sono state svolte prove galvanostatiche di carica e scarica con il medesimo protocollo di montaggio delle celle e sottoposte alle stesse correnti. Tale confronto è utile per scorporare l'effetto capacitivo dovuto alla matrice di nanospugne sintetizzata, di cui non sono quindi presenti caratterizzazioni in letteratura.

I risultati ottenuti sono riportati in Figura 4.16, in confronto con quelli precedentemente ottenuti con i due elettroliti testati con il materiale completo, con il silicio. Per un migliore confronto, la capacità specifica anche per tali prove è stata ricalcolata considerando come *mass loading* sia il silicio che la matrice di CNS, ovvero il 70% in peso, dell'elettrodo finale.

Va specificato che nel materiale al silicio è presente anche il grafene; poiché questo componente è presente in minima percentuale in peso è stato considerato accettabile l'errore nella valutazione della capacità della matrice carboniosa che può derivarne.



**Figura 4.16**: Capacità specifica ottenuta da prove galvanostatiche di celle con l'elettrodo sintetizzato in confronto con l'elettrodo senza silicio, separatore FG con l'elettrolita FEC (sopra) e STD (sotto), Li metallico.

I risultati mostrano che le nanospugna contribuiscono per meno di un quarto della capacità ottenuta dall'elettrodo finale. Le nano spugne, sebbene presenti in maggiore quantità, hanno infatti una capacità specifica teorica di un ordine di grandezza inferiore rispetto al silicio.

Tali prove mostrano che il materiale riesce effettivamente a far partecipare il silicio inglobato alle reazioni elettrochimiche di cella, che arriva così ad ottenere una capacità specifica decisamente superiore rispetto ad un materiale grafitico o carbonioso.

Osservando i due grafici di Figura 4.16 è, inoltre, possibile notare una differenza nelle performance ottenibili nei due diversi dispositivi: la cella con le CNS e l'elettrolita FEC mostra una capacità superiore, che si attesta intorno a 130 mAh/g (CNS), anziché gli 80 mAh/g (CNS) scarsi ottenibili dall'elettrolita STD. La miscela innovativa mostra, quindi, una interazione favorevole anche con la stessa e sola matrice carboniosa, oltre che con il silicio che essa ospita; permette così di ottimizzare il sistema nella sua interezza, supportando i precedenti risultati a favore di questo elettrolita. È interessante notare, inoltre, che questo elettrolita permette alla cella di aumentare leggermente la capacità specifica all'aumentare del numero dei cicli fino a stabilizzarsi ad un valore massimo che non viene superato neanche oltre i 100 cicli: la prova è stata proseguita oltre i 100 cicli (in Appendice B) i risultati che mostrano la stabilità del sistema.

Questo effetto non è assimilabile a quello osservato nelle celle al silicio, in cui l'aumento è presente solo nei primi 20 cicli, non è stabile ed è molto repentino; potrebbe, invece, essere dovuto ad un effetto capacitivo delle CNS o del SEI layer formato sulla loro superficie. Tralasciando i primi due cicli di stabilizzazione, l'efficienza coulombica di questi sistemi è molto elevata.

Essendo i risultati ottenuti dai due elettroliti differenti tra loro anche sulla sola matrice carboniosa ed essendo le CNS un materiale di sintesi innovativo, sono state svolte prove galvanostatiche a correnti molto basse per testare la capacità specifica massima ottenibile da tali dispositivi, per avere così un ordine di grandezza della capacità teorica del materiale, limite massimo a cui cercare di tendere ottimizzando il dispositivo. I risultati, ottenuti da celle montate seguendo il solito protocollo e sottoposte a 5 cicli con una corrente C/20, calcolata sul peso dei materiali carboniosi dell'elettrodo, sono riportati in Figura 4.17.



**Figura 4.17**: Capacità specifica ottenuta da prove galvanostatiche di celle con l'elettrodo senza silicio, separatore FG con l'elettrolita FEC e STD, Li metallico; C*-rate* C/20.

La capacità specifica teorica ottenuta sperimentalmente, media delle capacità rilevate tra il II e il IV ciclo, si attesta ad appena sotto i 400 mAh/g se in combinazione con l'elettrolita FEC, mentre con lo STD arriva solo a 250 mAh/g.

La capacità ottenuta sperimentalmente è probabilmente inferiore alla reale teorica, si può quindi notare come la matrice sintetizzata abbia un andamento con l'elettrolita innovativo tale che potrebbe porla come competitrice alla grafite comunemente utilizzata. Grazie anche alla sua elevata stabilità, il materiale sintetizzato acquista con il nuovo elettrolita ulteriore valore.

Avendo note le percentuali in peso dei diversi componenti dell'elettrodo e le loro capacità, è possibile calcolare la capacità specifica teorica degli elettrodi di sintesi. La media pesata della capacità specifica ottenibile è stata calcolata considerando un 25%wt. di silicio, di capacità 3600 mAh/g, mentre il materiale carbonioso, presente al 65%wt. tra CNS e C45 (per questo calcolo si è approssimato che il *carbon black* possa raggiungere la capacità della matrice di nanospugne, ipotesi abbastanza irrealistica, ma che può bilanciarsi con la presenza del grafene nel materiale finale al silicio, elemento con una sua capacità seppur presente in minor quantità). Per la capacità teorica delle CNS sono stati utilizzati i risultati sperimentali della prova a C/20, diversi per i due elettroliti studiati. Si sono, così, ottenute le capacità specifiche teoriche medie pesate: 1130 mAh/g per l'elettrolita STD e 1170 mAh/g con l'elettrolita FEC.

I risultati riportati in Figura 1.16 si attestano pertanto a valori ancora lontani da quelli stimati come massimali dei dispositivi in esame. Le motivazioni che giustificano questo risultato sono molteplici: *in primis* l'irreversibilità della prima litiazione del silicio, per cui una parte di materiale a seguito del passaggio da silicio cristallino ad amorfo a lega silicio-litio stabile non sarà nuovamente trasformabile in amorfo durante le successive delitiazioni.

Il C-rate, inoltre, è elevato e causa *stress* sul sistema, allontanando i processi dall'idealità e dalla reversibilità; il SEI *layer* inevitabile costituisce un ulteriore elemento di irreversibilità. Va inoltre considerata la possibilità che non tutto il silicio presente riesca effettivamente ad attivarsi: una parte di questo materiale potrebbe, infatti, rimanere segregato all'interno della matrice, difficilmente raggiungibile dagli ioni Li<sup>+</sup>. Per valutare la capacità specifica ottenuta in pratica dal 25% di silicio presente nel materiale combinato con le due miscele e testato con il protocollo di *cycling* di base è stata seguita la seguente formula:

$$Capacità specifica sperimentale del silicio = \left[ \begin{pmatrix} Capacità ottenuta \\ 0,9 * peso elettrodo \end{pmatrix} - (capacità teorica CNS * 0.65) \right] /_{0.25}$$
(4.3)

da cui si ottiene che, con l'elettrolita STD, il silicio esplica una capacità specifica di 920 mAh/g (Si), pari al 25% della capacità teorica massima; con l'elettrolita FEC, invece, tale valore sale a 1626 mAh/g (Si), ovvero il 45% del valore teorico ottenibile dal silicio.

### 4.3.3 Prove di stabilità a basse correnti

Per scorporare l'influenza delle elevate correnti di carica e scarica dal problema della segregazione, al fine di valutare l'attivazione del silicio, sono state svolte prove galvanostatiche a correnti basse, a cui la polarizzazione è minore così come le irreversibilità che causano perdite in prestazioni. Le celle con i due elettroliti, montate seguendo il normale protocollo, sono state, quindi, sottoposte a prove galvanostatiche con C-rate di C/10 per 10 cicli dopo 1 h di riposo. I risultati sono mostrati in Figura 4.17.



**Figura 4.17**: Capacità specifica ottenuta da prove galvanostatiche di celle con l'elettrodo al silicio, separatore FG con l'elettrolita FEC e STD, Li metallico; C*-rate* C/10.

In tale prova non è risultato visibile il fenomeno della doppia variazione di tendenza della capacità specifica, che era stato connesso alla decomposizione del FEC in HF e della sua conseguente reazione con lo strato passivante del silicio. I diversi tempi di carica e scarica potrebbero sopprimere tale fenomeno, oppure il guadagno in capacità specifica ottenuto grazie alla bassa corrente imposta potrebbe nasconderne le tracce. Il SEI formato in tali condizioni potrebbe, inoltre, essere diverso e a sua volta compensare il calo di capacità. I valori ottenuti dall'elettrolita FEC ancora una volta superano le aspettative: la capacità specifica calcolata sulla massa del silicio supera i 3000 mAh/g per dieci cicli, avvicinandosi alla capacità teorica del silicio e attestandosi a 3300 mAh/g. La capacità ottenuta dal 25%wt. di silicio in questo caso è pari a circa 2500 mAh/g, arrivando quindi al 70% dell'ottenibile. Per l'elettrolita STD, il risultato ottenuto si è mostrato inferiore rispetto al FEC anche in questa prova: la capacità della cella ha superato i 2500 mAh/g e l'utilizzo del silicio è risultato pari al 42% circa dell'ottenibile (con una capacità specifica stimata come attribuibile a tale materiale di circa 1500 mAh/g).

Il grafico del potenziale in funzione della capacità specifica per alcuni tra i primi dieci cicli, in Figura 4.18, mostra che le celle a correnti basse presentano un'elevata stabilità, in particolar modo quelle contenenti l'elettrolita FEC.



**Figura 4.18:** Curve di potenziale ottenute da celle con l'elettrodo al silicio, separatore FG con l'elettrolita FEC e STD, Li metallico; C-*rate* C/10.

Tralasciando il primo ciclo in cui avvengono notevoli fenomeni irreversibili, i cicli successivi presentano curve di potenziali così simili da sovrapporsi. Le curve del potenziale alla scarica successivi al primo ciclo suggeriscono, inoltre, la presenza di due distinti *plateau*, a 0.25 V e 0.5 V che, come illustrato precedentemente in Figura 4.13, indicano una de-inserione del litio da una lega amorfa, senza transizione di fase dalla struttura Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> cristallina. Questo fenomeno potrebbe evitare l'elevato incremento di volume e preservare il materiale dell'elettrodo.

Le prove galvanostatiche evidenziano, quindi, un netto miglioramento dovuto all'uso dell'elettrolita dello zolfo additivato con il 5%wt. di FEC. I risultati garantiscono una ulteriore crescita della capacità specifica nel caso in cui sia lasciato un tempo maggiore per la formazione del SEI *layer* tramite un *rest* di 24 h o grazie a C-*rate* inferiori. Le stesse CNS presentano un comportamento più stabile e più performante grazie all'elettrolita innovativo. Sembrerebbe inoltre che, oltre al SEI *layer* formato da specie diverse e tale da essere più stabile, un ulteriore vantaggio nell'uso di questo elettrolita e in particolare del FEC derivi da una maggior attivazione del silicio. Per studiare tale fenomeno viene svolta una CV, tecnica in grado di fornire informazioni sulla capacità correlate ai fenomeni interni che avvengono ai materiali presenti nella cella.

#### 4.3.4 Voltammetria ciclica

Questa tecnica elettrochimica è stata svolta per studiare il comportamento del materiale della cella a seguito di una scansione di potenziale, misurando la risposta in corrente del sistema. Lo scopo ultimo è quello di valutare la presenza nella curva risultante dei picchi tipici del silicio e osservarne la variazione per correlare il risultato con quelli ottenuti dalle prove galvanostatiche, al fine di convalidare l'ipotesi di una crescente attivazione del materiale al procedere del numero dei cicli. La *El-cell* montata per questo test presenta gli stessi componenti delle celle analizzate precedentemente. Questa tecnica è stata svolta unicamente sull'elettrolita con FEC in modo da studiare il fenomeno riscontrato solo nell'uso di tale miscela: la repentina variazione dell'andamento della capacità specifica nei primi cicli. La velocità di scansione applicata è stata pari a 0.01 V/sec e i valori di potenziale minimo e massimo hanno rispettato gli stessi valori impostati nelle prove di carica e scarica (0.01 V- 2 V), scelti in modo da non innescare fenomeni irreversibili e degradanti di elettrolita o elettrodi. Il risultato è mostrato in Figura 4.19.



**Figura 4.19:** Voltammetria ciclica di una cella con elettrodo al silicio, separatore FG con elettrolita FEC, elettrodo in litio metallico. *Scan rate* 0.01 V/s.

La voltammetria evidenzia che il silicio disponibile per accumulare la capacità della cella aumenta al proseguire dei cicli: i picchi caratteristici del materiale diventano, infatti, sempre più evidenti e mostrano che la quantità di materiale attivo è maggiore dal secondo ciclo in poi. L'intensità di tali picchi è proporzionale alla quantità di materiale che accoglie all'interno della sua struttura gli ioni litio durante la prova, ed è quindi effettivamente attivo, mentre l'area interna alla curva è proporzionale alla capacità della cella.

La curva è da leggere partendo dall'estrema destra del grafico, seguendo prima il tratto discendente, corrispondente alla litiazione; successivamente, risalendo di potenziale seguendo il tratto superiore della curva fino a ritornare a destra del grafico, a 2 V, è possibile osservare i fenomeni che avvengono nel materiale durante la delitiazione. È possibile in questo modo correlare ogni picco ad uno specifico plateau riscontrato nel grafico della curva di potenziale. Il picco ad un potenziale di circa 0.25 V nella parte bassa della curva indica il cambio di fase da amorfo a cristallino (Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>) del silicio; durante la delitiazione, invece, sono presenti due picchi: a 0.3 V, corrispondente alla delitiazione della fase amorfa, e 0.45 V, tipico della delitiazione della fase cristallina [73]. È interessante notare in particolare che al primo ciclo non è presente il tipico andamento a 0.25 V dovuto al cambio di fase, così come è assente la delitiazione della fase amorfa. Questo fenomeno può far supporre che in questo caso la formazione del SEI è stata talmente invasiva per il sistema da aver limitato l'inserzione del litio nella struttura del silicio, inibendone la completa transizione di fase attesa. Nei cicli successivi, invece, i picchi risultano in crescita, la variabilità è più accentuata tra il I - II e tra il II - III ciclo. In particolare, risulta sempre più accentuato il picco a 0.3 V, tipico della delitiazione della fase amorfa: questa fase è quella maggiormente reversibile e, quindi, fondamentale per ottenere una elevata capacità per un maggior numero di cicli.

I risultati ottenuti da questa prova contrastano il tipico andamento decrescente dei picchi riscontrato in letteratura [79], ma va ricordato che tali risultati non sono direttamente confrontabili in quanto la sintesi del materiale al silicio e l'elettrolita sono differenti.

Queste osservazioni supportano l'ipotesi di una liberazione del silicio dal suo strato passivante, che spiegherebbe l'aumento della presenza del Si direttamente disponibile all'elettrolita per la reazione elettrochimica. Durante il procedere dei cicli è, inoltre, possibile che l'elettrolita riesca a penetrare maggiormente in profondità della matrice carboniosa, raggiungendo parte del silicio segregato al suo interno.

In questo grafico non è presente, invece, il repentino calo in capacità riscontrato nei primi cicli a 1C durante le prove galvanostatiche. Questo effetto può essere compreso riflettendo sul tempo intercorso per ottenere la curva della CV rispetto i risultati delle prove galvanostatiche. Nonostante il tempo di rest, come precedentemente dimostrato, non influisce sensibilmente sul fenomeno dell'attivazione, in tale prova la cella non è a riposo ma sta subendo un'imposizione di potenziale per cui genera o subisce una corrente, capace di innescare reazioni interne diverse da quelle chimiche spontanee. I cicli della voltammetria, avendo una variazione di potenziale costante nel tempo di 0.01 V/s, non permettono alla cella di giungere ad una litiazione e delitiazione profonda nei primissimi cicli tanto quanto quella osservata durante le prove di carica e scarica a corrente C/10, in cui tali fenomeni avvengono in più di 10 h. I dati registrati dalla CV impiegano invece circa 7 h per completare un ciclo completo. La conseguenza di tale differenza può quindi essere un progressivo aumento della quantità di silicio che prende parte alle reazioni elettrochimiche ciclo dopo ciclo, oltre che una continua formazione del SEI che contribuisce ad accrescere la capacità del sistema. Un altro fattore che può contribuire ad una maggior attivazione del silicio all'aumentare dei cicli è la continua rimozione dello strato passivante dalle nanoparticelle da parte dell'HF formato dalla decomposizione del FEC.

Ne risulta che l'area interna, direttamente proporzionale alla capacità del dispositivo, aumenta al procedere dei cicli; fa eccezione il primo ciclo, che presenta un'area molto maggiore: la prima litiazione, come noto, si discosta molto dai successivi cicli, a causa della riduzione del FEC e di altre specie che andranno a formare il SEI.

La prova è stata ripetuta sulle CNS al fine di confrontare l'interazione tra elettrolita FEC ed elettrodo evidenziata da tale caratterizzazione, in Figura 4.20. Il confronto delle due CV evidenzia nuovamente la differenza di capacità accumulabile nei due materiali elettrodici.



**Figura 4.20**: Voltammetria ciclica di una cella con elettrodo al silicio vs. elettrodo senza silicio, separatore FG con elettrolita FEC, elettrodo in litio metallico. Velocità di scan: 0.01 V/s.

La prova dimostra che il silicio contribuisce in maniera significativa ad accumulare capacità specifica nel dispositivo, le due aree interne alle curve sono, infatti, molto diverse. Il materiale grafitico delle CNS, inoltre, come atteso, non presenta i picchi tipici della litiazione e delitiazione del silicio, evidentemente caratteristici del materiale. In Figura 4.21, la voltammetria ciclica completa del materiale CNS con l'elettrolita FEC.



**Figura 4.21:** Voltammetria ciclica di una cella con elettrodo senza silicio, separatore FG con elettrolita FEC, elettrodo in litio metallico. Velocità di scan: 0.01 V/s.

La curva del primo ciclo si distingue tra i due materiali, ma entrambi nel tratto discendente (litiazione) presentano un picco a 1.4 V; tale andamento particolare nella curva CV non è direttamente attribuibile a reazioni quali intercalazione o inserzione né nel materiale cristallino, né nella matrice, ma dipende esclusivamente dall'elettrolita e la sua reattività con il materiale sintetizzato completo.

Questa caratteristica supporta l'ipotesi che le reazioni irreversibili di formazione del SEI dovute alla presenza del FEC avvengono in modo molto marcato nel primo ciclo rispetto che negli altri.

## 4.3.5 XRD

Come è stato illustrato nella sezione 2.1, contestualmente alla trattazione dei fenomeni che portano alla transizione di fase della struttura del silicio, e ripreso nelle precedenti prove sperimentali, questo materiale è destinato a cambiare completamente la sua struttura una volta che è stato attivato all'interno di una cella elettrochimica. L'inserzione del litio nella sua struttura crea una lega litio-silicio amorfa e, se la litiazione è completa, cristallizza nella forma Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>. La presenza di tali fasi amorfe e cristalline può essere studiata attraverso l'analisi ai raggi X.

Questa caratterizzazione risulta, quindi, fondamentale all'interno dell'elaborato per determinare qualitativamente la porzione attivata del silicio presente nell'elettrodo e che, a seguito dei cicli di carica e scarica, è riuscita ad essere correttamente litiata e delitiata. Il confronto dei risultati da elettrodi testati con i due diversi elettroliti permetterà, inoltre, di approfondire l'ipotesi dell'attivazione del silicio in presenza del FEC. Si è dunque deciso di sottoporre all'analisi XRD diversi campioni: la nanopolvere di silicio ossidata al 3%wt. tal quale, il materiale sintetizzato con il silicio inglobato in CNS e grafene, e due elettrodi a seguito di prove galvanostatiche eseguite secondo il protocollo di base.

Le prove sulla nanopolvere prima e a seguito della sintesi sono necessarie sia per avere un riferimento dei picchi del silicio del materiale presente nell'elettrodo finale, sia per dimostrare che le nanopolveri non hanno subito alcuna trasformazione a seguito delle diverse fasi di sintesi. La matrice carboniosa, essendo amorfa, non dovrebbe comportare la presenza di nessun picco nei risultati ottenuti dal materiale completo.

In Figura 4.22 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove XRD, analizzati tramite il programma X'Pert.



**Figura 4.22**: Analisi XRD dei campioni: a) nanopolvere di silicio ossidata al 3%; b) materiale anodico al silicio; c) elettrodo al silicio (con collettore di corrente in rame) dopo 102 cicli con l'elettrolita STD e d) elettrodo al silicio su rame dopo 102 cicli con l'elettrolita FEC.

I risultati dei primi due campioni confermano la stabilità del silicio a seguito della sintesi della matrice carboniosa; la minor risoluzione dei picchi è dovuta alla presenza di una elevata quantità di materiale amorfo, la matrice per l'appunto. I risultati ottenuti a seguito delle prove galvanostatiche del materiale con i due diversi elettroliti conferma ancora una volta la superiorità dell'elettrolita innovativo rispetto allo STD in combinazione con l'elettrodo sintetizzato. Tralasciando i picchi oscurati dai rettangoli grigi in figura, dovuti al collettore di corrente (rame cristallino), è possibile notare che l'intensità dei picchi tipici del silicio (alle posizioni  $2\theta = 29^{\circ}, 47^{\circ}, 56^{\circ}$ ) è maggiore per il sistema con l'elettrolita STD rispetto al FEC. Questo risultato implica che, con l'elettrolita STD, l'elettrodo non riesce ad attivare efficacemente tutto il silicio presente, in quanto tale materiale sembra non subire l'atteso cambio di fase da cristallino ad amorfo. La transizione sarebbe infatti irreversibile, la presenza dei picchi indica che una quota parte di silicio non è mai stata litiata, ma è rimasta segregata nella matrice. La presenza dei picchi del rame, di elevata intensità in quanto il collettore di corrente è presente con uno spessore anche superiore di quello del materiale attivo, non permette di ottenere una stima adeguata della quantità di silicio cristallino residua. I calcoli della capacità sperimentale del silicio precedentemente ipotizzati risultato affrancati da questo risultato.

L'elettrolita FEC mostra, invece, una maggior interazione con l'elettrodo, in quanto i picchi del silicio cristallino presentano un'intensità molto ridotta o non sono visibili, nascosti dal rumore dello strumento.

Seppur quindi anche con questo elettrolita una parte del materiale attivo rimane segregata, come si evince dai caratteristici picchi del silicio, il risultato supporta anche in questo caso i calcoli effettuati per stimare la capacità ottenuta dal silicio nella cella, superiore a quella con la miscela STD.

Nel risultato ottenuto dall'elettrodo testato in presenza del FEC è, inoltre, visibile un ulteriore picco: questo risultato mostra una nuova fase cristallina formatasi all'interno del materiale.

Confrontando il risultato con la letteratura, in Figura 4.23 è stata ottenuta la conferma della completa litiazione del silicio: tale picco appartiene infatti alla fase cristallina  $Li_{15}Si_{4}$ .



**Figura 4.23**: XRD di un elettrodo al silicio litiato e delitiato, confrontato ai picchi tipici della fase cristallina  $Li_{15}Si_4$ . Nel cerchio arancione è evidenziato il picco riscontrato nel campione analizzato. Adattata da [56]

Il picco a  $2\theta = 39$ , caratteristico della fase Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>, risulta evidente solo nel sistema con il FEC poiché la sua intensità è presumibilmente maggiore rispetto a quella presente nel sistema con l'elettrolita STD. Tale picco conferma che, sebbene anche in presenza del nuovo elettrolita una parte del silicio rimane segregata, la miscela innovativa permette al materiale sintetizzato di esplicare maggiormente la sua capacità. Le cause che possono portale a tale vantaggio sono il fenomeno di riduzione da parte dei prodotti di decomposizione del FEC della barriera di ossido superficiale dalle nanoparticelle esposte all'elettrolita e disponibili per la litiazione, una incrementata bagnabilità e permeazione del materiale sintetizzato da parte dell'elettrolita, ed una effettiva minor resistenza opposta al moto degli ioni litio dal SEI formato da tale miscela innovativa.

Per valutare la resistenza generata dal SEI *layer* nei due dispositivi a confronto sono state svolte delle EIS.

## 4.3.6 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Per monitorare i fenomeni e studiare la resistenza dei componenti interni al dispositivo sono state svolte ulteriori prove elettrochimiche, mediante la tecnica di impedenza. Tali analisi sono state effettuate su celle con il materiale a base silicio e i due elettroliti a confronto; sono state successivamente svolte prove di impedenza su elettrodi di sole CNS e su celle simmetriche al litio, per assicurarsi che le interazioni matrice carboniosa - elettrolita o litio - elettrolita non contrastassero l'andamento osservato.

Le misure EIS sono state condotte:

- Dopo un'ora di *rest*, preso dal momento in cui è stata assemblata la cella;
- Dopo la prima litiazione, ovvero dopo la prima scarica, effettuata ad un C-rate C/10;
- Dopo la prima delitiazione (carica a C/10);
- Dopo la seconda delitiazione (carica a C/10, ultimo passaggio prima di effettuare i cicli a corrente nominale);
- Dopo i 100 cicli di carica e scarica a 1C.

La scelta di effettuare queste misure deriva dalla necessità di studiare la morfologia dell'elettrodo a base silicio nei diversi stati di carica, completamente litiato e delitiato, oltre ad osservare l'evoluzione del sistema tra i primi due cicli di assestamento e formazione del SEI *layer* e a seguito dei cento cicli.

La tecnica è non distruttiva e non apporta nessuna modifica al sistema, ma per effettuare una misura corretta è necessario attendere che il valore di OCV si stabilizzi, per cui sono stati necessari *rest* della cella di 30 min prima di ogni misura, assenti nelle normali prove galvanostatiche. Una delle condizioni necessarie per poter applicare e interpretare correttamente questa tecnica di caratterizzazione è, infatti, che il sistema sia in equilibrio. Prima di ogni impedenza la cella viene, quindi, lasciata a riposo mentre il suo potenziale si assesta intorno al suo valore di equilibrio. A seguito della litiazione, la OCV aumenterà leggermente, da 0.01 V fino a 0.2 V, mentre a seguito della delitiazione si avrà una leggera diminuzione, da 2 V fino a circo 1.8 V. La variazione del potenziale durante la sua stabilizzazione è, però, sufficientemente piccola da essere considerata irrilevante agli scopi dell'analisi. Risulta però non effettuabile una misura corretta al valore più basso e più alto della cella (completamente litiata o delitiata) poiché la cella risulta troppo instabile: il potenziale cambierebbe troppo velocemente durante la misura, in un tempo paragonabile, come ordine di grandezza, rispetto il periodo dell'onda sinusoidale a voltaggio variabile imposta alla cella. La misura non sarebbe ripetibile, non è quindi possibile trarre realistiche informazioni dal sistema in tale stato.

La scelta di analizzare gli stati di carica ai loro momenti estremi dipende dal fatto che il materiale elettrodico al silicio avrà una morfologia e una composizione diversa nei due momenti, con o senza una gran percentuale di litio al suo interno. La misura finale è presa solo a fine delitiazione, stato paragonabile di potenziale della cella alla prima misura effettuata.

Le prove delle celle complete con i due elettroliti sono mostrate in Figura 4.24, in cui sono riportate le diverse misure ottenute ai vari *step* della caratterizzazione per confrontare in modo diretto la diversità riscontrata tra i due elettroliti; tali misure vengono trattate in seguito separatamente.



**Figura 4.24**: Diagramma di Nyquist dell'impedenza a diverse fasi di carica e scarica di due celle formate da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita STD vs. FEC; elettrodo in litio metallico.

I risultati delle misure di impedenze mostrano innanzitutto una netta differenza tra resistenza della cella con FEC rispetto quella con elettrolita STD: nonostante la %wt. dell'additivo sia inferiore, la miscela elettrolita con il VC oppone un notevole ostacolo al moto degli ioni Li<sup>+</sup>.

I diversi stati della cella a cui è ripetuta la misura, di seguito riportati, evidenziano caratteristiche similari per entrambi gli elettroliti analizzati.

A cella appena montata, il sistema presenta un semicerchio e una lunga retta di diffusione (Figura 4.25).



Figura 4.25: Diagramma di Nyquist dell'impedenza di due celle formate da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita STD vs. FEC; elettrodo in litio metallico. Misura effettuata a seguito di un'ora di riposo.

Dopo la litiazione, Figura 4.26, le resistenze presenti nei due sistemi si attestano a valori simili al caso precedente, ma la retta di diffusione è quasi assente.



**Figura 4.26:** Diagramma di Nyquist dell'impedenza di due celle formate da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita STD vs. FEC; elettrodo in litio metallico. Misura effettuata a seguito della prima litiazione.

Tale fenomeno potrebbe essere sfavorito poiché gli ioni litio sono già presenti nell'elettrodo a base silicio e vi rimangono in modo stabile. Il secondo semicerchio che si intravede nella curva dell'elettrolita STD è dovuto probabilmente a reazioni di formazione del SEI ancora in corso.

Nella curva in blu, afferente all'elettrolita FEC, non è altrettanto distinto un secondo semicerchio, ma tale figura potrebbe essere nascosta dal primo, presentare valori tali da confondersi con la retta di diffusione o anche non essere presente. La formazione del SEI è stata dimostrata dalle prove precedenti, in questo caso potrebbe non apparire dalla misurazione, ma essere comunque presente all'interno del dispositivo. Il sistema con FEC impiega, inoltre, maggior tempo a litiarsi, per cui la suddetta reazione potrebbe anche essere già avvenuta in precedenza, formando una superficie uniforme e poco resistiva, senza mostrarsi quale fenomeno riscontrabile durante la misura.

Dopo la delitiazione (Figura 4.27), la resistenza diminuisce considerevolmente e per entrambi i sistemi risulta più che dimezzata. La retta di diffusione è nuovamente presente, e assume inoltre un comportamento più simile alla retta ideale a 45°.



**Figura 4.27**: Diagramma di Nyquist dell'impedenza di due celle formate da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita STD vs. FEC; elettrodo in litio metallico. Misura effettuata a seguito della prima e seconda delitiazione.

In questa analisi l'elettrodo al silicio si trova in uno stato parzialmente privato del litio e la sua struttura e morfologia è stata modificata in seguito ad una ulteriore formazione del SEI e alla variazione di volume; la minor resistenza può dipendere dalla diversa struttura del silicio, ora più disponibile al transito degli ioni litio e al loro trasferimento di carica. La presenza di una pronunciata diffusione di ioni Li<sup>+</sup> a tempi lunghi, essendo la cella nella fase appena successiva allo stripping dal catodo, evidenzia la presenza di numerosi ioni che stanno migrando nuovamente nel materiale al silicio.

Dopo 100 cicli (Figura 4.28) le due celle mostrano due semicerchi molto schiacciati, con una lunga coda di diffusione caratterizzata da grandi deviazioni dall'idealità. Anche a basse frequenze, infatti, tale parte sembra suggerire la presenza di un terzo semicerchio. È probabile che i doppi semicerchi indichino la presenza di un SEI ora più evidente sull'interfaccia elettrodo/elettrolita, che si aggiunge in modo distinto alla resistenza al trasferimento di carica. La presenza dei due semicerchi suggerisce una morfologia dell'elettrodo non completamente uniforme e compatta: i numerosi cicli potrebbero aver portato ad una degradazione del SEI superficiale.



**Figura 4.28**: Diagramma di Nyquist dell'impedenza di due celle formate da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita STD vs. FEC; elettrodo in litio metallico. Misura effettuata di cento cicli.

## 4.3.7 Interpretazione dei risultati con un circuito equivalente

Le misure di impedenza precedentemente analizzate sono state, inoltre, modellizzate con un circuito equivalente al fine di interpretarne e quantificarne i risultati. Tale circuito è in grado di rappresentare i fenomeni presenti alle interfacce elettrodo/elettrolita della cella, quali il trasferimento di carica, le reazioni superficiali, la formazione di un *double layer*. Tramite un programma di fitting, Z-view, si procede quindi a simulare il risultato di circuiti composti da resistori e capacitori non ideali (i CPE, descritti al capitolo 3.4.), tali da restituire un grafico di Nyquist che fitti con elevata corrispondenza i risultati ottenuti dalla misura sperimentale. Un esempio del fitting in Figura 4.29.



**Figura 4.29**: Fitting del diagramma di Nyquist dell'impedenza di una cella formata da elettrodo al silicio; separatore FG con elettrolita FEC; elettrodo in litio metallico.

Per disegnare il circuito equivalente si parte da nozioni teoriche e dal confronto con la letteratura [53, 55, 80].

Un semicerchio è usualmente rappresentabile da una resistenza e un capacitore in parallelo; tale elemento corrisponde ad un fenomeno interno alla cella che avviene alle medioalte frequenze, quale un trasferimento di carica all'interfaccia o attraverso il SEI *layer*. La combinazione di due diversi elementi, un R ed una CPE, indica infatti un fenomeno superficiale. All'interfaccia si instaura un effetto capacitivo dovuto al DL, compresente con la diffusione di ioni in un solido o con il trasferimento di cariche tra due elementi di diversa natura. I diversi punti di intersezione della curva con l'asse dei reali indicano i valori delle diverse resistenze, caratterizzate dall'avere solo parte reale, presenti nel circuito equivalente, ognuna corrispondente ad un elemento caratteristico del sistema.

A frequenze maggiori (tempi più brevi) si può valutare la resistenza della soluzione, R<sub>s</sub>, la prima intersezione della curva con l'asse reale. La diffusione degli ioni nel liquido elettrolitico è, infatti, il processo più veloce, percepibile solo da sinusoidali con periodo paragonabile al tempo in cui il fenomeno avviene. A frequenze minori si hanno, invece, la resistenza al trasferimento di carica, R<sub>ct</sub>, fenomeno di passaggio del litio da ioni in soluzione a solido ridotto, inserzionato nella struttura cristallina del silicio, e la resistenza del SEI *layer*, R<sub>SEI</sub>. Se vi è un solo semicerchio, si può dedurre il valore di una sola R<sub>ct</sub>, comprensivo di entrambi i fenomeni; se ve ne sono due, si può invece evidenziare distintamente il trasferimento attraverso il SEI.

L'impedenza non distingue, infatti, i fenomeni superficiali a seconda dello spazio fisico la profondità presso il quale essi avvengono, ma solo rispettivamente al tempo necessario alle cariche per spostarsi attraverso mezzi diversi. Se l'interfaccia si presenta come uniforme, la misura non è in grado di distinguere i singoli strati attraversati dalla carica, soprattutto se il transito avviene con tempi afferenti allo stesso ordine di grandezza. Nel caso in cui, invece, la morfologia sia diversa, è possibile registrare il trasporto della carica attraverso due strati diversi coesistenti in zone diverse, in quanto diverse particelle potrebbero mostrare diversi tempi per trasferirsi attraverso le diverse superfici.

Solitamente due semicerchi implicano l'avvento nel momento della misura di una reazione interna, quella che porta appunto alla formazione di uno strato in superficie che viene misurato durante la sua parziale formazione. Tale reazione deve avvenire a tempi maggiori del tempo della misura, o la variazione del potenziale di cella non assicurerebbe l'equilibrio, condizione necessaria per una corretta misura. Nel caso dei due semicerchi ottenuti dopo cento cicli, per esempio, è possibile che non ci siano ulteriori reazioni superficiali, ma che evidenzino una morfologia poco uniforme sebbene stabile. La ridotta %wt. dei due additivi porta, inoltre, a supporre che i due semicerchi siano frutto di un SEI formato da due diverse specie: all'inizio esso è formato da specie inorganiche dovute alla decomposizione del FEC, ma a seguito dei numerosi cicli il SEI può essersi degradato e fratturato, portando alla formazione di ulteriore elettrolita solido. Al completo esaurimento del FEC, questo può essere stato formato dalla decomposizione del sale e dell'elettrolita. L'elevata capacità ottenuta da tali prove fa, tuttavia, supporre che anche in questo stato, lontano dall'idealità, il sistema sia stabile e non presenti ulteriori fenomeni degradanti quali la perdita di materiale attivo.

Per studiare maggiormente tale fenomeno sarebbe necessario approfondire la caratterizzazione del SEI attraverso ulteriori analisi FESEM, per indagare la morfologia dell'elettrodo a seguito dei cicli, e con caratterizzazioni dei materiali all'XPS, per studiarne le specie presenti in superficie.

Per ragioni di disponibilità delle strumentazioni e tempo si è deciso di non approfondire ulteriormente tale aspetto, focalizzandosi sull'impatto dei diversi elettroliti sul materiale anodico entro i primi cento cicli, lasciando tali prove come spunti per studi futuri.

È stato, quindi, analizzato il valore delle resistenze  $R_{ct}$  ed  $R_{SEI}$  delle diverse curve ottenute attraverso il fitting delle stesse con circuito equivalente per quantificare la resistenza opposta al moto degli ioni Li<sup>+</sup> dai due diversi sistemi. Tale resistenza è caratteristica dell'unico elemento diverso per le due celle, l'elettrolita, che crea un SEI sull'interfaccia elettrodica diverso nei due casi in esame.

Attraverso l'osservazione dei diagrammi di Nyquist e di Bode ottenuti dalle EIS, è possibile stimare i valori iniziali delle resistenze e capacità del circuito equivalenti, necessari per fittare i dati sperimentali con un modello adeguato. Il circuito equivalente ipotizzato per fittare le EIS precedentemente presentate caratterizzate da un solo semicerchio ed una retta di diffusione è riportato in Figura 4.30.



**Figura 4.30**: Circuito equivalente utilizzato come modello per stimare i diversi componenti resistivi e capacitivi interni alle celle analizzate.

Per inizializzare la modellazione sono stati presi i valori delle intersezioni con l'ordinata del diagramma di Nyquist o osservando i *plateau* presenti nel diagramma di Bode dell'ampiezza. Tale grafico permette di distinguere in modo ulteriore i valori delle resistenze, caratterizzate da ampiezza costante, in caso essa non sia chiaramente distinguibile dalla sovrapposizione di diversi fenomeni nel diagramma di Nyquist. In presenza di un solo semicerchio è stato ipotizzato un valore di  $R_{SEI}$  e  $C_{SEI}$  pari a zero, in quanto non distintamente presenti.

Per stimare i valori delle CPE, invece, è necessario ipotizzare questi valori nel programma di *fitting* imponendo che i due parametri indipendenti P e T (vedere paragrafo xxx) varino tra 0 ed 1 il primo, e in un range di numeri positivi compresi tra  $10^{-03}$  e  $10^{-06}$  il secondo. Nel caso in cui la cella mostri anche una retta di diffusione, questa è rappresentabile con un elemento di Warburg o con una CPE con un valore di P pari a 0.5.

In Tabella 4.1 sono riportati i valori delle resistenze e ottenute dal *fitting* dalle prove di impedenza sulle celle con i due elettroliti per ogni stato in cui è stata effettuata la prova. In Appendice C i *fitting* e i dettagli dei parametri ottenuti.

**Tabella 4.1**: Resistenze in  $\Omega$  delle celle composte da elettrodo al silicio, separatore FG con elettrolita FEC vs.. STD, elettrodo in litio metallico, ottenute tramite fitting con circuito equivalente di impedenze a diversi stati di carica e scarica.

	FEC	STD	FEC	STD	FEC	STD
	I litiazione	I litiazione	I delitiazione	I delitiazione	100 cicli	100 cicli
R <sub>Sol</sub>	8.7	14.6	8.7	11.1	15.8	13.7
R <sub>ct</sub>	50.4	139.6	5.5	5.7	2	2.7
Rsei	-	-	-	4.0	3.3	3.3

Le impedenze evidenziano quindi un ulteriore vantaggio dell'elettrolita innovativo con FEC rispetto lo STD: i dispositivi con tale elettrolita presentano, in particolare al termine dei primi due cicli a C/10, una resistenza al passaggio degli ioni litio e al trasferimento di carica minore.

Come da letteratura [16], è stato quindi possibile dimostrare che il FEC genera un SEI con una conducibilità ionica migliorata; inoltre, va notato che tale miglioramento con questo elettrolita è raggiunto con una quantità di additivo pari a cinque volte quella del VC nell'elettrolita STD. Questo effetto giustifica in parte la netta differenza di capacità specifica ottenibile dai due elettroliti.

Sono state ripetute le impedenze anche sul materiale senza silicio, in celle montate con litio metallico e i due diversi elettroliti. I risultati vengono riportati in Appendice C

Anche in questo caso l'elettrolita FEC mostra un netto vantaggio rispetto allo STD, in quanto la resistenza del sistema appare nettamente inferiore.

Poiché le celle analizzate sono celle contenenti anche il litio, si è precedentemente studiato separatamente l'impedenza su celle simmetriche Li-Li in modo da verificare che questa interfaccia sia stabile rispetto le miscele elettrolitiche. Essendo la miscela STD comunemente utilizzata in letteratura, la sua stabilità risulta indubbia. Per la miscela innovativa sono state svolte prove di EIS a diversi tempi e temperature (in Figura 4.31).



**Figura 4.31**: Diagramma di Nyquist dell'impedenza a diverse temperature di una cella simmetrica con due elettrodi di litio metallico e separatore FG con elettrolita FEC.

È stato così possibile verificare l'assenza di reazione parassite o di decomposizione dell'elettrolita.

Per osservare direttamente l'effetto dei 100 cicli a corrente nominale sui due elettrodi sono state svolte analisi *post mortem* su tali elettrodi, a seguito di un *rest* di ulteriori 48 h a seguito della fine della prova, riportate al seguente paragrafo.

#### 4.3.7 Analisi post-mortem

Di seguito, le immagini delle El-cell con i due diversi elettroliti, aperte in seguito alle prove di impedenza alternate ai cicli di carica e scarica. (Figura 4.32).


**Figura 4.32**: Foto di sinistra: cella con l'elettrolita STD. a) e c) Elettrodo di litio metallico; b) Separatore (lato litio); d) Elettrodo al Si (più scuro in primo piano) e separatore (lato silicio). Foto di destra: cella con l'elettrolita FEC. e) Elettrodo di litio metallico; f) Elettrodo al Si; g) Separatore (lato litio); h) Separatore (lato silicio).

Entrambe le celle sono state montate con un elettrodo in litio metallico, un separatore in fibre di vetro e un elettrodo con il materiale al silicio sintetizzato. È evidente come la cella con l'elettrolita STD risulti maggiormente degradata a seguito dei cento cicli di carica e scarica. L'elettrodo al silicio, pur essendo costituito dallo stesso materiale nelle due celle, con l'elettrolita STD non è stato sufficientemente protetto ed è andato incontro alla perdita di materiale attivo. Il separatore risulta visibilmente intriso di materiali carboniosi. Anche l'elettrodo al litio si presenta con un diverso aspetto nei due casi: con l'elettrolita STD la sua superficie è stata ricoperta da una scura patina sulla sua superficie, dovuta a reazioni parassite con l'elettrolita e probabilmente con i sottoprodotti dovuti alla polverizzazione dell'elettrodo.

Il visibile deterioramento di questa cella potrebbe essere dovuto anche alle ulteriori 48 h di riposo intercorse a seguito delle prove di impedenza e galvanostatiche prima dell'apertura della cella; il dispositivo ha, infatti, continuato ad accumulare capacità, seppur in quantità minore rispetto alle prove delle sole ciclazioni, per tutta la durata delle misure. Non tutte le celle con l'elettrolita STD hanno presentato un drastico calo di capacità, per cui non sempre l'elettrodo è risultato danneggiato nel modo presentato. Per studiare in modo efficace il fenomeno che porta alla polverizzazione dell'elettrodo, in questo elettrolita sarebbero necessarie ulteriori prove su cui effettuare analisi *port-mortem* e da indagare in modo più approfondito il SEI *leyer* dei due elettrodi a confronto con caratterizzazioni al FESEM.

La cella con l'elettrolita FEC, invece, si mostra molto meno danneggiata dalle stesse identiche prove subite dalla cella con STD. L'elettrodo in litio metallico presenta in parte ancora il suo aspetto lucente, il separatore è pressoché pulito, soprattutto dal lato a contatto con l'elettrodo del materiale sintetizzato. La differenza più importante si ha appunto nell'aspetto dell'elettrodo al silicio, il quale si presenta con una morfologia irregolare e opaca, ma del tutto intatta. I puntini bianchi presenti in superficie sono i sali depositati e cristallizzati dell'elettrolita, che sembra aver perso i solventi organici liquidi a causa di un consumo dei suoi componenti o a causa della loro evaporazione. La struttura risulta fragile se movimentata con una pinzetta e si sfalda facilmente dal collettore di corrente se questo viene piegato, ma la compattezza riscontrata nello strato di materiale attivo nel suo insieme è di notevole importanza. Grazie all'elettrolita innovativo, la matrice carboniosa che avvolge il silicio riesce, quindi, efficacemente ad evitare la polverizzazione e dispersione di quest'ultimo.

### Conclusioni

Lo studio condotto in questo elaborato sui materiali anodici al silicio e la loro interazione con diversi elettroliti ha portato alla formulazione e caratterizzazione di un elettrolita innovativo in grado di ottimizzare le prestazioni elettrochimiche di un materiale composito al silicio e materiali carboniosi sintetizzato a partire dalle  $\beta$ -ciclodestrine.

Il materiale anodico al silicio è stato sintetizzato tramite la dispersione di nanopolveri di silicio ossidate al 3%wt. in  $\beta$ -CD gelificate e pirolizzate; la matrice di nano spugne carboniose ottenuta è stata successivamente additivata con grafene ossido ridotto e unita a carbon black e binder acquoso. Tale materiale ha dimostrato una conducibilità elettrica adeguata ed è stato in grado di contrastare efficacemente l'espansione di volume del silicio, causata dalla transizione di fase del solido cristallino in amorfo che avviene durante la litiazione e delitiazione.

L'elettrodo di sintesi è stato caratterizzato mediante analisi al FESEM e TGA. Dai risultati si è potuta apprezzare l'omogeneità del materiale: le nanoparticelle sono state inglobate correttamente all'interno della matrice carboniosa, senza formare agglomerati, e si mostrano avvolte correttamente dai composti conduttivi. La morfologia del campione appare ricca di canali in cui può penetrare l'elettrolita. La termogravimetria ha permesso di identificare con certezza la quantità di silicio nel materiale finale, pari al 25%wt.

Tale materiale è stato utilizzato per confrontare le prestazioni elettrochimiche dei due diversi elettroliti sotto analisi: un elettrolita comunemente utilizzato in combinazione con i materiali anodici al silicio ed un elettrolita composto da una miscela tipica dei catodi allo zolfo, additivata con 5%wt. di FEC. La quantità del carbonato è stata selezionata in quanto ottimale per il dispositivo a seguito di analisi di conducibilità, stabilità e prove galvanostatiche.

L'elettrolita innovativo ha instaurato una favorevole interazione con il materiale anodico al silicio sintetizzato: le prove galvanostatiche di carica e scarica hanno dimostrato che la capacità specifica ottenibile con tale miscela è superiore per un elevato numero di cicli a quelle dell'elettrolita STD, che si attesta a valori in linea con quelli in letteratura.

Le analisi delle curve di potenziale suggeriscono che tale miglioramento derivi dalla formazione di un SEI *layer* composto da prodotti diversi rispetto a quelli presenti nel SEI della cella con l'elettrolita STD, presumibilmente più stabili, come si evince anche da analisi *post mortem*, in cui l'elettrodo combinato con FEC risulta integro e compatto dopo 100 cicli.

Ulteriori prove di carica e scarica effettuate in seguito ad un *rest* di 24 h, hanno confermato i vantaggi derivanti dall'adozione dell'elettrolita FEC, mostrando una capacità specifica ottenibile quasi duplicata rispetto quella osservata dal sistema STD. Tali risultati hanno portato a supporre l'avvento di reazioni chimiche spontanee vantaggiose per il sistema e di una bagnabilità dell'elettrodo più efficace da parte dell'elettrolita innovativo. Un particolare andamento di leggera diminuzione e successivo ri-aumento, riscontrato nella curva della capacità specifica al crescere del numero di cicli in combinazione dell'uso dell'elettrolita FEC, ha invece dato luogo all'ipotesi, supportata dalla letteratura, della degradazione elettrochimica del FEC in HF, acido in grado di reagire ed eliminare lo strato di ossido sulle nanoparticelle di silicio, facilitandone il raggiungimento da parte degli ioni litio per completare la redox di cella.

I risultati ottenuti da prove analoghe su un elettrodo privo di silicio evidenziano un'interazione favorevole del nuovo elettrolita anche con le sole nano spugne carboniose. La bassa capacità specifiche risultanti da tali analisi garantisce un'effettiva attivazione del silicio.

La prova elettrochimica della CV evidenzia anch'essa una corretta attivazione del silicio, mostrando i picchi tipici dell'inserzione e de-inserzione del litio nella sua struttura.

Le analisi XRD svolte sugli elettrodi in seguito a cento cicli di carica e scarica hanno dimostrato una corretta attivazione del silicio in presenza dell'elettrolita FEC, in quanto nell'elettrodo è stata riscontrata la presenza della fase cristallina  $Li_{15}Si_4$  formatasi in seguito alla litiazione delle nanoparticelle; l'analoga prova svolta sull'elettrolita STD non ha invece evidenziato il picco corrispondente a tale fase, segno di una minor presenza di tale struttura.

Le numerose impedenze svolte su celle con entrambi gli elettrodi, infine, hanno evidenziato la maggior resistività causata dal SEI formato dall'elettrolita STD rispetto a quello presente nelle celle con FEC, nonostante la %wt. di quest'ultimo carbonato sia maggiore non implica quindi svantaggio alcuno al passaggio degli ioni Li<sup>+</sup> verso l'elettrodo al silicio.

L'elettrolita innovativo ha, quindi, evidenziato grandi potenzialità, nonostante per ottenerne una caratterizzazione completa sarebbe interessante, guardando al futuro, svolgere ulteriori analisi delle specie costituenti il SEI del sistema con misure XPS per identificare meglio le condizioni e i componenti che portano ai netti vantaggi rilevati da questo studio.

I risultati ottenuti durante lo svolgimento dell'elaborato hanno dimostrato che l'elettrodo al silicio può essere vantaggiosamente combinato con un elettrolita tipico dello zolfo e additivato con FEC e che tale elettrolita innovativo interagisce con il materiale sintetizzato formando un SEI meno resistivo, maggiormente stabile e tale da garantire una maggior attivazione del silicio, migliorando le prestazioni elettrochimiche dello stesso per un elevato numero di cicli.

Non solo, quindi, tale miscela apre nuove strade e possibilità verso lo sviluppo di celle complete silicio-zolfo ad alta densità di energia, ma si conferma come valida alternativa all'elettrolita comunemente utilizzato con i materiali anodici al silicio.

# Lista simboli e sigle

# Lista simboli

А	Superficie (cm <sup>2</sup> )
С	Capacità di un condensatore in un circuito equivalente (F)
С	Concentrazione della specie ossidata o ridotta nel bulk di elettrolita (mol/cm <sup>3</sup> )
Сс	Capacità totale di carica (F)
$C_D$	Capacità totale di scarica (F)
$C_{DL}$	Capacità del <i>double-layer</i> (F)
C/x	Corrente di scarica/carica (A) $x$ in h
d	Distanza tra i piani cristallini (nm)
D	Coefficiente di diffusività della specie ossidata (cm <sup>2</sup> /s)
$E^0$	Tensione di equilibrio / iniziale (V)
E(t)	Tensione alternata (V)
f	Frequenza (Hz)
F	Costante di Faraday (-)
I(t)	Corrente alternata (A)
l	Spessore (µm)
n	Ordine della diffrazione (-)
n <sub>e</sub>	Numero di elettroni trasferiti (-)
R	Universal constant of gases (kJ /mol*K)
R	Resistenza equivalente $(\Omega)$
<i>R</i> *	Resistenza cumulativa del loop cinetico ( $\Omega$ )
$R_{ct}$	Resistenza dovuta al trasferimento di carica $(\Omega)$
R <sub>SEI</sub>	Resistenze dovuta al SEI ( $\Omega$ )
$R_S$	Resistenze dovuta alla soluzione ( $\Omega$ )
$R_{\Omega}$	Resistenza ohmica ( $\Omega$ )
Т	Temperatura (°C)
$T_5$	Temperatura alla quale si ha la perdita del 5% del peso nel campione iniziale (°C)
$T_{50}$	Temperatura alla quale si ha la perdita di metà del 50% del peso nel campione
	$\frac{1}{1}$
V	velocità di scansione dei potenziale (V/s)
Ζ	Impedenza nel piano complesso (-)
Z'	Componente reale dell'impedenza (-)
Ζ"	Componente immaginaria dell'impedenza (-)
W	Impedenza di Warburg, correlata alla diffusione (-)
∆Gmix	Variazione energia libera di Gibbs
$\eta_{C}$	Efficienza Coulombica (-)
θ	Angolo di rifrazione (°)
λ	Lunghezza d'onda (nm)
ν	Frequenza (Hz)
σ	Conducibilità ionica (S)
$\varphi$	Angolo di fase (°)
ω	Frequenza angolare (Hz)

# Lista sigle

CE	Efficienza coulombica
CE	Contro elettrodo
CMC	Carbossimetilcellulosa
CNS	Carboniuos nanosponge
CV	Cyclic voltammetry
DIOX	Diossolano
DMC	Dimetilcarbonato
DME	Dimetossietano
EC	Carbonato di etilene
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
ESA	Electrochemically-driven solid-state amorphization
ESW	Electrochemical stability window
EUR	Electrolyte uptake ratio
EV	Electric vehicles
FEC	Fluoroetilen carbonato
FESEM	Field emission scanning electron microscopy
gruppo G	α-L-guluronato
НОМО	Highest occupied molecular orbital
ICE	Motori a combustione interna
LAB	Lithium air battery
LB	Batteria al litio ricaricabile
LCA	Life cycle assessment
LIB	Lithium-ion battery
LiBF <sub>4</sub>	Tetrafluoborato di litio
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	Trifluorometansolfonato di litio
LiPF <sub>6</sub>	Esafluorofosfato di litio
LiTFSI	Litio bi(trifluorometansulfonil)immide
LPB	Lithium polymer battery
LSB	Lithium-sulfur battery
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
NMC	$Li_x(ni_{0.33}mn_{0.33}co_{0.33})o_2$
NMP	1-metil-2-iyrrolidone

OCV	Potenziale della cella a circuito aperto
PC	Carbonato di propilene
PHEV	Plug-in hybrid electric vehicles
PMDA	Piromellitic dianidro
PTFE	Politetrafluoroetilene
PVDF	Polivinilidendifluoride
SA	Alginato di sodio
SEI	Solid electrolyte interphase
TEA	Trietilammina
TEGDME	Tetraetilenglicoledimetiletere
TGA	Analisi termogravimetrica
VC	Vinil carbonato
WE	Elettrodo di lavoro
XRD	X-ray diffraction
β-CD	β-ciclodestrine

## Bibliografia

- [1] Finkbeiner M., Schau E. M., Lehmann A., Traverso M., 2010, Towards Life Cycle Sustainability Assessment. *Sustainability* **2** 3309–3322. DOI: 10.3390/su2103309.
- [2] Steffen W., Richardson K., Rockström J., Cornell S. E., Fetzer I., Bennett E. M., Biggs R., Carpenter S. R., Vries W. de, Wit C. A. de, Folke C., Gerten D., Heinke J., Mace G. M., Persson L. M., Ramanathan V., Reyers B., Sörlin S., 2015, Sustainability. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. *Science (New York, N.Y.)* 347 1259855. DOI: 10.1126/science.1259855.
- [3] Silvestroni Paolo, V edizione, *Fondamenti di Chimica*, Feltrinelli, Milano.
- [4] Steve H. M., Gavin M. M., Damien G., 2012, Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections, *Minerals* 2012, 2(3), 65-84; DOI:10.3390
- [5] Zhang X.-Q., Zhao C.-Z., Huang J.-Q., Zhang Q., 2018, Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries. *Engineering* 4 831–847. DOI: 10.1016/j.eng.2018.10.008.
- [6] Glaize, C. and Genies, S. 2013. *Lithium Batteries and other Electrochemical Storage Systems*. Electrical engineering series. Wiley; ISTE, Hoboken, NJ, London.
- [7] Scrosati B., Garche J., 2010, Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* **195** 2419–2430. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- [8] Tarascon J. M., Armand M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414** 359–367. DOI: 10.1038/35104644.
- [9] Garche, J., Moseley, P. T., and Adelmann, P., Eds. 2015. *Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
- [10] Xin-Bing Cheng, Jia-Qi Huang, Qiang Zhang, 2017, Review—Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 165 A6058. DOI: 10.1149/2.0111801jes.
- [11] Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M., 2011, Li-O2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nature materials* 11 19–29. DOI: 10.1038/nmat3191.
- [12] Kurzweil P., Chapter 16 Lithium Battery Energy Storage: State of the Art Including Lithium–Air and Lithium–Sulfur Systems. 269–307. DOI: 10.1016/B978-0-444-62616-5.00016-4.
- [13] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., 2015, Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **18** 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.

- [14] Albertus P., Babinec S., Litzelman S., Newman A., 2018, Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nature Energy* **3** 16–21. DOI: 10.1038/s41560-017-0047-2.
- [15] Korthauer, R., Ed. 2018. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [16] Amatucci G., 1996, Cobalt dissolution in LiCoO2-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **83** 167–173. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00231-6.
- [17] Scheers J., Fantini S., Johansson P., 2014, A review of electrolytes for lithiumsulphur batteries, *Journal of Power Sources* **255** (2014) 204-218. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.023
- [18] Busche M. R., Adelhelm P., Sommer H., Schneider H., Leitner K., Janek J., 2014, Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfurcells at different temperatures and different rates. *Journal of Power Sources* 259 289–299. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.075.
- [19] Tao Zhang, Nobuyuki Imanishi, Yuta Shimonishi, Atsushi Hirano, Yasuo Takeda, Osamu Yamamoto, Nigel Sammes, 2010, A novel high energy density rechargeable lithium/air battery. *Chemical Communications* 46 1661–1663. DOI: 10.1039/B920012F.
- [20] Tan P., Jiang H. R., Zhu X. B., An L., Jung C. Y., Wu M. C., Shi L., Shyy W., Zhao T. S., 2017, Advances and challenges in lithium-air batteries. *Applied Energy* 204 780–806. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.07.054.
- [21] Marca M. Doeff. 2012. Batteries: Overview of Battery Cathodes. In *Springer Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 709–739.
- [22] Li Q., Chen J., Fan L., Kong X., Lu Y., 2016, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment* 1 18– 42. DOI: 10.1016/j.gee.2016.04.006.
- [23] Wang J., Huang W., Kim Y. S., Jeong Y. K., Kim S. C., Heo J., Lee H. K., Liu B., Nah J., Cui Y., 2020, Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium-ion batteries. *Nano Research* 13 1558–1563. DOI: 10.1007/s12274-020-2770-4.
- [24] McDowell M. T., Lee S. W., Nix W. D., Cui Y., 2013, 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 25 4966–4985. DOI: 10.1002/adma.201301795.
- [25] Shi X., Liu S., Tang B., Lin X., Li A., Chen X., Zhou J., Ma Z., Song H., 2017, SnO2/TiO2 nanocomposites embedded in porous carbon as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* 330 453–461. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.164.

- [26] Maziar Ashuri, Qianran He, Leon L. Shaw, 2015, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale* 8 74–103. DOI: 10.1039/C5NR05116A.
- [27] Chan M. K. Y., Wolverton C., Greeley J. P., 2012, First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon. *Journal of the American Chemical Society* 134 14362–14374. DOI: 10.1021/ja301766z.
- [28] Feng K., Li M., Liu W., Kashkooli A. G., Xiao X., Cai M., Chen Z., 2018, Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 14. DOI: 10.1002/smll.201702737.
- [29] Morachevskii A. G., A. I. Demidov, 2015, Lithium-silicon alloys: Phase diagram, electrochemical studies, thermodynamic properties, application in chemical power cells. *Russian Journal of Applied Chemistry* 88 547–566. DOI: 10.1134/S1070427215040011.
- [30] Chevrier V. L., Zwanziger J. W., Dahn J. R., 2009, First principles studies of silicon as a negative electrode material for lithium-ion batteries. *Canadian Journal* of Physics 87 625–632. DOI: 10.1139/P09-031.
- [31] Candace K. Chan, Riccardo Ruffo, Seung Sae Hong, Robert A. Huggins, Yi Cui, 2009, Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *Journal of Power Sources* 189 34–39. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.047.
- [32] Jing Li, J. R. Dahn, 2007, An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *Journal of The Electrochemical Society* 154 A156. DOI: 10.1149/1.2409862.
- [33] Li Q., Chen J., Fan L., Kong X., Lu Y., 2016, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment* 1 18– 42. DOI: 10.1016/j.gee.2016.04.006.
- [34] Liu X. H., Zhong L., Huang S., Mao S. X., Zhu T., Huang J. Y., 2012, Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. ACS Nano 6 1522– 1531. DOI: 10.1021/nn204476h.
- [35] Cecone C., Caldera F., Anceschi A., Scalarone D., Trotta F., Bracco P., Zanetti M., 2018, One-step facile process to obtain insoluble polysaccharides fibrous mats from electrospinning of water-soluble PMDA/cyclodextrin polymer 135 46490– 46496. DOI: 10.1002/app.46490.
- [36] Alberto V., Rinaldo R., Stefano P., Bruno S., 2016, Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 4 17251–17259. DOI: 10.1039/C6TA07384K.

- [37] Amici J., M. Alidoost, F. Caldera, D. Versaci, U. Zubair, F. Trotta, C.Francia e S. Bodoardo,2018, PEEK-WC/Nanosponge Membranes for Lithium-Anode Protection in Rechargeable Li-O2 Batteries. *ChemElectroChem.* vol. 5, 1599-1605, 2018.DOI: 10.1002/celc.201800241.
- [38] Drury J. L., Mooney D. J., 2003, Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications. *Biomaterials* 24. DOI: 10.1016/s0142-9612(03)00340-5.
- [39] Szejtli J., 1998, Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chemical reviews* **98** 1743–1754. DOI: 10.1021/cr970022c.
- [40] Rossi B., Venuti V., D'Amico F., Gessini A., Mele A., Punta C., Melone L., Crupi V., Majolino D., Trotta F., Masciovecchio C., 2015, Toward an understanding of the thermosensitive behaviour of pH-responsive hydrogels based on cyclodextrins. *Soft matter* 11 5862–5871. DOI: 10.1039/c5sm01093d.
- [41] Fransson L., Eriksson T., Edström K., Gustafsson T., Thomas J.O., 2001, Influence of carbon black and binder on Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 101 1–9. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00481-5.
- [42] Zhang L. L., Zhao X., Stoller M. D., Zhu Y., Ji H., Murali S., Wu Y., Perales S., Clevenger B., Ruoff R. S., 2012, Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors. *Nano letters* 12 1806–1812. DOI: 10.1021/nl203903z.
- [43] Claus Daniel, 2008, Materials and processing for lithium-ion batteries. *JOM* **60** 43–48. DOI: 10.1007/s11837-008-0116-x.
- [44] Choi N.-S., Ha S.-Y., Lee Y., Jang J. Y., Jeong M.-H., Shin W. C., Ue M., 2015, Recent Progress on Polymeric Binders for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* 6 35–49. DOI: 10.5229/JECST.2015.6.2.35.
- [45] Huang H., Chen R., Yang S., Zhang W., Fang Y., Li L., Liu Y., Huang J., 2019, High-performance Si flexible anode with rGO substrate and Ca2+ crosslinked sodium alginate binder for lithium ion battery. *Synthetic Metals* 247 212–218. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.12.011.
- [46] Gu Y., Siming Yang, Guobin Zhu, Y. Yuan, Q. Qu, Y. Wang, H. Zheng, 2018, The effects of cross-linking cations on the electrochemical behavior of silicon anodes with alginate binder. *Electrochimica Acta* **269**, 405-414.
- [47] Morris E. R., Rees D. A., Thom D., Boyd J., 1978, Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation. *Carbohydrate Research* 66 145–154. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)83247-4.

- [48] Kim J.-S., Kim M., Won D.-A., Tae G., 2015, Preparation of nanosize alginate gel using pluronic-based nano-carrier as a template. *European Polymer Journal* 72 632–641. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.002.
- [49] Liu D., Zhao Y., Tan R., Tian L.-L., Liu Y., Chen H., Pan F., 2017, Novel conductive binder for high-performance silicon anodes in lithium ion batteries. *Nano Energy* 36 206–212. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.04.043.
- [50] «Sigma Aldrich,» [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich.. [Consultato il giorno 13 11 2020].
- [51] Kim H.-S., Jeong C.-S., 2011, Electrochemical Properties of Binary Electrolytes for Lithium-sulfur Batteries. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **32** 3682– 3686. DOI: 10.5012/bkcs.2011.32.10.3682.
- [52] Da Deng, 2015, Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science and Engineering* **3**. DOI: 10.1002/ese3.95.
- [53] David Yaohui Wang, N. N. Sinha, J. C. Burns, C. P. Aiken, R. Petibon, J. R. Dahn, 2014, A Comparative Study of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate Additives for LiCoO2/Graphite Pouch Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 161 A467. DOI: 10.1149/2.001404jes.
- [54] Kuksenko S. P., 2010, Cycling parameters of silicon anode materials for lithiumion batteries. *Russian Journal of Applied Chemistry* **83** 641–647. DOI: 10.1134/S1070427210040130.
- [55] Jaumann T., Balach J., Langklotz U., Sauchuk V., Fritsch M., Michaelis A., Teltevskij V., Mikhailova D., Oswald S., Klose M., Stephani G., Hauser R., Eckert J., Giebeler L., 2017, Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes. *Energy Storage Materials* 6 26–35. DOI: 10.1016/j.ensm.2016.08.002.
- [56] Choi N.-S., Yew K. H., Lee K. Y., Sung M., Kim H., Kim S.-S., 2006, Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *Journal of Power Sources* 161 1254–1259. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.049.
- [57] Mengyun Nie, Julien Demeaux, Benjamin T Young, David R Heskett, Brett L Lucht, 2015, Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 162 7008–7014. DOI: 10.1149/2.0021513jes].
- [58] Bauer H. H., Christian G. D., O'Reilly J. E., 1985, *Analisi strumentale*. Piccin, Padova.
- [59] Hübschen G., Altpeter I., Tschuncky R., Herrmann H.-G., 2016, Materials characterization using nondestructive evaluation methods **88**.

- [60] Kim T., Choi W., Shin H.-C., Choi J.-Y., Kim J. M., Park M.-S., Yoon W.-S., 2020, Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **11** 14–25. DOI: 10.33961/jecst.2019.00619.
- [61] Wang Z., Wille U., Juaristi E., 2017, *Encyclopedia of physical organic chemistry*. Hoboken, New Jersey
- [62] EL-Cell «EL-CELL ECC-Std,» [Online]. Available: https://elcell.com/products/test-cells/standard-test-cells/ecc-std/. [Consultato il giorno 28 ottobre 2020].
- [63] Orazem M. E., Tribollet B., 2017, *Electrochemical impedance spectroscopy*. II edizione, Hoboken, New Jersey. ISBN: 1119363683
- [64] Instruments, Gamry. "Basics of electrochemical impedance spectroscopy." *G. Instruments, Complex impedance in Corrosion* (2007): 1-30.
- [65] Instruments, Gamry "Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy" Gamry Instruments at https://www.gamry.com/assets/Uploads/Basics-of-Electrochemical-Impedance-Spectroscopy.pdf consultato il 21/10/2020
- [66] Thanapalan K., Bowkett M., Williams J., Hathway M., Stockley T., 2014,
  Advanced EIS Techniques for Performance Evaluation of Li-ion Cells. *IFAC Proceedings Volumes* 47 8610–8615. DOI: 10.3182/20140824-6-ZA-1003.02463.
- [67] Gordon I. J., Genies S., Si Larbi G., Boulineau A., Daniel L., Alias M., 2016, Original implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in symmetric cells: Evaluation of post-mortem protocols applied to characterize electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **307** 788–795. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.036.
- [68] Zhang S. S., Xu K., Jow T. R., 2006, EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochimica Acta* 51 1636–1640. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.137.
- [69] Xiao W., Miao C., Yan X., Sun Q., Mei P., 2015, Enhancement of Electrochemical Stability about Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials* 2015 1–6. DOI: 10.1155/2015/926256.
- [70] Taeho Yoon, Navid Chapman, Daniel M. Seo, Brett L. Lucht, 2017, Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation. *Journal of The Electrochemical Society* 164 A2082. DOI: 10.1149/2.1421709jes.

- [71] Mengyun Nie, Julien Demeaux, Benjamin T Young, David R Heskett, Brett L Lucht, 2015, Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 162 7008–7014. DOI: 10.1149/2.0021513jes].
- [72] Webster J.B.2003, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays.* CRC Press LLC
- [73] Yoon T., Nguyen C. C., Seo D. M., Lucht B. L., 2015, Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 162 A2325-A2330. DOI: 10.1149/2.0731512jes.
- [74] Hsu C.-H., Chen H.-Y., Tsai C.-J., 2019, Stoichiometry dependence of electrochemical behavior of silicon oxide thin film for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 438 226943. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226943.
- [75] Jiangyan Wang, William Huang, Yong Seok Kim, You Kyeong Jeong, Sang Cheol Kim, Jeffrey Heo, Hiang Kwee Lee, Bofei Liu, Jaehou Nah, Yi Cui, 2020, Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium-ion batteries. *Nano Research* 13 1558–1563. DOI: 10.1007/s12274-020-2770-4.
- [76] Wang J., Huang W., Kim Y. S., Jeong Y. K., Kim S. C., Heo J., Lee H. K., Liu B., Nah J., Cui Y., 2020, Scalable synthesis of nanoporous silicon microparticles for highly cyclable lithium-ion batteries. *Nano Research* 13 1558–1563. DOI: 10.1007/s12274-020-2770-4.
- [77] Obrovac M. N., L. J. Krause, 2006, Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *Journal of The Electrochemical Society* 154 A103. DOI: 10.1149/1.2402112.
- [78] Xun S., Song X., Wang L., Grass M. E., Liu Z., Battaglia V. S., Liu G., 2011, The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 158 A1260. DOI: 10.1149/2.007112jes.
- [79] Jinghui Miao, Carl V. Thompson, 2018, Kinetic Study of the Initial Lithiation of Amorphous Silicon Thin Film Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* 165 A650-A656. DOI: 10.1149/2.1011803jes.
- [80] Nangir M., Massoudi A., Tayebifard S. A., 2020, Investigation of the lithium-ion depletion in the silicon-silicon carbide anode/electrolyte interface in lithium-ion battery via electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 873 114385. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114385.

## Ringraziamenti

Con la conclusione di questo elaborato si chiude un importante capitolo del mio percorso. Ci tengo quindi a ringraziare tutti i compagni di studi, e non solo, che lo hanno vissuto al mio fianco. Che sia stato per un singolo insegnamento o per anni di vita, lo hanno reso ricco di belle esperienze, facendomi imparare qualcosa di più anche su me stessa.

Ringrazio la mia relatrice, la Prof.ssa Silvia Bodoardo, e il mio co-relatore Alidoost che mi hanno guidata e incoraggiata, il Prof. Bella e tutti i ragazzi del Gruppo di Elettrochimica, tra cui Claudia, Daniele, Davide, Julia e Laura, in cui ho trovato una squadra che mi ha accolta e consigliata su ogni mio dubbio e curiosità.

Un grazie a chi è stato complice dei miei successi e mi ha consolata ad ogni mia caduta. In particolare, grazie a Domenico, Silvia e Daniela che non si sono mai stancati di spronarmi e migliorarmi.

Alla mia Famiglia, che mi ha dato supporto incondizionato.

A mia Nonna, la mia stella che mi ha aiutata sempre e ancora continua a farlo, anche se forse non lo sa.

## Appendice

### Appendice A: Impedenze

Per verificare la stabilità del sistema con l'elettrolita FEC è misurata la variazione di OCV e l'impedenza nel tempo, come da Figura A.1 tale cella si mostra stabile; la resistenza interna aumenta di circa 50  $\Omega$  al giorno, ma l'andamento della curva si mantiene costante.



Figura A.1: Diagramma di Nyquist ottenuto a diversi orari consecutivi, per un totale di quattro giorni, su una cella formata da elettrodo al litio metallico, separatore FG con elettrolita FEC, elettrodo al silicio sintetizzato.

Le celle utilizzate per misurare la capacità specifica a seguito di 24 h di *rest* hanno presentato un'impedenza similare, come andamento e differenza tra i due elettroliti, alle celle analizzate con 1 sola ora di riposo.



Figura A.2: Diagramma di Nyquist ottenuto su due celle con elettrodo al litio metallico, separatore FG con FEC e STD, elettrodo al silicio sintetizzato. 24 h rest + protocollo base. Diagramma con tutte le prove (destra) e zoom di un particolare (sinistra)

Sul materiale elettrodico di sole CNS è ripetuta l'impedenza con i due elettroliti, anche in questo caso l'elettrolita STD ha mostrato maggior resistenza di quello FEC. In Figura A.3



Figura A.3: Diagramma di Nyquist (dx) e zoom (sn) ottenuto su due celle con elettrodo al litio metallico, separatore FG con FEC e STD, elettrodo senza silicio. Ciclazioni con protocollo base.

#### Appendice B: Capacità delle CNS ad elevato numero di cicli

Di seguito i risultati ottenuti dal materiale CNS a un numero di cicli superiore a 100.



Figura B.1: Capacità specifica calcolata sul 70%wt. del peso del materiale dello slurry dell'elettrodo, ottenuta da una cella con elettrodo litio metallico, elettrodo sole CNS, separatore FG con elettrolita FEC. cicli con protocollo di base.

Le CNS esibiscono una capacità elevata e molto stabile con l'elettrolita FEC.

# Appendice C: fitting delle impedenze con circuito equivalente.

Di seguito i fitting delle impedenze su celle con elettrodo al silicio- separatore FG e FEC vs STD, elettrodo in litio metallico, a diversi stadi di carica e scarica. Figura C.1

#### STD dopo 1 h



# STD dopo delitiazione



STD dopo 100 cicli







Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	14,42	0,14905	1,0336
Rct	Free(+)	1,975	0,16785	8,4987
CdI-T	Free(+)	8,3283E-06	1,7261E-06	20,726
Cdl-P	Fixed(X)	1	N/A	N/A
RSEI	Free(+)	3,277	0,1707	5,209
CSEI-T	Fixed(X)	0,0001	N/A	N/A
CSEI-P	Fixed(X)	1	N/A	N/A
W-T	Free(+)	0,030009	0,00028152	0,93812
W-P	Free(+)	0,53103	0,004032	0,75928
R1	Fixed(X)	0	N/A	N/A





FEC dopo litiazione







Element	Freedom.	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	8,777	0,068758	0,78339
Rct	Free(+)	50,44	0,2431	0,48196
Cdl-T	Free(+)	1,5741E-05	6,5846E-07	4,1831
Cdl-P	Free(+)	0,80277	0,0043726	0,54469
W-T	Free(+)	0,26418	0,017314	6,5539
W-P	Free(+)	0,45897	0,021637	4,7143

# FEC dopo delitiazione



FEC dopo 100 cicli







Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rsol	Free(+)	15,87	0,55297	3,4844
Rct	Free(+)	2,017	0,58143	28,826
CdI-T	Free(+)	5,3641E-06	3,7884E-06	70,625
CdI-P	Fixed(X)	1	N/A	N/A
RSEI	Free(+)	3,357	0,54853	16,34
CSEI-T	Fixed(X)	0,0001	N/A	N/A
CSEI-P	Fixed(X)	1	N/A	N/A
W-T	Free(+)	0,038	0,0013234	3,4826
W-P	Free(+)	0,46629	0,013555	2,907
R1	Fixed(X)	0	N/A	N/A