



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione elettrochimica di nanofili di Si come anodi in batterie Li-ione

P.P. Prosini, C. Cento, M. Moreno, A. Aurora

CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DI NANOFILI DI SILICIO COME ELETTRODI PER CELLE AGLI IONI DI LITIO

P.P. Prosini, C. Cento, M. Moreno, A. Aurora (ENEA)

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE	6
2.1 PREPARAZIONE DELL'ELETTRODO DI SILICIO	6
2.2 FUNZIONALIZZAZIONE DEL CATALIZZATORE METALLICO	6
2.3 SINTESI DEI Si-NWs.....	6
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI Si-NWs	7
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
3.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI Si-NWs	7
3.2 ANALISI DELLE CURVE DIFFERENZIALI.....	8
3.3 CICLAZIONE A BASSA CORRENTE	9
3.4 PRESTAZIONI IN POTENZA DELL'ELETTRODO	10
3.5 VITA CICLICA	11
4 CONCLUSIONI	12
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

In questo studio, nanofili di silicio sono stati fatti crescere su un substrato di acciaio inossidabile utilizzando la tecnica del Chemical Vapour Deposition. Rispetto agli anni precedenti in cui si era utilizzato come catalizzatore un metallo prezioso quale l'oro o l'argento, in questa annualità abbiamo utilizzato come catalizzatore il rame. Per valutare le proprietà elettrochimiche dei nanofili di silicio cresciuti con catalizzatore a base di rame è stata allestita una cella usando il litio sia come anodo che come elettrodo di riferimento. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di litio esafluoro fosfato 1 M sciolto in una miscela di etilene carbonato/dietili carbonato (1/1 in volume). Utilizzando tale approccio si è riscontrato che l'efficienza Coulombica del processo di inserzione e estrazione del litio si mantiene in un valore di circa il 90% per tutti i cicli. Il basso valore dell'efficienza Coulombica ci induce a pensare che il film di passivazione che si forma sul silicio (il così detto SEI dall'inglese solid electrolyte interphase) e che garantisce la stabilità dell'interfaccia tra l'elettrodo e l'elettrolita sia alquanto precario. Nonostante i Si-NWs cresciuti con catalizzatore a base di rame presentino una consistente perdita di capacità con il progredire del numero dei cicli è da notare la loro eccezionalmente alta ritenzione di capacità all'aumentare della corrente di scarica.

1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) rappresentano uno dei sistemi di accumulo dell'energia elettrochimica tra i più promettenti a causa della elevata densità di energia, lunga vita ciclica, alte prestazioni in potenza e peso ridotto [1,2]. Tuttavia, nonostante i progressi significativi ottenuti nel corso di più di due decenni, le LIBs sembrano aver raggiunto i loro limiti prestazionali. La caratteristica principale delle LIBs è quella di non contenere Li in forma metallica, ma questo è intercalato in un materiale "ospite" differente tra anodo e catodo. Nelle LIBs convenzionali il materiale anodico è a base di un materiale carbonioso (usualmente grafite) mentre il catodo è rappresentato da un ossido o da un fosfato di un metallo di transizione [1,3]. Questo meccanismo di intercalazione permette di ottenere una ottima ritenzione di capacità anche dopo numerosi cicli di carica e scarica ma, al contempo, è il principale responsabile dei limiti prestazionali di tali batterie. Infatti il peso del materiale incide negativamente sulla capacità specifica dell'elettrodo. Ad esempio la grafite mostra una capacità specifica relativamente bassa (370 mAhg^{-1}) quando confrontata con quella del litio metallico (oltre 3800 mAhg^{-1}). Questo rapporto è ancora meno favorevole per il catodo a causa del numero limitato di siti intercalazione per Li ioni disponibili all'interno del materiale ospite. Nell'ottica di migliorare le prestazioni delle batterie al litio, diversi elettrodi caratterizzati da capacità specifiche superiori sono attualmente oggetto di indagine, come ad esempio catodi a base di zolfo o a base di multistrati di ossidi compositi oppure anodi a base di leghe. È noto che il Silicio è uno degli elementi chimici più promettenti per sostituire la grafite come materiale attivo in elettrodi anodici per batterie al litio. Questo in virtù dell'elevata capacità teorica (fino a 3600 mAh g^{-1}) ed un potenziale di de-litiazione basso, inferiore a $0,5 \text{ V}$ contro Li/Li^+ [4,5]. Tuttavia, gli elettrodi di silicio mostrano una vita ciclica molto limitata, a causa della perdita di contatto elettrico dell'elettrodo che si osserva già dopo pochi cicli. Questo problema è legato al fatto che la litiazione del silicio determina un'enorme espansione del volume (fino al 400%) che è mal supportata dal materiale che tende a polverizzazione e disintegrazione, perdere in tal modo il contatto elettrico col il substrato collettore di corrente [6]. Per ovviare al problema della variazione di volume e per migliorare il contatto elettrico tra Silicio e uno strato conduttivo, si può, per esempio, ricorrere all'utilizzo di anodi nano-strutturati che garantiscono una maggiore resistenza alle sollecitazioni e limitano i fenomeni di cracking [6], *i.e.* nanofili di silicio [7], silicio poroso [8] e silicio disperso in una matrice inattiva o attiva [9,10]. In questo contesto, i nanofili di silicio (Si-NWs) sono oggetto di particolare attenzione perché caratterizzati da una limitata variazione di volume e da un moderato stress da rilassamento, che permette di evitare la frammentazione del materiale. Inoltre, i Si-NWs possono essere cresciuti su substrati metallici in modo da essere elettricamente collegati direttamente al collettore di corrente, senza l'utilizzo di leganti addizionali o additivi conduttivi [1].

In passato, diversi lavori hanno dimostrato la possibilità di costruire celle agli ioni di Litio, accoppiando anodi a base di silicio con vari catodi [7]. In particolare, nel 2008 il Cui et al. [6] hanno dimostrato che anodi costituiti da nanofili di Silicio sono in grado di ridurre le fratture meccaniche che sono alla base del processo di polverizzazione e allo stesso tempo mantenendo un buon contatto elettrico con il substrato e garantendo in tal modo una conduzione migliore. Gli autori riportano di aver raggiunto la capacità teorica calcolabile per gli anodi di Silicio e di aver mantenuto una capacità di scarica vicino al 75% di quella massima, con poca perdita di capacità durante il ciclaggio. Essi hanno inoltre dimostrato che la core-shell di nanofili di Silicio ha una elevata capacità di stoccaggio (1000 mA /g , 3 volte quella della grafite) conservando oltre il 90% della capacità per più di 100 cicli [11].

Nonostante questo risultato molto promettente, in molti altri lavori [12-14] si osserva una costante diminuzione della capacità dell'anodo di silicio con il progredire del numero di cicli di carica-scarica. Inoltre, gli anodi a base di Si-NWs mostrano un'insufficiente rendimento di capacità ed una elevata capacità irreversibile attribuibile alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione del SEI. Sulla base di queste considerazioni, in questo lavoro abbiamo provato a variare il catalizzatore utilizzato per la sintesi dei Si-NWs, per valutare se un catalizzatore differente poteva produrre dei Si-NWs con proprietà elettrochimiche differenti. In particolare, i Si-NWs sono stati fatti crescere direttamente su un substrato di acciaio inossidabile attraverso la tecnica Vapor-Liquid-Solid (VLS) ed utilizzando il Cu come catalizzatore. In

passato, il nostro gruppo aveva focalizzato l'attenzione sulla reversibilità dell'inserimento/deinserimento del Li nei Si-NWs ottenuti utilizzando Au come catalizzatore [15]. Sebbene l'Au sia il metallo più comunemente usato e molti sono gli studi sul suo ruolo nella prestazione elettrochimica Si-NWs, riteniamo inoltre che il Cu, più economico e chimicamente compatibile con il Si, possa rendere la sintesi dei Si-NWs più competitiva per la produzione su larga scala.

2 Parte sperimentale

2.1 Preparazione dell'elettrodo di silicio

Vari metodi sono stati utilizzati per sintetizzare i Si-NWs [16] ma il più comune è basato sulla tecnica VLS [17,18]. Nella crescita VLS, un catalizzatore metallico depositato su un adatto substrato, viene posto in contatto con atomi di Si, proveniente dalla dissociazione di un precursore gassoso. Il substrato è riscaldato in modo da liquefare la lega eutettica Si-catalizzatore. In seguito, gli atomi di Si nell'eutettico diffondono attraverso l'interfaccia metallo/Si finché la goccia di liquido diventa satura di Si e questo cristallizza sotto forma di nanofili. Nel nostro caso, la crescita VLS è stata eseguita in un forno per CVD (Chemical Vapour Deposition). Come precursore del silicio è stato usato gas silano. Il substrato è stato scaldato fino alla temperatura eutettica della lega metallo/Si.

2.2 Funzionalizzazione del catalizzatore metallico

La scelta del metallo da usare come catalizzatore ha un ruolo fondamentale nella sintesi dei nanofili di Si ed in particolare, diventa essenziale in quanto la tecnica VLS non è adatta a funzionare con alcuni metalli. I metalli, per essere utilizzati come catalizzatori nella tecnica VLS, devono soddisfare alcuni requisiti particolari [12]. Nello specifico, l'oro è considerato un catalizzatore metallico molto efficace per la crescita dei Si-NWs ma purtroppo, e specificamente per quanto riguarda il loro impiego nelle batterie al litio, alcuni autori hanno osservato una reazione parassita, causata proprio dalla interazione del litio con l'oro, che limita drasticamente le proprietà elettrochimiche della cella [19]. In un precedente lavoro [15] l'elevata capacità irreversibile osservata durante il primo ciclo è stata attribuita in parte all'intrappolamento del Litio nell'Au con la formazione di una lega Li/Au e per la restante parte alla decomposizione dell'elettrolita sulla superficie dell'elettrodo. Per valutare l'efficacia di un differente metallo nel promuovere la crescita dei Si-NWs, in questo lavoro abbiamo studiato l'uso di catalizzatori basati esclusivamente sul rame. Il Cu è stato depositato su un substrato di acciaio inossidabile utilizzando sospensioni commerciali (PlasmaChem) che forniscono una densità nota (6 µg/ml) e un diametro noto (40 nm) delle nanoparticelle di rame. In particolare, la sospensione viene spruzzata sul substrato di acciaio da un nebulizzatore pneumatico commerciale per uso medico (Chiesi, Clenny A Aerosol), consentendo una distribuzione uniforme delle nanoparticelle metalliche e impedendo la formazione di agglomerati.

2.3 Sintesi dei Si-NWs

La crescita dei Si-NWs è stata effettuata su piastre di acciaio 304, spesse 30µm. I substrati (10 x10 mm²) sono stati inseriti in un tubo di quarzo, delle dimensioni di 1", utilizzando un contenitore di ceramica e il tubo è stato a sua volta inserito in un forno (Lenton, UK) capace di assicurare una temperatura uniforme per tutto il suo volume. Raggiunto un vuoto base di 1×10^{-4} Pa, il substrato è stato riscaldato a 620°C ed all'interno del forno è stato introdotto il gas precursore (silano) ad una pressione di circa 4 Torr ed un flusso di 6 sccm. Anche se la temperatura eutettica della lega Cu/Si necessaria per la crescita dei Si-NWs con tecnica VLS, è di 802°C [12], la sintesi può avvenire anche a temperature inferiori grazie alla presenza di entrambi i processi VLS e VSS (Vapor Solid Solid) [20-21]. La combinazione di questi due meccanismi contribuisce ad una morfologia complessa dei Si-NWs che, in molti casi, può mostrare un numero significativo di difetti cristallografici [22].

Durante l'intero processo di sintesi dei nanofili, la pressione del gas silano è stata mantenuta costante grazie all'utilizzo di una linea di pompaggio dedicata. A seconda della temperatura di crescita e della pressione del gas silano, il tempo di crescita può variare da 6 fino a 24 minuti. La quantità di Si-NWs è stata determinata misurando la massa del campione utilizzando una microbilancia e pesando il substrato prima e dopo la crescita.

2.4 Caratterizzazione elettrochimica dei Si-NWs

I substrati sui quali sono stati cresciuti i Si-NWs sono stati utilizzati direttamente come elettrodi. Le prove sono state effettuate utilizzando connettori idraulici di tipo T da 12 mm di diametro, in polipropilene chiusi con tre cilindrici in acciaio inox (SS316) che fungevano anche da collettori di corrente. Per valutare le proprietà degli elettrodi, è stato utilizzato un disco di litio metallico delle stesse dimensioni del connettore idraulico. Il litio è stato usato sia come anodo che come elettrodo di riferimento. Come separatore è stata utilizzata una fibra di vetro. Le celle sono state riempite con una soluzione 1,0 M litio esafluoro fosfato (LiPF_6) sciolta in una miscela 1:1 di etilen carbonato/dietil carbonato. I test di ciclaggio sono stati effettuati in automatico con un ciclatore per batterie (Maccor 4000). La preparazione dei materiali, l'assemblaggio delle celle e i test elettrochimici sono state eseguite in una camera secca (R.H. <0,1% a 20 ° C).

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Caratterizzazione morfologica dei Si-NWs

Da un punto di vista macroscopico, i Si-NWs appaiono come uno strato uniforme ceruleo che occupa una superficie di circa 1 cm^2 . La quantità di Si-NWs su un unico substrato è stata calcolata essere di circa 1.20 mg. Questo valore è stato utilizzato per calcolare la capacità specifica del campione. L'analisi morfologica condotta al microscopio elettronico a scansione mostra la presenza di una elevata quantità di Si-NWs con lunghezze di alcuni micron e diametro variabile da 200 nm a 500 nm (vedi Figura 1).

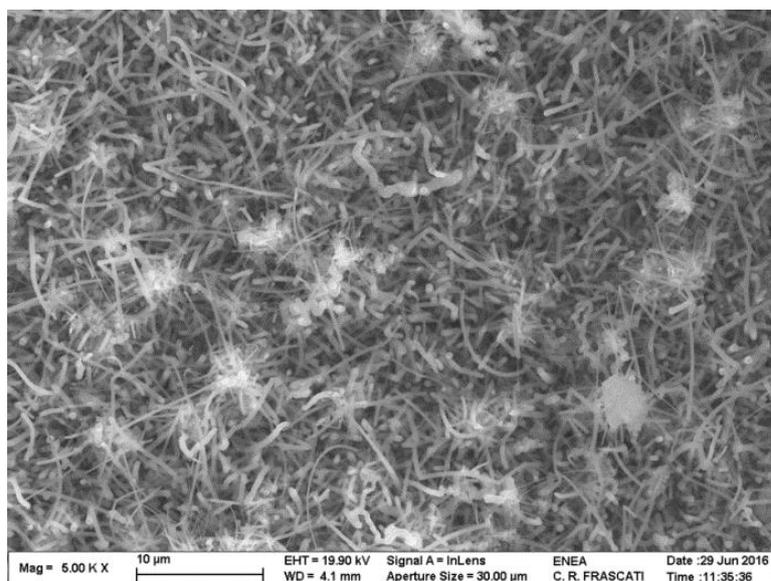


Figura 1. Immagine SEM di Si-NWs su substrato di acciaio cresciuti con processo VLS catalizzato con Cu.

3.2 Analisi delle curve differenziali

Le Figura 2a e 2b mostrano il profilo di tensione di carica e scarica relativi al primo e al secondo ciclo dell'elettrodo formato dai Si-NWs e ciclato ad una velocità di 0.2 mA. Durante il primo ciclo di scarica si osserva un esteso plateau nella regione compresa sotto ai 0.15 V (figura 1a). In questa fase si verificano due processi: la formazione del film SEI [22] sulla superficie di Si-NWs e la litiazione del silicio. Quest'ultima avviene in un processo bifasico in cui il silicio cristallino viene litiato trasformandosi in silicio amorfo litiato [23,24]. Dopo che questo processo si è completato, il potenziale diminuisce gradualmente fino a raggiungere il potenziale di cut-off impostato a 0.05 V vs Li^+/Li . Alla fine del processo la capacità utilizzata per la formazione del film SEI e la litiazione del silicio ammonta a circa 0.62 mAh. Nella processo di carica successivo, solo una parte della capacità (0.38 mAh) è reversibilmente estratta dall'elettrodo. L'efficienza Coulombiana raggiunge un valore pari a 61%. Durante il secondo ciclo (figura 2b) nella curva di scarica compare un plateau alla tensione a circa 0,2 V non ravvisabile in precedenza mentre il platea a più bassa tensione diminuisce di estensione. Di conseguenza la capacità in scarica si riduce fino a 0.53 mAh. Il profilo di tensione nella seconda carica sembra simile al profilo mostrato durante il primo ciclo, a parte un lieve aumento della capacità che raggiunge un valore di 0,42 mAh. L'aumento della capacità in carica e la diminuzione della capacità in scarica determinano un incremento dell'efficienza coulombiane che sale fino a raggiungere l'80%.

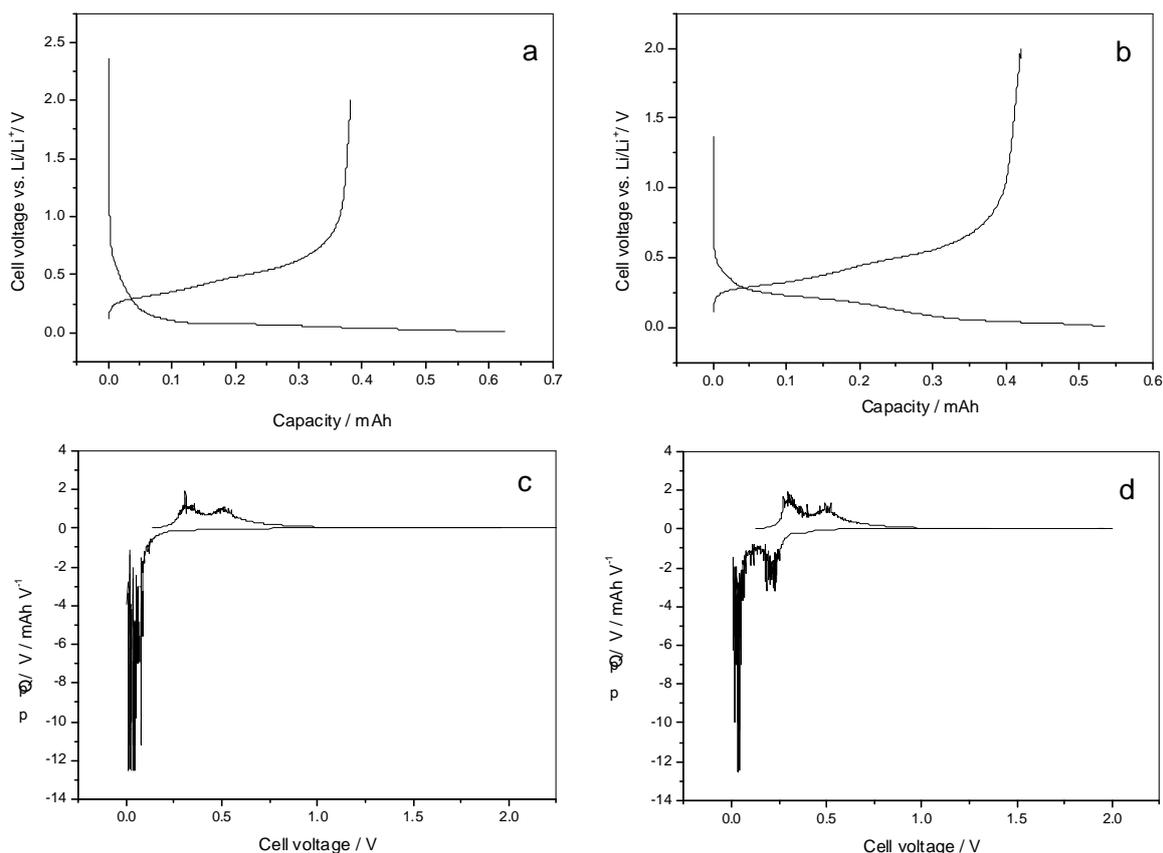


Figura 2. In alto: profili di tensione in funzione della capacità dei Si-NWs ciclati in una batteria al litio a 0,2 mA durante il primo (a) ed il secondo ciclo (b). In basso: curve differenziale dQ/dE^{-1} vs. V, corrispondenti al primo (c) e al secondo ciclo (d).

Il primo ciclo di capacità irreversibile ed il successivo comportamento in carica dei Si-NWs, possono essere spiegati analizzando la curva di capacità differenziale mostrata in Figura 1c e 1d. La capacità differenziale

(Q_{diff}), calcolata da $Q_{diff} = [\delta(\text{mAh})/\delta V]$, è la derivata della quantità di carica aggiunta (ciclo di carica) o rimossa (ciclo di scarica) rispetto alla tensione di cella. Il profilo differenziale del primo ciclo di scarica mostra una grande quantità di capacità scambiata con processi irreversibili e reversibili ad una tensione inferiore a 0.2 V. Secondo questo approccio, il grande plateau inclinato osservato nel primo ciclo (Figura 1a) corrisponde, sulla curva Q_{diff} di figura 1c, al picco localizzato ad una tensione inferiore a 0,14 V. Gran parte della capacità durante questo processo è correlata sia a processi irreversibili che reversibili. Il processo irreversibile è dovuto alla formazione di uno strato di passivazione SEI sulla superficie dell'elettrodo mentre il processo reversibile è legato alla litiazione del Si cristallino. Il processo irreversibile consiste nella degradazione dell'elettrolita sulla superficie del silicio. Questo processo inizia a circa 0.2 V, un valore di tensione inferiore rispetto ai valori indicati da altri autori che hanno osservato la formazione dello strato SEI a tensioni di 0.5-0.7 V [25,26]. Il processo reversibile consiste invece nella litiazione del silicio cristallino per formare una fase di silicio amorfo litiato. A tensioni inferiori ai 60 mV un ulteriore processo di litiazione trasforma il silicio amorfo litiato in una nuova fase cristallina ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Durante la prima carica, due picchi localizzati a 0.32 V e 0.48 V possono essere osservati nella curva dQ/dV , picchi cui corrisponde la formazione di silicio amorfo da diverse reazioni di delitiazione che risultano coerenti con il risultato ottenuto da diversi autori e presentato in precedenti articoli in letteratura per elettrodi di silicio amorfo [27-31]. Il profilo differenziale mostrato durante il secondo ciclo di scarica evidenzia che una certa quantità di capacità è stavolta scambiata in un intervallo di tensione compreso fra 0,3 V a 0.14 V, con un massimo centrato a 0.2 V. Il picco a 0.2 V nel secondo ciclo di scarica suggerisce che il processo di litiazione avviene questa volta a carico del silicio amorfo proveniente dalla reazione di delitiazione precedente. I processi che si verificano durante la carica successiva sono simili a quelli osservati nella prima carica.

3.3 Ciclazione a bassa corrente

La Figura 3 mostra la capacità (sia in carica che in scarica) e l'efficienza coulombiana in funzione del numero di cicli.

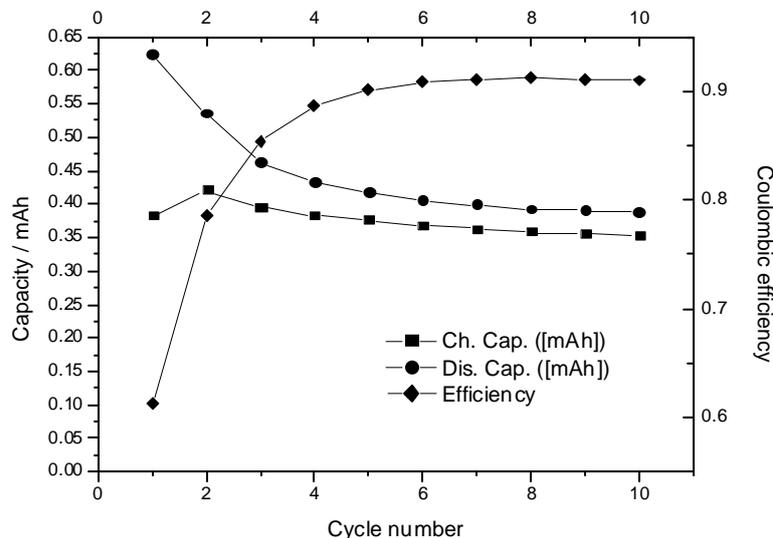


Figura 3. Capacità di carica e scarica e efficienza Coulombica durante i primi dieci cicli condotti a 0,2 mA.

Analizzando il grafico in Figura 3, è possibile notare che la capacità irreversibile non è limitata ai primi due in scarica è sempre maggiore della capacità in carica. Questa discrepanza si verifica per tutti i cicli e l'efficienza Coulombica si mantiene sempre ad un valore di poco superiore al 90% per tutti i cicli di prova. Questo basso valore dell'efficienza Coulombica suggerisce che durante tutto il tempo di prova non si viene

a creare nessun SEI stabile ma che, al contrario, sulla superficie del silicio si verifica una continua decomposizione dell'elettrolita. La scarsa stabilità del SEI può essere così responsabile della continua perdita di capacità reversibile.

3.4 Prestazioni in potenza dell'elettrodo

Per valutare le prestazioni in potenza l'elettrodo basato sui Si-NWs è stato fatto ciclare a varie velocità di carica. La scarica è stata effettuata galvanostaticamente a 0.04 mA. Il grafico in figura 4 mostra la relazione tra la tensione di cella e la capacità registrate alle varie velocità di ciclaggio.

Al valore di corrente di carica più basso (0.04 mA) la cella esibisce una capacità specifica che si avvicina 0.38 mAh. Un valore di poco più basso è stato ottenuto quando la corrente di carica è stata aumentata a 0.2 mA. Raddoppiando questa corrente, si osserva una leggera diminuzione della capacità che si porta a 0.35 mAh. Quando la corrente è aumentata a 1.2 mA, la capacità scende a 0.32 mAh. Un'altra notevole diminuzione della capacità si osserva nella fase di caricamento dell'elettrodo a 2.0 mA. la capacità scende a 0.3 mAh. Partendo da questo risultato è possibile valutare le prestazioni dei Si-NWs come proposto dal Prosini [31] e da Fongy et al. [32]. Questi autori suggeriscono l'uso di un parametro k (espresso in ore) per caratterizzare la risposta del sistema in potenza. Il parametro k è definito da $Q = Q_0 - kI_m$, dove Q (espressa in mAh) è la capacità esibita dal sistema quando è caricato alla corrente I_m (espressa in mA) e Q_0 (espressa in mAh) è la capacità di carica esibita in condizioni di quasi-equilibrio (nel nostro caso la capacità esibita a corrente di carica pari a 0.04 mA). Maggiore è il valore del parametro k , peggiore è la prestazione dell'elettrodo in termini di potenza. In figura 5 è osservabile la dipendenza della capacità in funzione della corrente di carica: si osserva un comportamento lineare. Dalla pendenza della retta è possibile estrapolare il valore del parametro k è valutato essere 0.04 h.

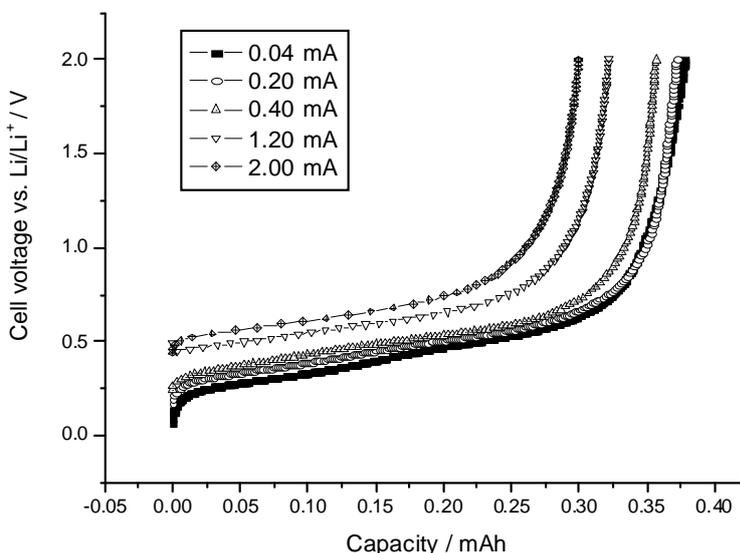


Figura 4. Capacità in carica durante cinque cicli condotti a varie velocità di carica. I valori di corrente sono riportati nella figura.

Questo valore appare molto basso rispetto a quello per altri materiali attivi utilizzati nella tecnologia delle batterie al litio: il valore è di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto ad un elettrodo LiFePO_4 con capacità simile [31]. Questo risultato conferma l'eccezionalmente alta risposta in potenza dei Si-NWs.

Per valutare la stabilità dei Si-NWs in funzione del numero di cicli l'elettrodo è stato ciclato a varie velocità di carica e la Figura 6 riporta i valori della capacità rispetto al numero dei cicli.

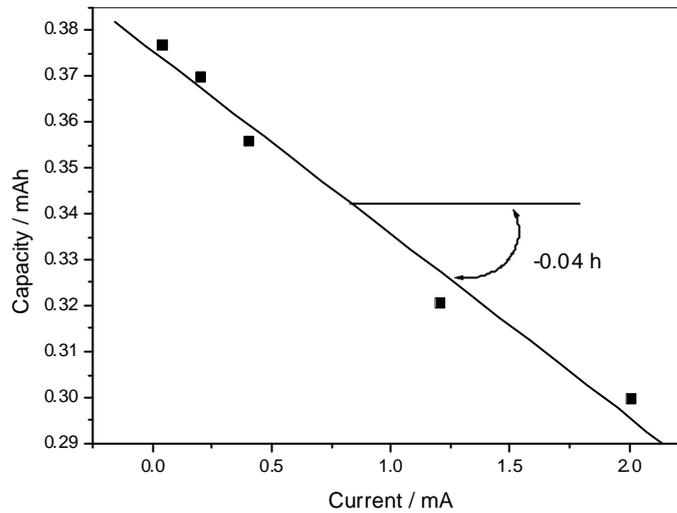


Figura 5. Capacità effettiva in carica in funzione della corrente di carica.

3.5 Vita ciclica

Prolungando il ciclaggio si osserva una continuativa e considerevole riduzione delle capacità dei Si-NWs. Sono diversi i fattori possono influenzare questa riduzione della capacità: il tempo di ciclaggio, la temperatura, la profondità di scarica, e il C-rate. Bloom et al. [33] hanno dimostrato che la perdita della capacità durante il ciclaggio di una cella Li-ione può essere correlata con l'aumento dell'impedenza della cella.

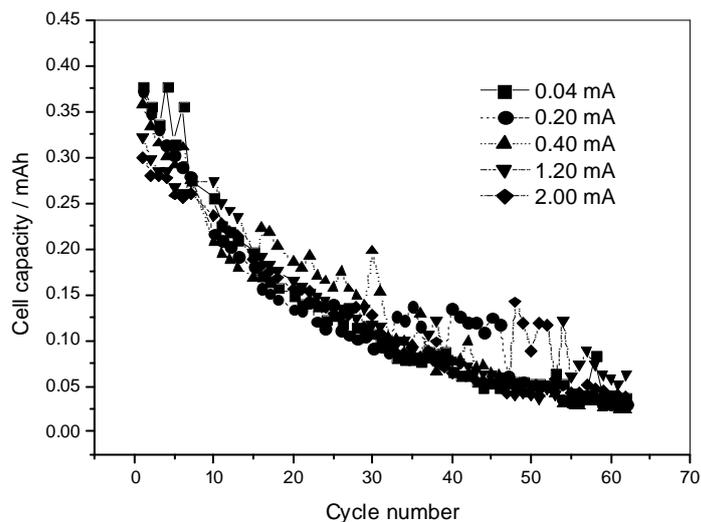


Figura 6. Capacità in carica in funzione del numero di cicli per l'elettrodo Si-NWs ciclato a varie velocità di carica.

Gu et al. [34] hanno proposto un modello di vita semi-empirica basata su una legge di potenza del tempo e sulla cinetica di Arrhenius:

$$Q_{\text{loss}} = B \exp(E_a / RT) t^z \quad (1)$$

dove Q_{loss} è la percentuale della perdita di capacità, E_a è l'energia di attivazione, t è il tempo, R è la costante dei gas, B è il fattore pre-esponenziale e z è il fattore della legge di potenza. Per correlare la riduzione drastica di capacità ai vari C-rate è preferibile utilizzare, invece del tempo, la "Ah-throughput" (cioè la capacità che esce dalla cella espressa in Ah) [35]. L'equazione (1) può essere quindi riscritta nella forma seguente:

$$Q_{\text{loss}} = B \exp(E_a / RT) \text{Ah}^z \quad (2)$$

Il rapporto tra la perdita di capacità e gli Ah-throughput a varie velocità di carica, è stato analizzato riportando la perdita di capacità in funzione di Ah-throughput su una scala logaritmica. La regressione lineare si adatta ai dati, che sono riportati in Tabella I. Il fattore z è compreso tra 0.894 e 1.169. Lavori precedenti [35] descrivono la riduzione della capacità con un fattore di legge di potenza di circa 0.5, indicando una dipendenza dalla radice quadrata del tempo, tipico dei processi diffusivi. Questo rapporto indica che la perdita di capacità irreversibile è con buona probabilità dovuta alla crescita del SEI, crescita che spesso è controllata da un processo di diffusione.

Tabella I. Parametri determinati con il fitting delle curve Q_{loss} vs. Ah con una retta con pendenza condivisa z , in tutti i set di dati.

Corrente di carica	B exp (E_a/RT)	z	R^2
0.04	1.326	0.954	0.990
0.20	1.329	0.954	0.969
0.40	1.341	0.894	0.962
1.20	1.519	1.003	0.968
2.00	1.642	1.169	0.98

Il valore più alto del fattore di legge di potenza che è stato trovato con il nostro modello suggerisce che altri fattori, oltre alla formazione SEI, contribuiscono alla riduzione della capacità, quali ad esempio un affaticamento del materiale causato da stress indotti dal processo di litiazione. Le variazioni del modulo elastico e la ripetuta espansione/contrazione durante l'inserimento/estrazione del litio possono quindi causare un affaticamento nella struttura dei nanofili di silicio con conseguente propagazione di cricche che destabilizzano ulteriormente la struttura. All'aumentare del processo di ciclazione, la degradazione del materiale attivo aumenta, con conseguente aumento nella difficoltà di inserire/estrarre ioni litio all'interno della struttura dei Si-NWs e riduzione della capacità.

4 Conclusioni

In sintesi, i Si-NWs sono stati fatti crescere direttamente sul substrato di acciaio inossidabile con il metodo SVD Cu-catalizzato. I nanofili, caratterizzati al SEM, mostrano una morfologia molto variegata, una lunghezza di alcuni micron e un diametro che varia da 200 a 500nm. Le prestazioni elettrochimiche dei Si-NWs così preparati sono state valutate utilizzando celle al litio. Gli elettrodi Si-NWs hanno mostrato una capacità irreversibile elevata, un'efficienza Coulombica bassa ed una continua perdita di capacità all'aumentare del numero dei cicli. Al fine di studiare i fattori che possono influenzare la drastica perdita di

capacità osservata, abbiamo analizzato con il modello di Gu *et al.* il rapporto tra la perdita di capacità e gli Ah-throughput a varie velocità di carica. Come risultato, abbiamo trovato che, più che la formazione del SEI, l'espansione/contrazione durante l'inserimento/estrazione di litio e la decomposizione dell'elettrolita possono essere considerati responsabili della perdita di capacità reversibile durante i processi di litiazione/delitiazione. Anche se si verifica una degradazione evidente del materiale attivo, i Si-NWs mantengono comunque una capacità molto alta ed una risposta in potenza molto elevata.

5 Riferimenti bibliografici

1. Scrosati B, Garche J (2010) *Journal of Power Sources* 195: 2419–2430.
2. Linden D, Reddy T (2002) *Handbook of batteries*, Mc Graw-Hill, New York
3. Kambe N, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Basu S, McGhie A R, Fischer J E (1979) *Mater. Sci. Eng* 40: 1–4
4. Wen CJ, Huggins RA (1981) *Journal of Solid State Chemistry* 37: 3, 271–278. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90487-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(81)90487-4)
5. Szczech JR, Jin S (2011) *Energy Environ. Sci.* 4: 56-72 doi: 10.1039/C0EE00281J
6. Wu H, Cui Y (2012) Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium batteries. *Nano Day* 7: 414-429
7. Chan CK, Peng H, Liu G, Mc Ilwrath K, Feng Zhang X, Huggin R A, Cui Y (2008) *Nature Nanotechnology* 3: 31 - 35 doi:10.1038/nnano.2007.411
8. Kasavajjula U, Wang, A C. Appleby J (2007) *Journal of Power Sources* 163: 1003–1039 doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.084
9. Shin HC, Corno JA, Gole L, Liu M (2005) *Journal of Power Sources* Volume 139: 314–320
10. Wu H, Zheng G, Liu N, Carney T J, Yang Y, Cui Y (2012) Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nano Lett.* 12: 904–909, dx.doi.org/10.1021/nl203967
11. Cui LF, Ruffo R, Chan C K, Peng H, Cui Y (2009) Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Lett* 9, No. 1, , doi: 10.1021/nl8036323
12. Xiao Y, Hao D, Chen H, Gong Z, Yang Y (2013) Economical Synthesis and Promotion of the Electrochemical Performance of Silicon Nanowires as Anode Material in Li-Ion Batteries. *Appl. Mater. Interfaces* 5: 1681–1687, dx.doi.org/10.1021/am302731
13. Chen, L B, Wang K, Xie XH, Xie JY (2007) *J. Power Sources* 174: 538–543,
14. Chen L B, Wang K, Xie X H, Xie JY (2006) *Electrochem. Solid State Lett.* 9: A512–515
15. Prosini PP, Cento C, Ruffoloni A, Rondino F, Santoni A, (2015) A lithium ion battery based on LiFePO₄, *Solid State Ionics* 269: 93-97
16. Schmidt V, Wittemann J V, Senz S, Gösele U (2009) Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties. *Adv. Mater.* 21: 2681-2702, DOI: 10.1002/adma.200803754
17. Wagner RS, Ellis WC, Vapor-Liquid- Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* 4 (5): 89-90
18. Givargizov EI (1975) Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth* 31: 20–30

19. Zamfir MR, Nguyen H T, Moyen E, Lee Y H, Pribat D (2013) Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review. *J. Mater. Chem. A* 1: 9566-9586 DOI: 10.1039/C3TA11714
20. Arbiol J, Kalache B, Cabarrocas PR, Morante JR, Fontcuberta i Morral A (2007) Influence of Cu as a catalyst on the properties of silicon nanowires synthesized by the vapour–solid–solid mechanism. *Nanotechnology* 18 : 305606 (8pp) doi:10.1088/0957-4484/18/30/305606
21. Lensch-Falk J. L., Hemesath ER., Perea DE and Lauhon LJ (2009) Alternative catalysts for VSS growth of silicon and germanium nanowires. *J. Mater. Chem* 19: 849–857 Doi: 10.1039/B817391E
22. Michan A L, Leskes M, and Grey CP (2016) Voltage Dependent Solid Electrolyte Interphase Formation in Silicon Electrodes: Monitoring the Formation of Organic Decomposition Products. *Chem. Mater.* 28: 385–398
23. Obrovac MN, Christensen L(2004) *Electrochem. Solid-state Lett.* 7: A93–A96
24. Li J, Dahn JR (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154: A156–A161
25. C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* 3(1), 31–35 (2007)
26. G. Lee, S. L. Schweizer, R. B. Wehrspohn, Microstructural characterization of Li insertion in individual silicon nanowires, *Appl. Phys. A* (2014) 117:973–979
27. Yao, Y.; McDowell, M. T.; Ryu, I.; Wu, H.; Liu, N.; Hu, L.; Nix, W. D.; Cui, Y. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Lett.* 2011, 11, 2949–2954.
28. Hatchard, T. D.; Dahn, J. R. In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, A838–A842.
29. Datta, M. K.; Kumta, P. N. In situ electrochemical synthesis of lithiated silicon-carbon based composites anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 2009, 194, 1043–1052.
30. Wang, W.; Epur, R.; Kumta, P. N. Vertically aligned silicon/ carbon nanotube (VASCNT) arrays: Hierarchical anodes for lithiumion battery. *Electrochem. Commun.* 2011, 13, 429–432.
31. P.P. Prosini, Modeling the voltage profile for LiFePO₄, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1925-A1929.
32. C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, Ionic vs Electronic Power Limitations and Analysis of the Fraction of Wired Grains in LiFePO₄ Composite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A885-A891.
33. Bloom I, Cole BW, Sohn JJ, Jones SA, Polzin EG, Battaglia VS, Henriksen GL, Motloch C, Richardson R, Unkelhaeuser T, Ingersoll D, Case HL (2001) An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. *J Power Sources* 101:238–247
34. Gu W, Sun Z, Wei X, Dai H (2014) A capacity fading model of lithium-ion battery cycle life based on the kinetics of side reactions for electric vehicle applications. *Electrochim Acta* 133:107–116
35. Wang J, Liu P, Hicks-Garner J, Sherman E, Soukiazian S, Verbrugge M, Tataria H, Musser J, Finamore P (2011) Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *J Power Sour* 196:3942–3948