



Ricerca di Sistema elettrico

Anodi di silicio nanostrutturati

P. Gison, C. Cento, A. Masci, F. Alessandrini, P.P. Prosinì

ANODI DI SILICIO NANOSTRUTTURATI

P. Gison, C. Cento, A. Masci, F. Alessandrini, P. P. Prosini (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo dell'energia

Obiettivo: Progettazione, realizzazione e caratterizzazione di celle al litio con materiali innovativi

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 PRINCIPALI ANODI DI SILICIO NANO STRUTTURATI STUDIATI IN LETTERATURA	6
2.1 FILM SOTTILI.....	6
2.2 NANOWIRES DI SILICIO	7
2.3 NANOPARTICELLE DI SILICIO	8
2.4 NANOSTRUTTURE CAVE DI SILICIO	8
2.5 NANOSTRUTTURE CAVE CONFINATE DI SILICIO	9
3 ALTRI FATTORI OLTRE ALLA MORFOLOGIA CHE INFLUENZANO LE PRESTAZIONI ELETTROCHIMICHE DEGLI ANODI DI SILICIO	10
4 SVILUPPI RECENTI	10
5 CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI NANOWIRES DI SILICIO IN FILM SOTTILE.....	11
6 CONCLUSIONI.....	18
7 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

Nell'ottica di intensificare le attività di ricerca su materiali anodici alternativi alla grafite è stato intrapreso questo studio su anodi di silicio nano strutturati per batterie al litio. L'attività prevede inizialmente la sintesi di materiali anodici a base di silicio tramite tecniche di preparazione innovative capaci di fornire materiali nanostrutturati depositati su supporti di diversa natura. Dall'altra parte l'attività sperimentale mirerà a dimostrare la utilizzabilità di tali materiali in celle al litio. Il lavoro è stato portato avanti svolgendo una ricerca bibliografica per valutare i principali materiali a base di silicio utilizzati come anodi in batterie al litio. Quindi sono stati acquisiti i materiali preparati dall'Unità Tecnica Applicazioni delle Radiazioni del Centro Ricerche ENEA di Frascati. Tali materiali preparati al punto sono stati caratterizzati come elettrodi in celle elettrochimiche utilizzando il litio metallico come contro elettrodo. Inizialmente i materiali sono stati caratterizzati tramite lente ciclazioni galvano statiche, quindi è stata valutata la loro variazione di capacità in funzione della velocità di ciclazione e del numero dei cicli. La spettroscopia di impedenza è stata utilizzata per valutare la resistenza al trasferimento di carica.

1 Introduzione

A confronto con altre tecnologie, le batterie agli ioni di litio (LIBs dall'inglese Lithium Ion Batteries) stanno emergendo come il sistema per l'accumulo elettrochimico dell'elettricità più utilizzato grazie soprattutto alla loro elevata densità di energia, alla lunga vita ciclica e alle ottime prestazioni in potenza.

Le LIBs rappresentano le sorgenti principali di potenza per l'elettronica portatile e sono molto promettenti per l'elettificazione dei veicoli e per l'accumulo stazionario.

Tuttavia, la tecnologia attuale LIB sta raggiungendo il suo limite nella densità di energia (intesa come rapporto di energia per volume) ed energia specifica (intesa come rapporto di energia per peso).

La tecnologia esistente è basata sulla combinazione di un anodo generalmente a base carboniosa e un catodo contenente litio rappresentato da un ossido o da un fosfato di un metallo di transizione (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4). La capacità degli elettrodi (370 mAh g^{-1} per la grafite e $140\text{-}170 \text{ mAh g}^{-1}$ per i catodi) rappresenta il limite superiore per la quantità di energia che può essere accumulata nella cella. Un materiale anodico ideale dovrebbe possedere un'alta capacità gravimetrica e volumetrica, un potenziale vicino a quello del litio metallico, una lunga vita al ciclaggio, elevata compatibilità ambientale, bassa tossicità e costo contenuto.

Sulla base della pura capacità specifica, il litio metallico è evidentemente il miglior materiale anodico poiché non introduce alcun peso non attivo.

Tuttavia, l'elettrodeposizione di litio dendritico durante la carica può causare corto-circuiti interni, ponendo seri problemi in termini di sicurezza.

La tabella 1 confronta le proprietà di diversi materiali anodici.

Tabella 1. Proprietà di diversi materiali utilizzabili come anodi in batterie al litio.

Materiale	Li	C	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Si	Sn	Sb	Al	Mg
Densità (g/cm^3)	0.53	2.25	3.5	2.3	7.3	6.7	2.7	1.3
Fase Litiata	Li	LiC_6	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg
Capacità specifica Teorica (mAh g^{-1})	3862	372	175	4200	994	660	993	3350
Variazione Volume (%)	100	12	1	420	260	200	96	100
Potenziale verso Li (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1

Dalla tabella emerge che, tra tutti i materiali, il silicio ha la più alta capacità gravimetrica (4200 mAh g^{-1} , litiato come $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) e volumetrica (9786 mAh cm^{-3} calcolata sul volume iniziale di Si); in più, ha una tensione di scarica relativamente bassa (la tensione media di de-litiazione è di 0.4V). Il silicio è anche il secondo elemento per abbondanza sulla crosta terrestre, e non risulta essere tossico od inquinante. Inoltre l'industria dei semiconduttori ha sviluppato infrastrutture mature per la lavorazione del silicio. Appare pertanto che il silicio rappresenti la scelta più attraente nell'individuazione di un nuovo materiale anodico [1-3].

La capacità specifica teorica del silicio è di un ordine di grandezza più alta di quella degli anodi di grafite convenzionali, ma la notevole variazione di volume (>300%) nella litiazione e delitiazione si traduce in scarsa ciclabilità. Inoltre la variazione di volume determina perdite di contatto che determinano che non tutto il litio inserito durante il primo ciclo di scarica possa essere poi estratto, dando origine in tal modo ad una elevata capacità irreversibile. L'elevata espansione e contrazione di volume durante il processo d'inserimento ed estrazione del litio produce inoltre delle tensioni all'interno del materiale. Queste tensioni provocano fratture e polverizzazione del silicio, con conseguente perdita del contatto elettrico e ulteriore decrescita della capacità.

Dai risultati riportati in letteratura, in genere si osserva un'alta capacità raggiunta nella prima litiazione, ma dopo soli cinque cicli la capacità reversibile del silicio si riduce finanche al 30% di quella iniziale. Inoltre, la perdita di capacità registrata al primo ciclo (che può arrivare anche a 2650 mAh g^{-1}) è troppo alta per

applicazioni pratiche (il carico catodico per bilanciare tale perdita di capacità sarebbe pregiudizievole per il raggiungimento di elevate densità di energia).

Una delle possibilità per superare tali inconvenienti è rappresentata dall'uso di silicio nano-strutturato. La nano-struttura può assorbire lo stress associato al ciclaggio [2], favorendo il rilassamento delle tensioni ed evitando la polverizzazione. Questi risultati sono possibili solo con particelle di dimensioni inferiori ai 200nm che, per le loro piccole dimensioni, resistono alle fratture e riescono a mantenere un contatto elettrico efficiente. Inoltre la riduzione delle dimensioni determina un aumento del rapporto superficie/volume, che a sua volta determina una riduzione dei percorsi che gli ioni litio devono compiere per diffondere all'interno del materiale e, di conseguenza, aumenta l'accessibilità e migliora le caratteristiche cinetiche. Altri vantaggi derivanti dall'uso di silicio nanostrutturato risiedono nella possibilità di eseguire cariche e scariche veloci a causa dell'elevata superficie specifica e dell'elevato valore della diffusività lungo la superficie ed i bordi di grano. I principali svantaggi sono legati all'elevato rapporto superficie/volume che porta ad incontrollabili derive termiche e ad alte capacità irreversibili a causa della formazione dello strato passivante.

Tra i metodi utilizzati per ottenere nanostrutture di silicio si possono annoverare la pirolisi di precursori idrogenati o alogenati (silano/polisilano/alosilano) [12] o il processo di laser ablation a partire dal Si cristallino [5,6].

I primi lavori che intravedono le potenzialità del silicio nanostrutturato come anodo per batterie al Li sono del 1995 [1]; il materiale anodico era ottenuto disperdendo nano particelle di silicio in carbone. Nel 1999 Li et al. raggiungono con nano particelle di Si in carbone una capacità di 1700 mAh g⁻¹ di silicio [6].

Da quel momento gli elettrodi di silicio nanostrutturato hanno attirato l'attenzione di un gran numero di ricercatori, come evidenziato dall'enorme numero di pubblicazioni prodotte; il numero di pubblicazioni è passato da 40 nel 2005 a 240 nel 2011. Dal 2006 al 2010 sono stati registrati 13 brevetti sull'argomento.

Durante il ciclaggio tutte le quattro fasi Li-Si esistenti sono state evidenziate, insieme a leghe non cristalline [97]. Durante il primo ciclo, il silicio cristallino subisce un processo di amorfizzazione. Quest'amorfizzazione è benigna per il processo elettrochimico in quanto aumenta la capacità del silicio [103].

Tra i metodi che sono stati studiati per aumentare la ciclabilità degli anodi di silicio occorre ricordare la diminuzione della tensione di ciclazione o l'aggiunta di additivi. Purtroppo entrambe queste soluzioni si traducono in una diminuzione della densità di energia. In ogni caso, in assenza di un significativo incremento della capacità catodica, limitare la capacità anodica per aumentare il tempo di vita e la stabilità non riduce in modo sostanziale la capacità totale della cella [103].

Tra le varie forme nanostrutturate del silicio sono stati studiati anodi in forma di film sottile, nanowires, nanotubi e nanoparticelle; in seguito si è passati dallo studio di strutture nanometriche solide a quello di nanostrutture cave e nanostrutture cave confinate [117].

2 Principali anodi di silicio nano strutturati studiati in letteratura

2.1 Film sottili

Tra tutti gli anodi nanostrutturati di silicio, gli elettrodi a film sottile sono quelli che hanno mostrato le capacità più elevate e la vita ciclica più lunga. Questo è probabilmente determinato dal fatto che il contatto elettrico è mantenuto anche dopo che, in seguito all'inserzione di litio, il materiale si è incrinato o fessurato; dall'altro canto è da considerare che tali strutture si possono realizzare con una massa di materiale attivo molto piccola e di conseguenza con una bassa densità di capacità.

I primi film nanometrici, spessi 40nm, depositati con tecniche di Chemical Vapour Deposition (CVD) [13] mostravano capacità stabili fino a 3000mA/g dopo 25 cicli. Film di silicio amorfo drogato n (<50nm) su substrato di Ni hanno mostrato una capacità iniziale di 3750 mAh g⁻¹ e hanno mantenuto una capacità reversibile di 3100 mAh g⁻¹ ad una velocità di scarica di 12C [16].

Gli studi hanno mostrato che il silicio amorfo si comporta meglio di quello cristallino e che quello intrinseco ha capacità più bassa di quello drogato [16]. Inoltre è stato osservato che, in accordo con quanto teorizzato, la capacità reversibile e il tempo di vita al ciclaggio diminuiscono al crescere dello spessore del film [11,26]. Film sottili di silicio hanno mostrato un aumento della ritenzione della capacità quando la loro superficie è stata ricoperta con fullerene polimerizzato; la loro capacità è diminuita più lentamente e sono state registrate capacità di 2500-3000 mAh g⁻¹ dopo 50 cicli di carica e scarica [68]. Nel tentativo di stabilizzare la matrice sono stati realizzati dei film sottili di leghe e composti del Si con materiali inattivi, ma è stato osservato che la capacità decresce al crescere della percentuale di elemento inattivo [24]. E' stato inoltre visto che i film sottili così realizzati, pur presentando una capacità specifica più bassa, specialmente durante i primi cicli di scarica, recuperano durante il ciclaggio in quanto la loro perdita di capacità è nettamente inferiore rispetto a quella di film sottili di silicio puro [24]. Sebbene i film sottili di silicio permettano di raggiungere elevate capacità specifiche ed una discreta reversibilità, l'impossibilità di ottenere densità di capacità utili a fini applicativi ne impedisce l'uso commerciale.

2.2 Nanowires di silicio

Il gruppo di Y. Cui a Stanford ebbe per primo l'intuizione di utilizzare nanowire di Si depositati su acciaio per anodi di batterie Li-ione [44].

I nanowires e i nano tubi di silicio hanno mostrato alte capacità di scarica (quasi quella teorica del Si) e stabilità al ciclaggio di decine di cicli, con capacità reversibili fino a 3400 mAh g⁻¹ (vicino al 75% del valore massimo) [14,44,70,92,72]. Kang et al. [97] sono stati capaci di raggiungere circa 4000 mAh g⁻¹ su un'emicella con anodo realizzato con nanowires di Si dello spessore di 100nm cresciuti con tecnica CVD su un substrato di acciaio. Tale materiale ha mostrato di poter ciclare per oltre 50 cicli con efficienze coulombiche del 98% [97]. Gli autori hanno anche individuato spettroscopicamente i vari passaggi del processo di litiazione elettrochimica, dal Si puro, attraverso diverse fasi intermedie, fino a Li₂₂Si₅, una fase che non potrebbe essere ottenuta da un punto di vista termodinamico a temperatura ambiente partendo dal Si bulk.

E' stato osservato che i nanowires di silicio, in seguito al processo di litiazione, si deformano senza rompersi. E' stato inoltre evidenziato che durante il primo ciclo di scarica si assiste ad una elevata perdita di capacità reversibile, imputata alla formazione di una interfaccia elettrochimica solida (SEI dall'inglese solid electrolyte interface) [44, 103, 72, 101, 102, 64, 104,105,106,107, 110-112, 114,126]. L'uso nanowires di silicio drogati si è dimostrato utile per conservare la capacità, specialmente alle più alte velocità di carica/scarica. Oltre che per CVD, i nanowires di Si sono stati preparati con altri metodi quali l'electrospinning o l'etching chimico di wafer di Si [64,95]. Anche in questo caso si è accertato che un rivestimento di carbone sull'elettrodo migliora le prestazioni rispetto ad un elettrodo di soli nanowire: con tale accortezza Chan et al [94] hanno ottenuto una capacità di 1500 mA/g stabile per 30 cicli.

Un metodo che si è dimostrato efficace per mantenere il contatto elettrico senza polverizzazione è quello dei nanowire core-shell, dove il materiale core è strutturalmente stabile ed elettricamente conduttivo e il materiale shell è il Si attivo per immagazzinare gli ioni di Li. Sono state realizzate strutture di questo tipo con Si amorfo e Si cristallino, in cui il silicio amorfo risulta la fase shell e quello cristallino la fase core (il Si amorfo è elettrochimicamente litiato ad una tensione più alta rispetto a quello cristallino, 200mV rispetto ai 120mV di quello cristallino). Un'altra struttura core-shell utilizzata è rappresentata da nanofibre di carbone (core) con Si amorfo (shell) depositato per CVD [83,84]. Buoni risultati (3163 mAh g⁻¹ dopo 80 cicli a C/5) sono stati ottenuti con arrays di nanowires (6.5nm di diametro) di silicio cristallino rivestiti di carbone o strutture similari [63, 72,73, 93]. Altre strutture sono state realizzate utilizzando come core silicidi di metallo, nitridi, nano tubi di carbone e nano fibre di carbone [84].

Liu et al. [133,134] hanno seguito la completa litiazione elettrochimica di nanowire di silicio ricoperto di carbone tramite osservazione diretta in tempo reale con microscopia elettronica a trasmissione, utilizzando liquidi ionici come elettroliti. Questi autori hanno anche mostrato che i nanowires di silicio presentano comportamento anisotropo nei confronti del processo di litiazione.

Affinché gli elettrodi basati su nanowire di Si possano trovare applicazione commerciale occorre trovare metodi di sintesi più semplici, capaci inoltre di aumentare la massa di materiale attivo per unità di superficie e in grado di produrre un materiale con minor reattività nei confronti dell'elettrolita.

2.3 Nanoparticelle di silicio

Tra i diversi anodi di silicio, un ruolo particolare è rappresentato dalle nanoparticelle di silicio mescolate con additivi conduttivi e/o in matrice non attiva. In questo caso la dimensione della nanoparticella deve essere ottimizzata per massimizzare la gestione dello stress (generato nel materiale durante il processo di litiazione e meglio assorbito riducendo le dimensioni delle particelle [2,7]) e diminuire la capacità irreversibile causata dalla formazione del SEI (che aumenta diminuendo le dimensioni delle particelle [91]). Tramite ottimizzazione delle dimensioni delle nanoparticelle, Mazouzi et al. hanno ottenuto una capacità di 960 mAh g⁻¹ su 700 cicli [77].

Per quanto riguarda i materiali composti sono stati provati differenti additivi soprattutto a base di carbone [1]. I benefici di una matrice a base carboniosa sono triplici: il carbone è altamente conduttivo, e quindi favorisce il trasporto elettronico; è leggero, e quindi non è pregiudizievole per ottenere elevate densità di energia; è duttile e può di conseguenza sostenere l'espansione di volume del materiale attivo. Inoltre il carbone forma strati SEI stabili in elettroliti organici aprotici, minimizzando la perdita di capacità dovuta a reazioni irreversibili. Le capacità di nano-compositi silicio-carbone ottenuti da ball milling sono dell'ordine di 500-1000 mAh g⁻¹ [5, 6, 20, 21, 30, 31, 47-51, 55, 59, 60, 76, 78, 79, 85-88, 99].

Tra i vari risultati ottenuti possiamo ricordare il lavoro di Gomez Camer et al. che hanno prodotto un anodo di nanopolvere di silicio+carbon black e fibre di cellulosa con tecnica ball milling, che ha esibito una capacità specifica di 2560 mAh g⁻¹ al 2° ciclo, decresciuta poi a 1800 mAh g⁻¹ dopo 50 cicli [79].

Composti silicio/carbone sintetizzati per pirolisi di precursori organici miscelati con nano particelle di silicio o per pirolisi diretta di precursori singoli organo-silicei mostrano spesso capacità reversibili maggiori della grafite, ma minori, tranne alcune eccezioni, dei composti silicio/carbone ottenuti per ball milling con capacità reversibili di 300-700 mAh g⁻¹ mantenute per diverse decine di cicli; questo risultato è stato imputato alle dimensioni maggiori delle particelle di silicio ottenute con tale metodo e alla formazione di uno strato di ossido tra silicio e carbone durante la pirolisi, che diminuisce la conducibilità elettrica a bordo grano.

La perdita di capacità di compositi formati da nanoparticelle di silicio e carbone è risultata minore dei migliori anodi formati da nanowire di silicio. Particelle macroporose di silicio rivestite con un fil sottile di carbone amorfo di dimensioni inferiori ai 10nm hanno mostrato una capacità reversibile di 2780 mAh g⁻¹ dopo 100 cicli [62]. Nanocompositi che usano matrici di carbone mesoporoso per supportare nanoparticelle di silicio hanno mostrato alta capacità e reversibilità [82]. Una capacità di 1530 mAh g⁻¹ è stata ottenuta con una struttura silicio/carbone/carbone amorfo a velocità di scarica pari a 1,5 A/g (C rate), con una capacità stabile dopo 100 cicli [89].

Il silicio amorfo è stato usato come collante inorganico per fondere tra loro le nanoparticelle di silicio e legarle al conduttore di corrente. Con una capacità di carica limitata a 1200 mAh g⁻¹, un anodo di particelle di silicio con dimensioni medie di 200nm ha mostrato un ciclaggio stabile fino a 130 cicli [117].

Tra i vari leganti utilizzati sono stati anche testati nuovi materiali polimerici conduttivi; questi materiali permettono di mantenere la conducibilità elettrica e di legare meccanicamente le nano particelle di Si durante le variazioni di volume [113-114].

2.4 Nanostrutture cave di silicio

A confronto con le strutture solide, quelle cave hanno a disposizione dello spazio interno vuoto ed utilizzabile per l'espansione volumetrica, che offre numerosi vantaggi, soprattutto correlati con la diminuzione dello stress. Una capacità di scarica reversibile nel primo ciclo di 2725 mAh g⁻¹ è stata ottenuta con nanosfere cave. La capacità è diminuita solo dell'8% ogni 100 cicli durante i 700 cicli totali, mostrando una buona stabilità delle nanosfere. A causa della minore tensione, le nanosfere cave possono sopportare

velocità di carica/scarica molto alte. Durante scariche condotte a 10C il materiale ha conservato il 57% della capacità osservata a 0.2C [40, 115].

Elettrodi preparati con nanotubi di silicio hanno dimostrato capacità reversibili di 3200 mAh g⁻¹ con conservazione della capacità dell'89% dopo 200 cicli a 1C in celle al litio ione [115, 40, 116].

2.5 Nanostrutture cave confinate di silicio

Come detto in precedenza, il problema della polverizzazione degli elettrodi di silicio può essere risolto usando varie nanostrutture come nanowires, nanoparticelle, sfere cave e nanotubi. Queste nanostrutture possono sopportare le tensioni indotte da cambiamenti nel volume dell'anodo senza fratture. Tuttavia utilizzando queste nano strutture rimane il problema della formazione di un SEI instabile. Infatti questi materiali espandendosi in seguito al processo di litiazione, mostrano nei confronti dell'elettrolita sempre nuove superfici, sulle quali avviene la decomposizione elettrochimica dell'elettrolita. Quindi, anche se questi materiali resistono alle fratture, la loro interfaccia con l'elettrolita non è statica (per le ripetute contrazioni ed espansioni). Questo determina che con il ciclaggio lo strato relativo al SEI diventa sempre più spesso. Questo determina un degrado dell'elettrodo per:

- a) diminuzione della quantità di solvente ed elettrolita (ioni litio) durante la continua formazione del SEI;
- b) aumento della resistenza al trasferimento di carica dovuto alla natura isolante del SEI che diminuisce il contatto elettrico tra anodo e collettore di corrente
- c) aumento della resistenza al trasferimento ionico in quanto aumenta la distanza che il litio deve percorrere prima di poter raggiungere l'anodo di silicio (cioè aumento del percorso di diffusione del litio attraverso il SEI);
- d) degrado delle particelle dell'elettrodo a causa dello stress meccanico introdotto dalla formazione di uno strato di SEI molto spesso.
- e) La formazione di un SEI stabile è dunque cruciale per ottenere anodi caratterizzati da una lunga vita ciclica.

Nel 2012 il gruppo di Y. Cui dell'Università di Stanford ha dichiarato di aver risolto il problema della formazione di uno spesso strato di SEI utilizzando strutture cave confinate da una doppia parete Si-SiO_x [129].

Usando stampi di nanofibre ottenute per electrospinning, sono stati fabbricati nanotubi di silicio con uno strato di rivestimento esterno di SiO_x che confina il Si interno. Lo strato esterno è meccanicamente robusto e previene l'espansione del Si all'esterno ma permette agli ioni litio di attraversarlo. Inoltre l'elettrolita non bagna l'interno dei nano tubi per il loro alto valore del rapporto lunghezza/diametro (aspect ratio). Quindi l'interfaccia del nano tubo con l'elettrolita rimane costante e il SEI che si forma è stabile. Con questo metodo il gruppo di Cui ha ottenuto alte capacità di scarica (2970 mAh g⁻¹ di Si a rate di scarica lenti pari a C/5 oppure 1000 mAh g⁻¹ a rate di scarica elevati pari a 12C). Tali materiali si sono dimostrati in grado di sopportare scariche o cariche veloci (fino a 20C) ed essere dotati di una lunga vita ciclica (6000 cicli con una capacità di mantenimento dell'88%).

Parallelamente sono state realizzate con la stessa filosofia delle nanoparticelle di Si completamente sigillate in gusci di carbone, con spazi opportunamente previsti all'interno del guscio, hanno mostrato alta capacità (2800 mAh g⁻¹ a C/10), lunga vita (1000 cicli con capacità di mantenimento del 74%) e alta efficienza di Coulomb (99.84%) [130-132].

3 Altri fattori oltre alla morfologia che influenzano le prestazioni elettrochimiche degli anodi di silicio

Oltre alla morfologia del silicio altri fattori che influenzano la capacità e il tempo di vita di anodi di silicio su scala nanometrica e nanostrutturata sono: solventi, additivi, composizione della matrice e natura del substrato sul quale il silicio è depositato (passivazione).

Tra i vari elettroliti usati per testare anodi a base silicea annoveriamo vari sali di litio sciolti in etilene carbonato (EC) [29,66,78] oppure sali fusi a temperatura ambiente (liquidi ionici) [39]. L'effetto del solvente sulle proprietà elettrochimiche degli anodi è dimostrato dal fatto che sono stati ottenuti alcuni miglioramenti semplicemente aggiungendo degli additivi ai solventi [29,35,57,66].

Un SEI stabile e una conseguente stabilizzazione delle interfacce elettrodo-collettore di corrente e elettrodo-elettrolita sono state raggiunte da Nguyen e Song tramite l'aggiunta di uno strato protettivo di siloxani sull'elettrodo [81].

Matrici di gomma stirene/butadiene e sodiocarbosimetilcellulosa (SBR-SCMC dall'inglese Styrene butadiene rubber-sodium carboxymethylcellulose) si sono rivelate più efficaci di quelle di polivinilidene difluoruro (PVdF dall'inglese polyvinylidene difluoride) [22,77].

Una review comprensiva di tutti gli esperimenti riportati in letteratura fino al 2011 su anodi nanostrutturati di silicio, riportante inoltre i risultati sperimentali e le condizioni operative è stata elaborata da Szczech e Jin [103] (Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes).

4 Sviluppi recenti

Ge et al [135] hanno preparato nanoparticelle porose di silicio con un processo a due step che prevedeva un drogaggio con boro e un etching electroless, ottenendo un materiale che ha esibito una capacità specifica pari a 1400 mAh g⁻¹ quando scaricato a correnti di 1 A g⁻¹ e di 1000 mAh g⁻¹ quando scaricato a corrente doppia (2 A g⁻¹). Questo materiale si è dimostrato capace di ciclare stabilmente per più di 200 cicli quando combinato con ossido di grafene.

La ditta XGS Sciences (Michigan, USA) sta commercializzando dall'aprile 2013 anodi basati su un loro brevetto denominato "xGnP": le particelle di silicio sono inserite in una nano-struttura a strati di grafene che le stabilizza; la XGS Sciences dichiara che il loro materiale è in grado di fornire una capacità specifica di 1500 mAh g⁻¹ con una capacità irreversibile e prestazioni stabili al ciclaggio [137]. Il processo produttivo della XGS è semplice e versatile, e permette di commercializzare batterie al prezzo di 20\$/kWh.

M. Gauthier et al. [136] hanno preparato anodi a base di silicio nanometrico per ball milling ad alta energia; i cristalliti nanometrici si aggregano in particelle micrometriche e sono capaci di fornire una capacità specifica di 1170 mAh g⁻¹ per 600 cicli.

Amprius, la ditta fondata nel 2008 da Cui, ha lanciato sul mercato nel 2013 batterie a ioni Litio con anodi formati da nanowire di silicio capaci di formare la fase Si₅Li₂₂ con capacità teoriche specifiche di 1000 mAh per grammo di Si e stabili per più di 800 cicli [138,139]. Amprius ha ottenuto 25 milioni di euro da investitori privati, cinesi ed americani, per commercializzare batterie per smartphone e tablet; attualmente sono disponibili sul mercato due taglie di batteria, da 1850 mAh e da 4060 mAh.

Liu et al, sempre del gruppo di Stanford, hanno dimostrato di riuscire ad ottenere nano particelle di silicio puro partendo da pula di riso, con un processo di decomposizione termica e successiva riduzione magneto termica, con il 5% di conversione in massa. Queste nanoparticelle, per la loro taglia (10-40nm) e natura porosa esibiscono buone proprietà come anodi in batterie Li-ione (1000-2790 mAh g⁻¹, con l'86% di capacità residua dopo 300 cicli) [140].

5 Caratterizzazione sperimentale di nanowires di silicio in film sottile

Il Laboratorio Micro e Nano strutture per la Fotonica dell'Unità Tecnica Applicazioni delle Radiazioni del Centro Ricerche ENEA di Frascati svolge principalmente attività di ricerca e sviluppo per la realizzazione, la caratterizzazione e la funzionalizzazione di micro-componenti (rivelatori innovativi di radiazioni ionizzanti basati su film dielettrici, emettitori di luce a larga banda, reticoli periodici in fibra ottica) e nano-strutture (nanopolveri, nanotubi, film ultra-sottili e nanostrutturati) per optoelettronica e nano-bio-fotonica con applicazioni scientifiche (fisica delle alte energie, aereospazio, diagnostica bio-medica di immagine) ed industriali (trasporti, infrastrutture e prevenzione sismica) utilizzabili anche in sistemi di produzione dell'energia, inclusi quelli nucleari. Tra le varie attività, molto recentemente, il gruppo ha iniziato ad esplorare la possibilità di deporre film di silicio nano cristallino per dispositivi elettrochimici per l'accumulo di energia elettrica tramite tecnica di deposizione chimica in fase vapore a bassa pressione.

Tale tecnica denominata LPCVD (dall'inglese Low Pressure Chemical Vapor Deposition) è un processo utilizzato nella deposizione di film sottili su substrati semiconduttori con spessori che di solito vanno da pochi nanometri a molti micrometri. La tecnica LPCVD viene usata per depositare un'ampia gamma di film con differenti composizioni ed è caratterizzata da una buona uniformità di copertura. Questi film possono essere composti da differenti materiale tra cui il silicio, ossidi, ossidi drogati, nitruri e altri dielettrici. La tecnica LPCVD è simile ad altri tipi di Chemical Vapor Deposition (CVD) in quanto è un processo in cui una specie gassosa reagisce su una superficie solida (substrato) e la reazione che avviene produce un materiale in fase solida. Il gruppo dell'ENEA di Frascati, utilizzando la tecnica LPCVD ha iniziato le sue attività depositando dapprima film sottili di silicio su substrato di silicio, e favorendo la crescita di nanotubi: successivamente ha iniziato a depositare il silicio su substrati metallici, inizialmente rame e poi, visti i risultati inadeguati, su acciaio. I risultati ottenuti sono risultati molto incoraggianti, e pertanto il gruppo ha iniziato un processo atto a densificare il materiale per assicurare una maggiore capacità: attualmente la superficie dell'acciaio viene ricoperta con uno strato di oro, ma in prospettiva questo passaggio sarà del tutto eliminato.

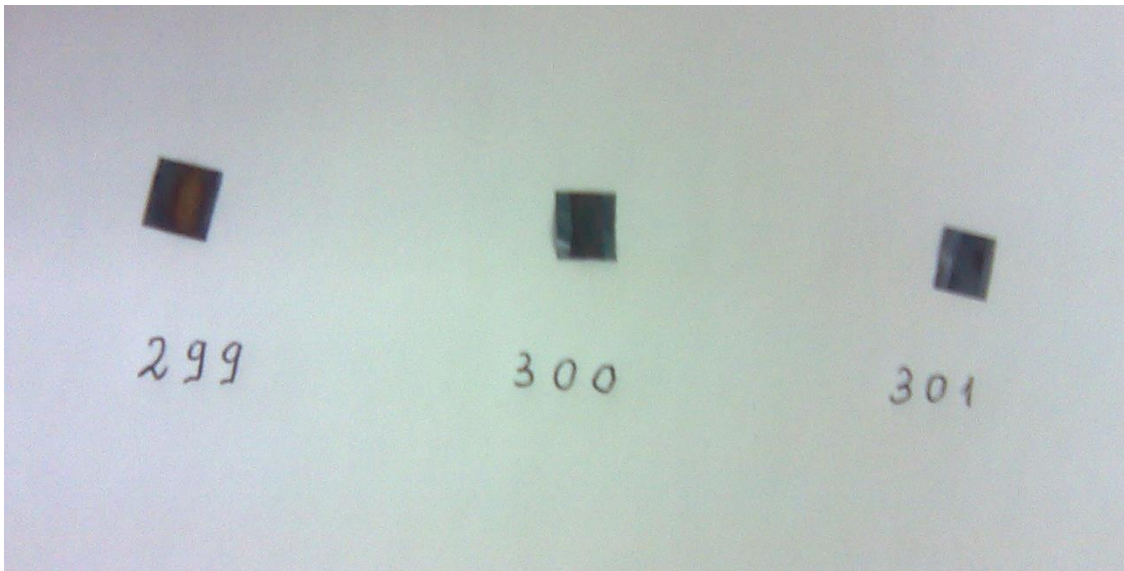


Figura 1. Immagine dei tre campioni di silicio depositi su substrato di acciaio.

Uno dei problemi più grandi inerenti la tecnica di deposizione LPCVD è che non si riesce a stimare la quantità di silicio depositato, e quindi la capacità specifica del materiale ottenuto: a breve, tramite un accordo con l'Università Roma II, si cominceranno a pesare i campioni ottenuti con una bilancia avente una risoluzione di 0.1 μg . Al momento attuale è possibile stimare che i campioni depositati su acciaio possano avere un peso di 100 μg ed uno spessore di circa 500 nm, mentre i depositi più densi possono arrivare a

pesare 200 μg . Un altro problema riguarda la quantità di materiale che può essere prodotta. Infatti allo stato attuale, visto lo stadio molto preliminare delle attività e le possibilità offerte dal macchinario a disposizione, è impensabile poter ottenere grosse quantità di materiale da poter essere utilizzato in accumulatori dimostrativi o di taglia significativa.

Le attività nel laboratorio hanno portato alla realizzazione di tre campioni che sono stati forniti alla fine di giugno 2013 e sui quali sono state effettuate le prove elettrochimiche.

La figura 1 riporta un'immagine dei tre campioni che sono stati forniti. I campioni erano contraddistinti da tre numeri progressivi (299-300-301).

I campioni di nanowires di silicio (SiNW) si presentano, da un punto macroscopico, come dei quadratini di acciaio dalle dimensioni di circa 1x1 cm che rappresentano il substrato sul quale il silicio è stato depositato. Da una parte della superficie è evidente la zona di deposizione in quanto la presenza del silicio ha dato luogo alla formazione di un alone di colore ceruleo. Questo si estende, da una parte per tutta la dimensione del substrato mentre dall'altra è limitato a circa il 50% della lunghezza, occupando così un'area di circa 0,5 cm^2 . Data l'esigua quantità di campione depositato sul substrato è stato difficile valutare il peso di silicio. La maggior parte dei campioni conteneva circa 0.1 mg di silicio, anche se alcuni campioni erano più massivi ed arrivavano a contenere anche quantità doppie. I campioni sono stati sottoposti ad un'analisi strutturale mediante diffrazione dei raggi X. Tutti e tre i campioni hanno dato lo stesso risultato ed un tipico diffrattogramma è riportato in figura 2. I picchi che sono presenti sono tutti da scriversi all'acciaio del substrato che contiene oltre al ferro anche nichel e cromo. Non si osservano i picchi caratteristici del silicio che pertanto potrebbe essere presente in una forma amorfa.

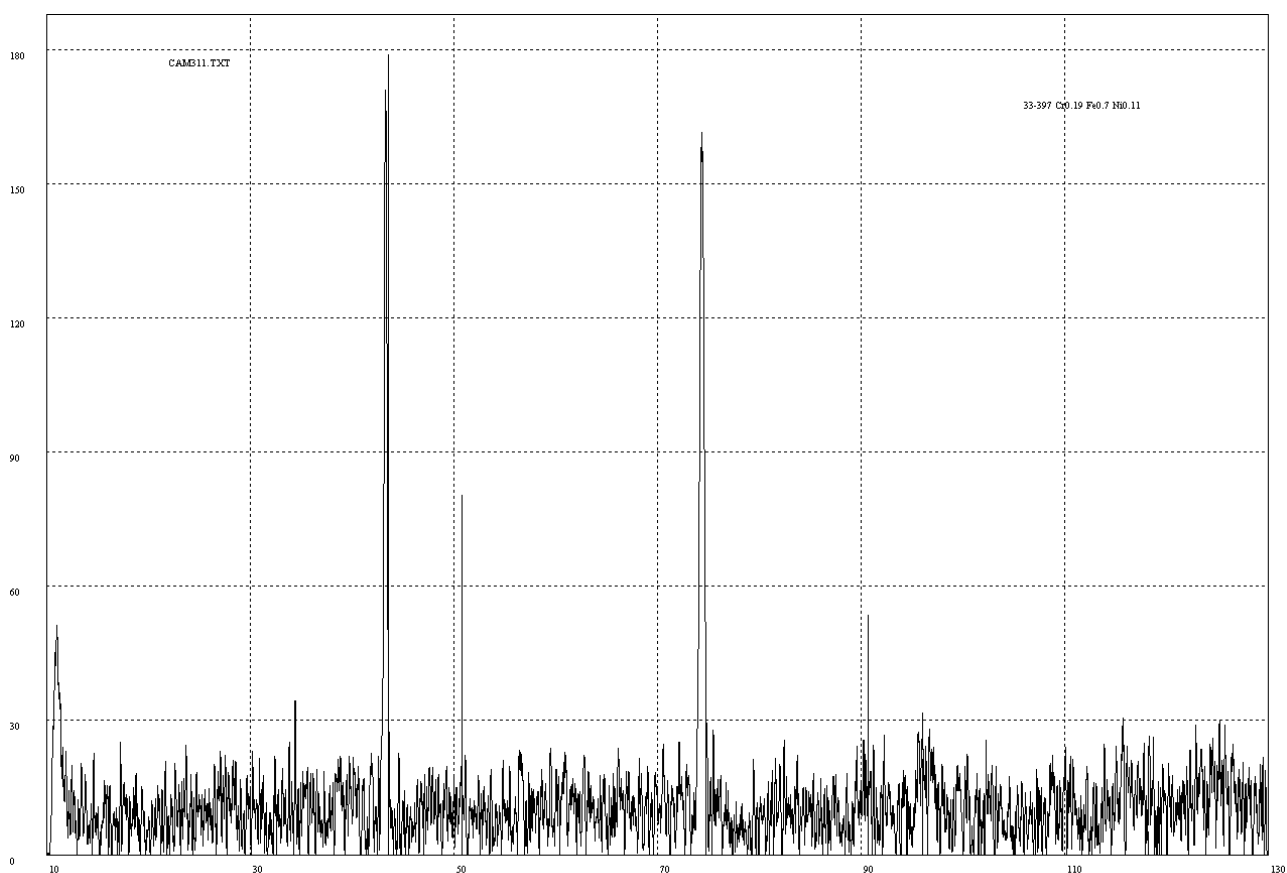


Figura 2. Diffrattogramma ai raggi X del campione di silicio depositato su acciaio. I picchi sono ascrivibili all'acciaio sul quale i nanowires di silicio sono stati depositati.

L'analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione (microscopia SEM) a basso ingrandimento ha evidenziato una struttura filiforme molto intrecciata (figura 3). A maggior ingrandimento si osservano i fili di silicio in maggior dettaglio: questi sono lunghi diversi micron mentre hanno un diametro di dimensioni nanometriche. In figura 4 si notano le esatte dimensioni del diametro dei nanowires di silicio che risultano essere comprese tra 310 e 430 nanometri. L'analisi di diffrazione elettronica (EDS, dall'inglese Electron Diffraction Spectroscopy) ha evidenziato la presenza di silicio ma non di ossigeno e questo permette di escludere la presenza di silice nei campioni.

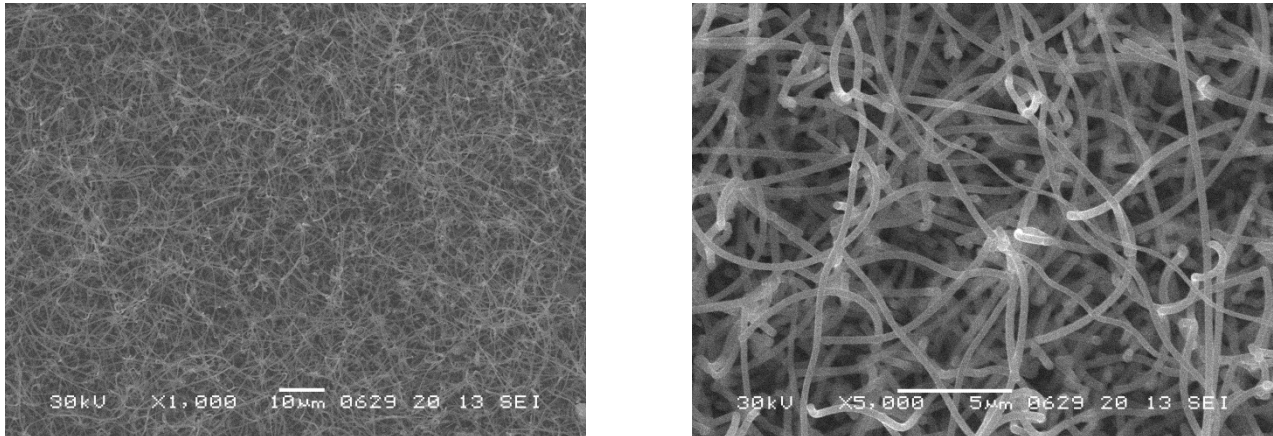


Figura 3. Immagini al microscopio elettronico a scansione dei nanowires di silicio, a basso ingrandimento (a sinistra x 1.000) ed ad un maggiore ingrandimento (a destra x 5.000).

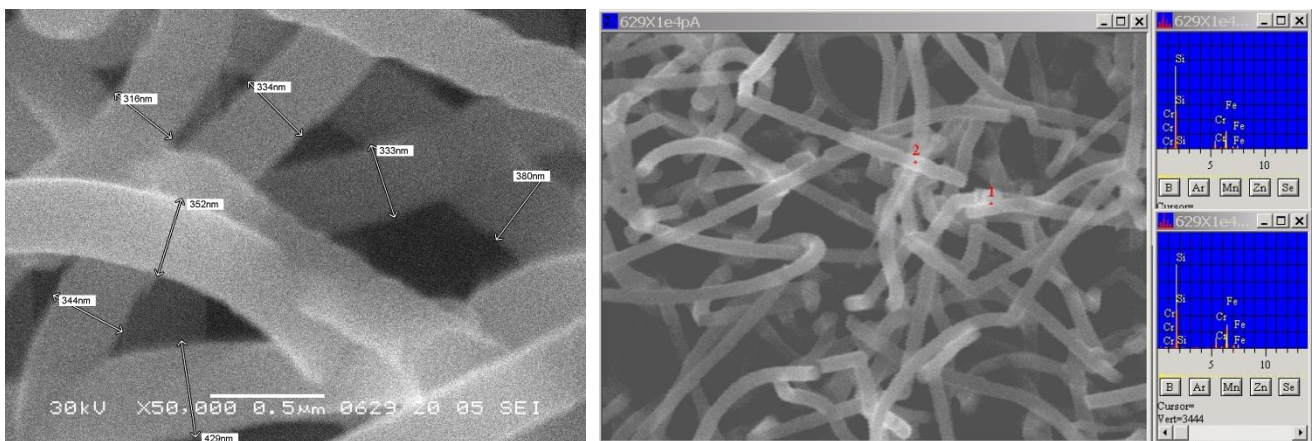


Figura 4. Immagini al microscopio elettronico a scansione dei nanowires di silicio ad elevato ingrandimento (a sinistra x 50.000). A destra è mostrata l'analisi EDS eseguita su due posizioni contraddistinte dai numeri 1 e 2.

I campioni sono stati direttamente utilizzati per l'analisi elettrochimica. I campioni sono stati utilizzati tal quale, inserendoli in celle elettrochimiche a due elettrodi in cui il contro elettrodo era costituito da un disco di litio da 12 mm di diametro, in modo tale che la sua superficie potesse coprire interamente la superficie del deposito. Tra il campione ed il litio metallico sono stati inseriti due separatori in fibra di vetro e la cella elettrochimica è stata riempita con una soluzione elettrolitica formata da LiPF_6 1.0 M in miscela etilene

carbonato, dimetilcarbonato 1:1 (soluzione elettrolitica LP 40 Merck). I due elettrodi erano contattati da due portacorrente in acciaio inox. Le celle sono state collegate ad un ciclatore (Maccor 4000). La prima prova effettuata è stata una ciclazione galvano statica. Considerando i dati riportati in letteratura, la scarica è stata limitata a 5 mV vs. Li/Li⁺, mentre in carica si è stabilito di raggiungere il valore di 1.4 V vs. Li/Li⁺. Il primo problema che si è presentato è stato quello di determinare la corrente di scarica. Considerando i dati indicativi forniti dai preparatori (deposito di circa 100 µg di silicio) e una capacità specifica teorica di 4200 mAh g⁻¹, segue che la capacità degli elettrodi dovrebbe essere dell'ordine dei 420 µA. Per tale ragione si è pensato di condurre l'esperimento utilizzando una corrente di scarica e di carica pari a 10µA. Utilizzando tale corrente il tempo di scarica dovrebbe essere pari a circa 42 ore (C/42 rate).

La figura 5 mostra il profilo di potenziale per il primo ciclo di scarica e carica (a sinistra) e per cicli successivi al primo (a destra) per uno degli elettrodi selezionati. Per il valore di capacità specifica si è usato un peso pari a 0.1 mg.

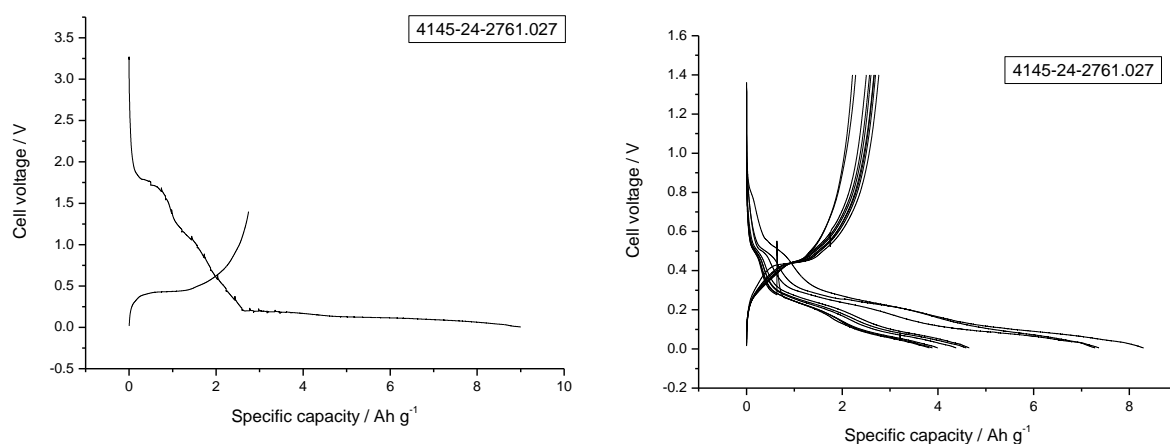


Figura 5. A sinistra: profili di tensione per il primo ciclo di scarica e di carica eseguiti a 10 µA per la cella contenente i nanowires di silicio (campione 299). A destra: profili di tensione per i cicli successivi al primo eseguiti alla stessa corrente.

Si nota che durante il primo ciclo di scarica, la tensione di cella scende rapidamente per portarsi intorno ai 1.8 V. Dopo un breve lasso di tempo, il potenziale diminuisce ulteriormente e si porta a circa 0.2 V. Durante questo intervallo, l'elettrodo ha già scaricato 2500 mAh g⁻¹. Successivamente si assiste ad un lungo plateau che si estende per oltre 6000 mAh g⁻¹. Quando il potenziale raggiunge il valore di fine scarica, l'elettrodo ha accumulato una capacità di circa 9000 mAh g⁻¹. In carica il potenziale si porta rapidamente a circa 0.4 V. Dopo che l'elettrodo ha accumulato circa 1500 mAh g⁻¹ il potenziale inizia a salire e raggiunge la condizione di fine carica dopo aver rilasciato circa 2700 mAh g⁻¹. La capacità rilasciata è pertanto solo il 30% di quella accumulata. Nei cicli successivi si assiste ad una progressiva diminuzione della capacità in scarica che diminuisce da 9000 mAh g⁻¹ registrato al primo ciclo fino a 4000 mAh g⁻¹ registrato al 10° ciclo. Al contrario la capacità in carica diminuisce leggermente portandosi fino a 2200 mAh g⁻¹. Questo comportamento indica che l'elettrodo è caratterizzato da una elevata componente irreversibile che, pur diminuendo con la ciclazione rimane sempre presente. Al decimo ciclo la componente reversibile è pari al 58% della capacità in scarica. Questa componente irreversibile è probabilmente correlata alla decomposizione dell'elettrolita o del solvente sull'elettrodo di silicio.

Il secondo elettrodo ha mostrato un comportamento simile al primo, anche se le capacità registrate erano superiori. La figura 6 mostra il profilo di potenziale per il primo ciclo di scarica e carica (a sinistra) e per i cicli successivi al primo (a destra). Anche in questo caso per il valore di capacità specifica si è usato un peso pari a 0.1 mg. Quando il potenziale raggiunge il valore di fine scarica, l'elettrodo ha accumulato una capacità di circa 1080 mAh g⁻¹. In carica il potenziale raggiunge la condizione di fine carica dopo aver rilasciato circa 3250 mAh g⁻¹. Anche in questo caso la capacità rilasciata è pertanto solo il 30% di quella accumulata. Nei

cicli successivi si assiste ad una progressiva diminuzione della capacità in scarica e, in maniera meno evidente, in carica. Al decimo ciclo la capacità accumulata vale 4460 mAh g^{-1} mentre quella rilasciata è pari a 2990 mAh g^{-1} , per cui la componente reversibile è pari al 66% della capacità in scarica.

A confronto con i materiali presi in considerazione fino ad adesso, il terzo elettrodo si è presentato più massivo. Per il valore di capacità specifica si è usato un peso pari a 0.2 mg . La figura 7 mostra il profilo di potenziale per il primo ciclo di scarica e carica (a sinistra) e per i cicli successivi al primo (a destra).

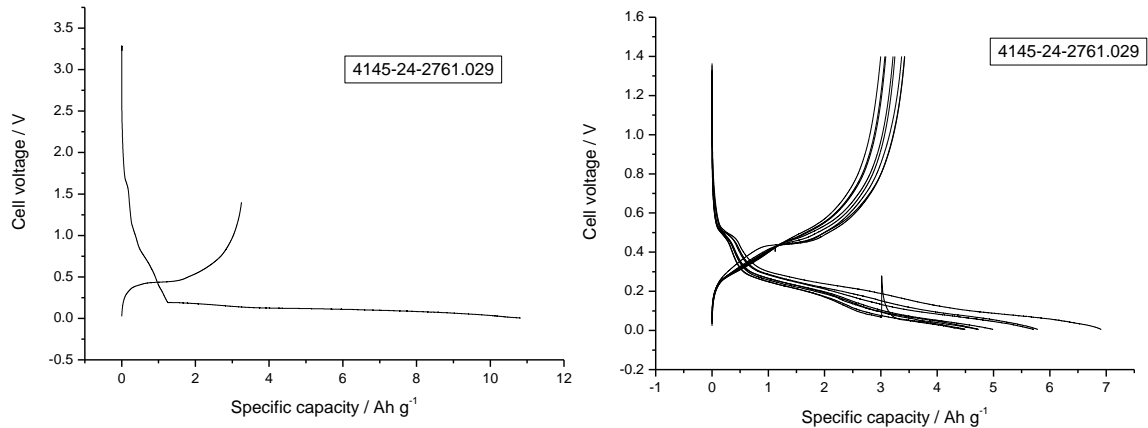


Figura 6. A sinistra: profili di tensione per il primo ciclo di scarica e di carica eseguiti a $10 \mu\text{A}$ per la cella contenente i nanowires di silicio (campione 300). A destra: profili di tensione per i cicli successivi al primo eseguiti alla stessa corrente.

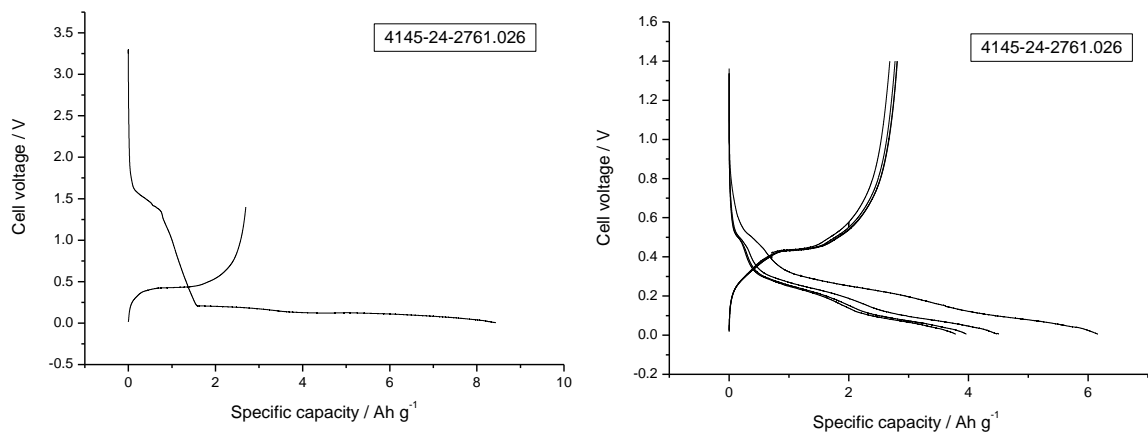


Figura 7. A sinistra: profili di tensione per il primo ciclo di scarica e di carica eseguiti a $10 \mu\text{A}$ per la cella contenente i nanowires di silicio (campione 301). A destra: profili di tensione per i cicli successivi al primo eseguiti alla stessa corrente.

Anche in questo caso si assiste ad un elevata capacità durante il primo ciclo di scarica, che raggiunge gli 8400 mAh g^{-1} e da una capacità in carica di soli 2680 mAh g^{-1} . Il rapporto tra carica e scarica è pertanto pari al 31%, comparabile con gli altri campioni. Con il progredire delle ciclezioni, il rapporto scarica/carica diminuisce in quanto diminuisce la capacità in scarica mentre quella in carica si mantiene costante e pari a 2800 mAh g^{-1} . Su questo elettrodo è stato poi valutato l'effetto del potenziale di fine scarica sulla componente irreversibile della capacità. Come osservato in precedenza, la scarica dell'elettrodo fino al potenziale di $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ determina il fatto che non tutta la capacità inserita nell'elettrodo durante la scarica è poi recuperata nella carica successiva. Questo è stato imputato ad una decomposizione delle molecole del solvente o dell'elettrolita che continua anche oltre il primo ciclo. Tale comportamento determina che il coefficiente di carica risulta sempre inferiore all'unità. Questo comportamento è deleterio

per il corretto funzionamento dell'elettrodo in una batteria litio ione nella quale l'unica fonte di litio è rappresentata da quello contenuto nel catodo. Finché il coefficiente di carica non diventa unitario, solo parte del litio spostato dal catodo può essere reinserito e questo determina una rapida perdita della capacità. Per valutare la possibilità di aumentare il coefficiente di carica è stata effettuata una sperimentazione per cui l'elettrodo è stato ciclato variando il potenziale di fine scarica. Il potenziale è stato aumentato partendo da 0.005 V per sei volte. Le tensioni di fine scarica sono state: 0.005, 0.040, 0.075, 0.105, 0.140, 0.175 e 0.210 V. Il test è stato condotto utilizzando una corrente pari a 200 μA . Considerando la capacità erogata nel test condotto a 10 μA (2800 mAh g^{-1}), segue che la corrente di carica e scarica corrisponde ad una velocità pari a $C/2.8$. Per ogni potenziale di fine scarica sono stati effettuati cinque cicli per verificare l'effettivo valore del coefficiente di carica. La figura 8 mostra la capacità specifica in carica e scarica ed il coefficiente di carica per i differenti valori di potenziale di fine scarica.

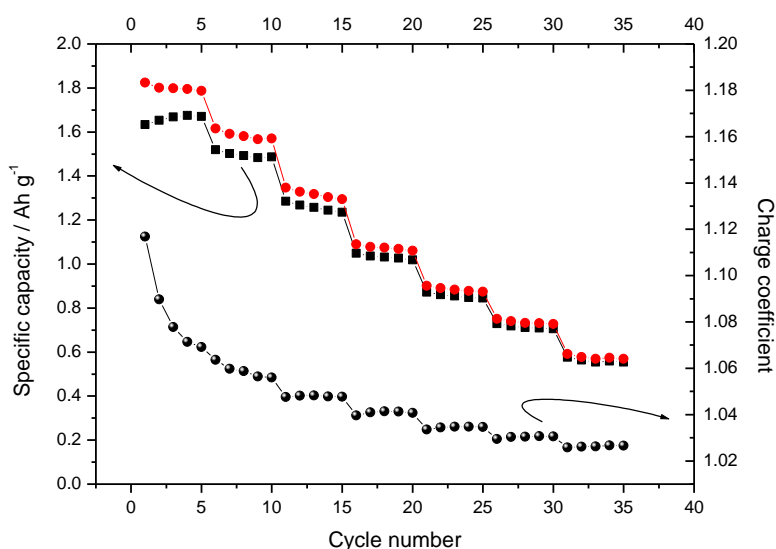


Figura 8: Capacità specifica in scarica (quadrati neri) e carica (punti rossi) e coefficiente di carica (rapporto tra la capacità in scarica rispetto a quella in carica, punti neri).

Si può notare che all'aumentare del potenziale di fine scarica diminuisce la capacità accumulata e, conseguentemente quella rilasciata. Il materiale, scaricato fino a 5 mV, riesce ad accumulare circa 1600 mAh g^{-1} (pari al 57% della capacità accumulata ad un rate di scarica 20 volte più lento). All'aumentare della tensione di fine scarica la capacità diminuisce progressivamente e parallelamente il coefficiente di carica diminuisce, mantenendosi però sempre ad un valore di poco superiore all'unità. Quando la tensione di fine carica è portata a 210 mV, la capacità specifica del materiale si è ridotta del 50% mentre il coefficiente di carica è sceso fino a 1.027.

Per valutare l'effetto della ciclazione sulla capacità in carica dell'elettrodo, un altro elettrodo è stato ciclato galvanostaticamente a correnti di carica e scarica pari a 50 μA . In contemporanea è stata eseguita un'analisi spettroscopica di risposta in frequenza per valutare la resistenza al trasferimento di carica esibita dall'elettrodo. L'analisi spettroscopica di risposta in frequenza è stata effettuata all'inizio ed alla fine di ogni ciclo durante i primi quattro cicli. Dopo che la cella ha raggiunto il potenziale di fine carica o fine scarica, la stessa è lasciata a riposo per diverse ore prima di effettuare la misura di impedenza. La figura 9 riporta il profilo di potenziale in funzione della capacità specifica e il risultato dell'analisi spettroscopica durante i primi quattro cicli. Le misure d'impedenza elettrochimica sono state eseguite mediante un analizzatore a risposta di frequenza (FRA, dall'inglese Frequency Responce Analyzer, Solartron mod. 1260) interfacciato alla cella tramite una interfaccia elettrochimica (Solartron mod 1287). Le analisi sono state effettuate da 65 KHz fino a 0.1 Hz con una differenza di potenziale di 10 mV e raccogliendo dieci misure per punto.

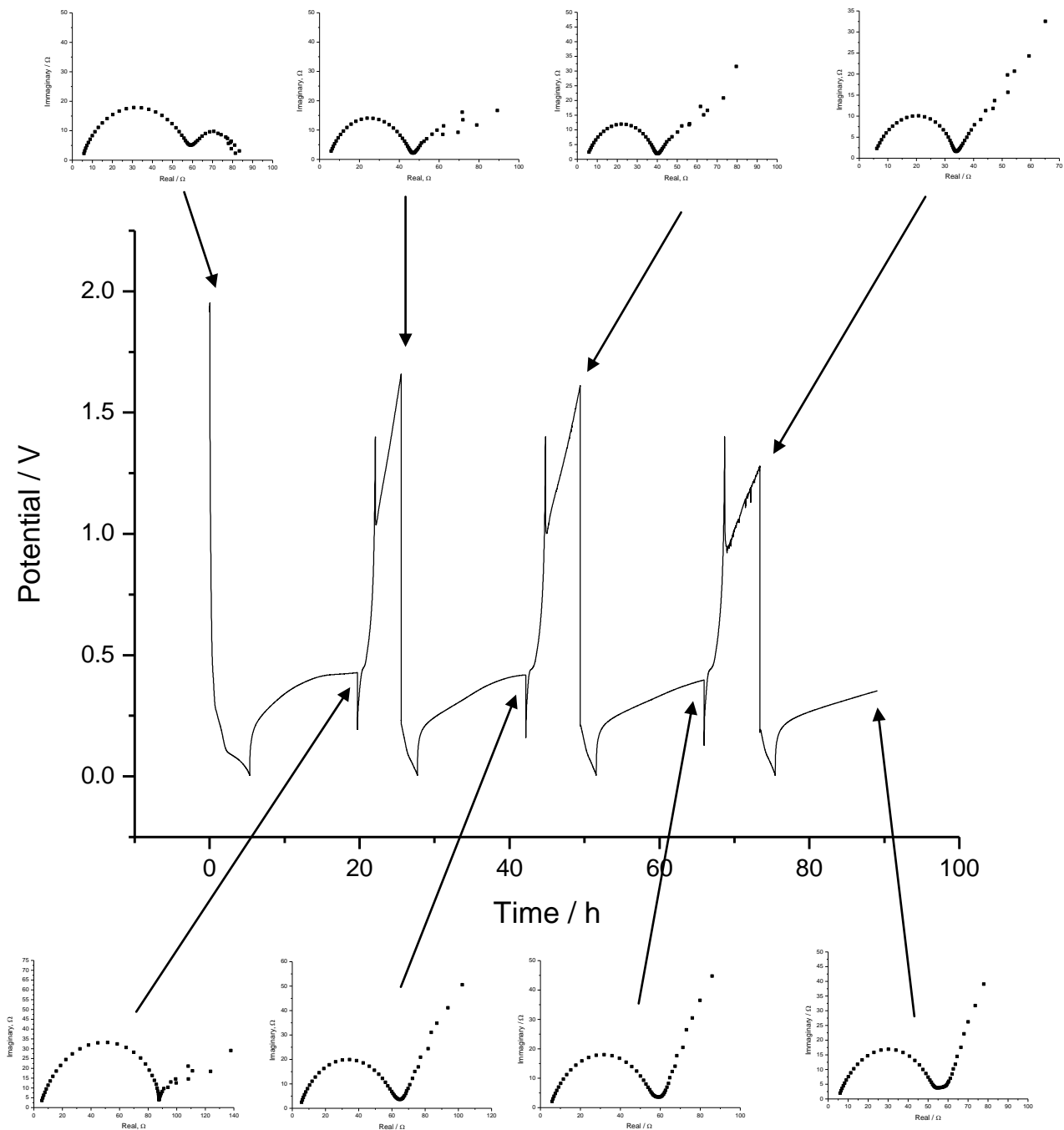


Figura 9: Profili di tensione rilevati durante i primi quattro cicli. L'elettrodo è stato galvanostaticamente ciclato tra 0,005 e 1,4 V a 0,5 mA. Dopo che è stato raggiunto il potenziale di fine carica/scarica alla cella è stato permesso di riposare in condizioni di circuito aperto per diverse ore. Prima di iniziare un nuovo ciclo di carica/scarica è stata effettuata un'analisi di impedenza. Le frecce mostrano quando sono stati registrati gli spettri di impedenza.

Dall'analisi degli spettri si evidenzia che gli stessi si presentano non perfettamente simmetrici in quanto leggermente depressi al centro. A parte le prime due misure, nelle quali a bassa frequenza si assiste alla chiusura del grafico verso l'asse delle ascisse con corrispondente formazione di due semicerchi, gli altri

diagrammi possono essere simulati tramite il modello di Randles che va a descrivere il comportamento di un elettrodo polarizzabile sul quale avviene una reazione elettrochimica che, a basse frequenze, può andare in condizioni di controllo diffusivo. L'impedenza faradica coincide con la resistenza al trasferimento di carica in serie ad un elemento di Warburg : $R_s ([R_{ct} W]C)$ dove R_s = Resistenza soluzione, R_{ct} = resistenza al trasferimento di carica e C è la capacità del sistema. In queste condizioni il diagramma di Nyquist si presenta come un semicerchio avente per raggio $R_{ct} / 2$. Per $\omega \rightarrow \infty$ il semicerchio intercetta l'asse reale in un punto coincidente con R_s , mentre per $\omega \rightarrow 0$ l'intercetta con l'asse reale coincide con $R_s + R_{ct}$. Dal grafico emerge che il sistema esaminato ha una bassa resistenza ionica, dell'ordine di pochi ohm, mentre presenta una discreta resistenza al trasferimento di carica, pari a circa 60 ohm quando l'elettrodo è fresco e delitiato. Per l'elettrodo litiato la resistenza al trasferimento di carica sale a circa 80 ohm. Con il progredire della ciclazione si assiste ad una diminuzione della resistenza al trasferimento di carica, sia nella fase litiata che in quella delitiata. Al diminuire della resistenza al trasferimento di carica corrisponde un leggero aumento della capacità in carica. La cella è stata fatta poi ciclare, sempre a 50 μA , per diversi cicli e la figura 10 mostra i profili di tensione in funzione del tempo e la capacità specifica in carica e scarica ed il coefficiente di carica in funzione del numero dei cicli.

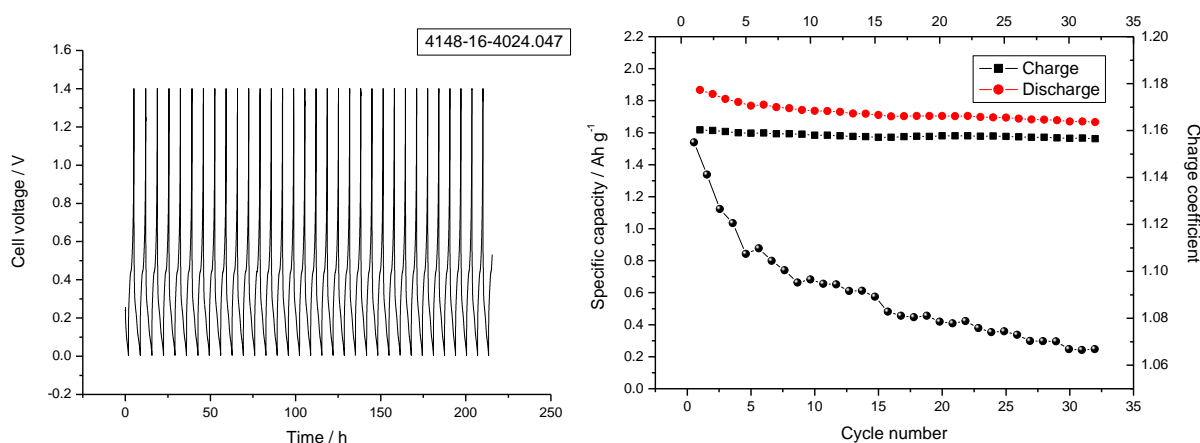


Figura 10. A sinistra: profili di tensione per i primi trenta cicli per di carica e scarica per la cella contenente i nanowires di silicio e ciclata a 50 μA . A destra: Capacità specifica in carica e scarica e coefficiente di carica.

Si può notare come la capacità in scarica sia sempre superiore a quella in carica. Mentre però la capacità in scarica tende a diminuire, quella in carica rimane pressoché costante, e pari a circa 1600 mAh g^{-1} (anche in questo caso è stato usato come peso il valore di 0.1 mg). Come conseguenza il coefficiente di carica tende a diminuire portandosi da 1.15 registrato al primo ciclo a circa 1.06 registrato al 32° ciclo.

6 Conclusioni

I campioni di silicio preparati con tecnica LPCVD si sono rivelati formati da nanowires molto estesi in lunghezza e variamente intrecciati tra loro con diametro compreso tra 310 e 430 nanometri. La diffrazione ai raggi X ha permesso di evidenziare l'assenza di qualsiasi struttura cristallina pertanto il materiale dovrebbe essere amorfo. L'analisi spettroscopica di diffrazione dei raggi X ha confermato che i nanowires contengono esclusivamente silicio. Entrambe queste tecniche hanno anche confermato che il substrato sul quale i nanowires sono stati depositati era costituito da una lega contenente ferro, nichel e cromo. I materiali, utilizzati come elettrodi in celle al litio metallico, hanno mostrato di essere capaci a formare leghe con il litio. La capacità durante il primo ciclo di scarica è stata superiore a quella teorica e solo il 30% di questa è stata poi recuperata in fase di carica. Questo risultato è da ascrivere ad un elevato

valore della capacità irreversibile causata molto probabilmente dalla decomposizione dell'elettrolita e/o del solvente che lo solubilizza sulla superficie dei nanowires di silicio. A questo processo dovrebbe corrispondere la formazione dell'interfaccia elettrochimica solida (SEI, dall'inglese Solid Electrochemical Interface), che dovrebbe impedire l'ulteriore decomposizione dell'elettrolita. In realtà, anche se in misura ridotta, la decomposizione dell'elettrolita continua anche nei cicli successivi al primo e questo è indice di una scarsa abilità da parte del SEI formatosi di favorire il processo di alligazione del litio con il silicio. Dopo alcuni cicli condotti con correnti molto basse (dell'ordine dei 10 μA) il rapporto tra la capacità stoccata e quella inserita è salito fino al 66%, un valore sicuramente più elevato ma ancora troppo basso per permettere un corretto funzionamento dell'elettrodo in una batteria litio ione. Infatti in questo tipo di batteria l'unica fonte di litio è rappresentata da quello contenuto nel catodo e la perdita irreversibile e continua di litio causerebbe una morte prematura della batteria. Per valutare la possibilità di aumentare il coefficiente di carica è stata effettuata una sperimentazione per cui l'elettrodo è stato ciclato variando il potenziale di fine scarica ad una corrente 20 volte più elevata rispetto a quella usata nella prima sperimentazione. L'aumento del potenziale di fine scarica determina una diminuzione della capacità accumulata e, conseguentemente, di quella rilasciata, e parallelamente una diminuzione del coefficiente di carica che però si mantiene sempre ad un valore di poco superiore all'unità. Quello che occorrerebbe valutare in una prossima sperimentazione è come varia la capacità reversibile in funzione del solvente e dell'elettrolita usato, in quanto la risposta delle differenti soluzioni elettrolitiche potrebbe essere molto differente da quella della soluzione di LP 40 usata in questa sperimentazione. Le capacità esibite dagli elettrodi sottoposti a ripetute ciclazioni hanno mostrato una lieve perdita in funzione del numero dei cicli. L'analisi della risposta in frequenza ha permesso di evidenziare come l'elettrodo venga attivato durante il processo elettrochimico e come la resistenza al trasferimento di carica diminuisca grazie proprio a questo processo di attivazione. La capacità in scarica è comunque risultata sempre superiore a quella in carica ed il coefficiente di carica è diminuito con il progredire della ciclazione portandosi ad un valore di circa 1.06 registrato dopo 32 cicli di carica e scarica condotti ad una corrente 50 μA . Il materiale in queste condizioni ha ciclato circa 1.6 Ah g^{-1} con una minima perdita di capacità. Sempre tenendo presente il fatto che la tecnica LPCVD è di difficile scalabilità, per cui è inadatta per ottenere grosse quantità di materiale tali da poter essere utilizzato in accumulatori dimostrativi o di taglia significativa, si ritiene che occorre studiare in maggior dettaglio il materiale prodotto tramite questa tecnica proprio per le potenzialità che la caratterizzazione elettrochimica ha evidenziato.

7 Riferimenti bibliografici

1. A. M. Wilson and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 326–332
2. J. Yang, M. Winter and J. O. Besenhard, *Solid State Ionics*, 1996, 90, 281–287 .
3. Morales A.M. et al *Science* 279, 208-211 (1998)
4. Geohegan D. B. et al *Appl. Phys Lett.* 72, 2987 (1998)
5. C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi and W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, 2751–2758
6. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu and Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, 2, 547–549
7. Il Seok Kim, P. M. Kumta and G.E. Blomgren Nanostructured silicon based composites: new anode materials for Li-ion batteries in "Electrochemical Society Proceedings 2000-36, pag. 185
8. G.X.Wang et al. *J. Alloys Compd.*, 2000, 306, 249-252
9. Cui *Appl. Phys Lett* 2001, 78
10. L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4, A137–A140
11. J. P. Maranchi, A. F. Hepp and P. N. Kumta, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6, A198–A201
12. L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, A1457–A1464
13. J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6, A194–A197
14. M. Green et al *Electrochem. Solid-state Lett.* 6,A75-A79, 2003

15. J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, Y. Liu, J. Y. Xie and Z. S. Wen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6, A154–A156
16. S. Ohara et al. *J. Power Sources* 136, 303-306, 2004
17. A.S. Arico et al. *Nat. Mater.* 2005,4, 366-377
18. M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine and T. Takamura, *J. Power Sources*, 2005, 146, 441–444
19. J.-B. Kim, B.-S. Jun and S.-M. Lee, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 3390–3394
20. Z. P. Guo, E. Milin, J. Z. Wang, J. Chen and H. K. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152, A2211–A2216
21. Z. P. Guo, J. Z. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou, *J. Power Sources*, 2005, 146, 448–451
22. W.-R. Liu, M.-H. Yang, H.-C. Wu, S. M. Chiao and N.-L. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8, A100–A103
23. M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak and F.-M. Petrat, *Chem. Commun.*, 2005, 1566–1588
24. M. D. Fleischauer, J. M. Topple and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8, A137–A140
25. H.-J. Ahn, Y.-S. Kim, W. B. Kim, Y.-E. Sung and T.-Y. Seong, *J. Power Sources*, 2006, 163, 211–214
26. J. P. Maranchi, A. F. Hepp, A. G. Evans, N. T. Nuhfer and P. N. Kumta, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, A1246–A1253
27. M. S. Park, G. X. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou, *Electrochim. Acta*, 2006
28. T. Moon, C. Kim and B. Park, *J. Power Sources*, 2006, 155, 391–394
29. N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim and S.-S. Kim, *J. Power Sources*, 2006, 161, 1254–1259
30. S.-H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z.-P. Guo and H.-K. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 6896–6899
31. T. Morita and N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, A425–A430
32. L. Chen, X. Xie, B. Wang, K. Wang and J. Xie, *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, 131, 186–190 .
33. H. Guo, H. Zhao, C. Yin and W. Qiu, *J. Alloys Compd.*, 2006, 426, 277–280 .
34. T. Kim, Y. H. Mo, K. S. Nahm and S. M. Oh, *J. Power Sources*, 2006, 162, 1275–1281 .
35. N.-S. Choi, K. H. Yew, H. Kim, S.-S. Kim and W.-U. Choi, *J. Power Sources*, 2007, 172, 404–409
36. E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11437–11444
37. B. K. Lee, G. B. Cho, K. K. Cho and K. W. Kim, *Diffus. Defect Data, Pt. B*, 2007, 124–126, 1011–1014
38. J. O. Song, H. T. Shim, D.j. Byun and J. K. Lee, *Diffus. Defect Data, Pt. B*, 2007, 124–126, 1063–1066
39. V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra and D. Aurbach, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 796–800
40. H. Ma, F. Cheng, J. Chen, J. Zhao, C. Li, Z. Tao and J. Liang, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 4067–4070 .
41. W. Wang and P. N. Kumta, *J. Power Sources*, 2007, 172, 650–658 .
42. A. Timmons and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A444–A448 .
43. A. Timmons, A. D. W. Todd, S. D. Mead, G. H. Carey, R. J. Sanderson, R. E. Mar and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A865–A874
44. C.R. Chan et al *Nat. Nanotechnol.* 3, 31-35, 2007
45. S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, S. Y. Chew and H. K. Liu, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 11131–11138
46. W.-R. Liu, N.-L. Wu, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, C. Korepp, J. O. Besenhard and M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A97–A102
47. M. K. Datta and P. N. Kumta, *J. Power Sources*, 2007, 165, 368–378
48. J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Peres, D. Talaga, M. Couzi and J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1765–1774 .
49. X. Yang, Z. Wen, X. Xu, Z. Gu and S. Huang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, 10, A52–A55
50. J. H. Song, W. K. Han, Y. K. Sun and S. G. Kang, *Diffus. Defect Data, Pt. B*, 2007, 124–126, 1035–1038
51. K. Wang, X. He, L. Wang, J. Ren, C. Jiang and C. Wan, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 115–118
52. P. Zuo, G. Yin and Y. Ma, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 4878–4883
53. S. Y. Chew, Z. P. Guo, J. Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S. H. Ng, L. Zhao and H. K. Liu, *Electrochem. Commun.*, 2007, 9, 941–946 .
54. Y. S. Jung, K. T. Lee and S. M. Oh, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 7061–7067
55. H. Kim, D. Im and S. G. Doo, *J. Power Sources*, 2007, 174, 588–591

56. Y. Wang, G. Cao *Adv. Mater.* 2008, 20, 2251-2269
57. Y.-G. Ryu, S. Lee, S. Mah, D. J. Lee, K. Kwon, S. Hwang and S. Doo, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, A583–A589
58. T. Zhang, H. P. Zhang, L. C. Yang, B. Wang, Y. P. Wu and T. Takamura, *Electrochim. Acta*, 2008, 53, 5660–5664
59. S. Cahen, R. Janot, L. Laffont-Dantras and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, A512–A519 .
60. H. S. Kim, K. Y. Chung and B. W. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2008, 29, 1965–1968 3876–3883
61. Y. Kwon and J. Cho, *Chem. Commun.*, 2008, 1109–1111
62. H. Kim, B. Han, J. Choo and J. Cho, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, 47, 10151–10154 .
63. H. Kim *Nano Lett.* 8, 3688-3691, 2008
64. K.Q. Peng, J.S. Jie, W.J. Zhang, S.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008)
65. H.Li et al. *Adv. Mater.* 2009, 21, 4593-4607
66. S.-W. Song and S.-W. Baek, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, 12, A23–A27
67. L. B. Chen, J. Y. Xie, H. C. Yu and T. H. Wang, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, 39, 1157–1162
68. A. A. Arie, J. O. Song and J. K. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 113, 249–254
69. C.-M. Hwang, C.-H. Lim, J.-H. Yang and J.-W. Park, *J. Power Sources*, 2009, 194, 1061–1067
70. L.F. Cui et al *Nano Lett.* 9, 491-495, 2009
71. R. Teki, M.K. Datta, R.Krishnan, T.C. Parker, T.-M. Lu, P.N. Kumta, N. Koratkar. Volume 5, Issue 20, pages 2236–2242, 2009
72. R. Huang et al. *Appl. Phys. Lett.* 95 133119-133119, 2009
73. L.F. Cui et al. *Nano Lett.* 9, 3370-3374, 2009
74. M.H. Park et al. *Nano Lett.* 9, 3844-3847, 2009
75. C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Belanger and T. Brousse, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 4735–4741
76. Y. Liu, Z. Y. Wen, X. Y. Wang, A. Hirano, N. Imanishi and Y. Takeda, *J. Power Sources*, 2009, 189, 733–737 .
77. D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roue and D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, 12, A215–A218
78. Y.-C. Yen, S.-C. Chao, H.-C. Wu and N.-L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156, A95–A102
79. J. L. Gomez Camer, J. Morales, L. Sanchez, P. Ruch, S. H. Ng, R. Koetz and P. Novak, *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 6713–6717
80. Z. Y. Zeng, J. P. Tu, X. H. Huang, X. L. Wang and J. Y. Xiang, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 4767–4771
81. C. C. Nguyen and S.-W. Song, *Electrochim. Acta*, 2010, 55
82. A. Esmanski and G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1999–2010
83. R. Ruffo, S.S. Hong, C.K. Chan, R.A. Huggins, Y. Cui, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 11390-11398.
84. C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, Y. Cui, *J. Power Sources* 189 (2009) 1132-1140.
85. S. S. Hwang, C. G. Cho and H. Kim, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 3236–3239
86. Y. Eker, K. Kierzek, E. Raymundo-Pinero, J. Machnikowski and F. Beguin, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 729–736
87. P. Gu, R. Cai, Y. Zhou and Z. Shao, *Electrochim. Acta*, 2010, 55, 3876–3883
88. L. Su, Z. Zhou and M. Ren, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 2590–2592.
89. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 353–358
90. Y. H. Xu, G. P. Yin, Y. L. Ma, P. J. Zuo and X. Q. Cheng, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3216–3220 3216–3220 .
91. H. Kim, M. Seo, M.-H. Park and J. Cho, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 2146–2149
92. T. Song et al. *Nano Lett.* 10, 1710-1716, 2010
93. W.J. Lee et al *Chem. Commun.* 46, 622-624, 2010
94. C.K. Chan et al. *ACS Nano* 4, 1443-1450, 2010
95. W. Xu *J. electrochemical Soc.* 157, A41-A45, 2010
96. J.W. Choi et al. *Nano Lett.* 10 1409-1413, 2010

97. K. Kang et al. *Appl. Phys. Lett* 96, 053110-053113
98. W. Wang *ACS Nano* 4 2233-2241, 2010
99. Z. Chen et al *J. Phys. Chem C*, 2010, 114, 15196-15201
100. Q.F. Zhang, W.X. Zhang, W.H. Wan, Y. Cui, E.G. Wang, *Nano Lett.* 10 (2010) 3243-3249
101. J. Y. Huang et al. *Science* 330 (2010) 1515-1520
102. H. Foll et al *Phys, Status Solidi : Rapid Res. Lett.* 4 (2010) 4-6
103. Szczech, JR, Jin, S. *Energy & Environmental Science* 4, 56-62, 2011
104. X.L: Chen et al. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 380-387
105. B-M- Bang et al. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3395-3399
106. H. Foll et al. *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A580-A584
107. I. Ryu, J.W. Choi, Y. Cui, W.D. Nix, *J. Mech. Phys. Solids* 59 (2011) 1717-1730.
108. H.T. Chen, J. Xu, P.C. Chen, X. Fang, J. Qiu, Y. Fu, C.W. Zhou, *ACS Nano* 5 (2011) 8383-8390.
109. X.H. Liu, J.Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3844-3860.
110. H.T. Nguyen, F. Yao, M.R. Zamfir, C. Biswas, K.P. So, Y.H. Lee, S.M. Kim, S.N. Cha, J.M. Kim, D. Pribat, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1154-1161.
111. W.L. Xu, S.S.S. Vegunta, J.C. Flake, *J. Power Sources* 196 (2011) 8583-8589.
112. J.F. Cui, *J. Electrochem Soc.* 158, (2011) A592-A596
113. I. Kovalenko et al *Science* 333 (2011) 75-79
114. G. Liu et al *Adv. Mater.* 23 (2011) 4679
115. Y. Yao et al *Nano Lett.* 11 (2011) 2949-2954
116. T. Song et al., *ACS Nano* 6 (2012) 303-309
117. Hui Wu, Yi Cui, *Nanotoday* 7, 414-429, 2012
118. R. Mukherjee, R. Krishnan, T.-M. Lu, N. Koratkar, *Nano Energy* Volume 1, Issue 4, July 2012, Pages 518-533
119. V. Chakrapani, F. Rusli, M.A. Filler, P.A. Kohl, *J. Power Sources* 205 (2012) 433-438.
120. J.H. Cho, X.L. Li, S.T. Picraux, *J. Power Sources* 205 (2012) 467-473.
121. N. Du, H. Zhang, X. Fan, J.X. Yu, D.R. Yang, *J. Alloys Compd.* 526 (2012) 53-58.
122. V. Etacheri, U. Geiger, Y. Gofer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir* 28 (2012) 6175-6184.
123. K. Karki, E. Epstein, J.H. Cho, Z. Jia, T. Li, S.T. Picraux, C.S. Wang, J. Cumings, *Nano Lett.* 12 (2012) 1392-1397.
124. H. Yang, S. Huang, X. Huang, F.F. Fan, W.T. Liang, X.H. Liu, L.Q. Chen, J.Y. Huang, J. Li, T. Zhu, S.L. Zhang, *Nano Lett.* 12 (2012) 1953-1958.
125. A.M. Chockla, J.T. Harris, V.A. Akhavan, T.D. Bogart, V.C. Holmberg, C. Steinhagen, C.B. Mullins, K.J. Stevenson, B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20914-20921.
126. N.S. Hieu, J.C. Lim, J.K. Lee, *Microelectron. Eng.* 89 (2012) 138-140.
127. E.L. Memarzadeh, W.P. Kalisvaart, A. Kohandehghan, B. Zahiri, C.M.B. Holt, D. Mitlin, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6655-6668.
128. J. Qu, H.Q. Li, J.J. Henry, S.K. Martha, N.J. Dudney, H.B. Xu, M.F. Chi, M.J. Lance, S.M. Mahurin, T.M. Besmann, S. Dai, *J. Power Sources* 198 (2012) 312-317.
129. H. Wu et al., *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 309-314
130. H. Wu et al., *Nano Lett.* 12 (2012) 904-909
131. L.B. Hu et al. *Adv. Energy Material* 1 (2011) 523-527
132. N. Liu et al. *Nano Lett.* 12 (2012) 3315-3321
133. X.H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huan, K. Karki, L.Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W.T. Liang, J.W. Wang, J.H. Cho, E. Epstein, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J.P. Sullivan, J. Cumings, C.S. Wang, S.X. Mao, Z.Z. Ye, S.L. Zhang, J.Y. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 3312-3318.
134. X.H. Liu, L.Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J.W. Wang, J.H. Cho, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, J.P. Sullivan, S.X. Mao, Z.Z. Ye, J.Y. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 2251-2258
135. M. Ge, J. Rong, X. Fang, A. Zhang, Y. Lu, C. Zhou Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes *Nano Research* 2013, 6(3) 174-181

136. M. Gauthier, Driss Mazouzi, David Reyter, Bernard Lestriez, Philippe Moreau, Dominique Guyomard and L. Roue A low-cost and high performance ball milled Si-based negative electrode for high energy Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2013.
137. <http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/graphenebased-liion-anodes-go-commercial>
138. <http://www.greencarcongress.com/2013/05/amprius-20130521.html>
139. http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2012/energy_storage/es126_stefan_2012_p.pdf
140. Liu N. et al *Sci. Report* 2013, DOI: 10.1038/srep01919