



Ricerca di Sistema elettrico

Preparazione e caratterizzazione morfologica di anodi di silicio nanostrutturati per batterie litio-ione

F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DI ANODI DI SILICIO NANOSTRUTTURATI PER BATTERIE LITIO-IONE

F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufolon², A. Santoni (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

Si ringrazia la Dr.ssa Rosa Maria Montereali per le discussioni scientifiche e la rilettura critica di questo report, il Dott. Stefano Lecci per la preziosa collaborazione nelle misure SEM, e Luciano Cantarini per il valido ed esperto supporto tecnico.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CRESCITA E MORFOLOGIA DEI NANOFILI DI SI.....	6
2.1 SINTESI DI FILI SU UN SUBSTRATO FUNZIONALIZZATO.....	6
2.2 IL SISTEMA DI DEPOSIZIONE CVD/PVD.....	7
2.3 CRESCITA CVD SU RAME.....	8
2.4 CRESCITA CVD SU ACCIAIO.....	8
3 STIMA DEL PESO.....	10
4 CONCLUSIONI.....	11
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12

Sommario

Il silicio è noto possedere una capacità specifica di carica di oltre un ordine di grandezza maggiore della grafite. Con l'obiettivo di sintetizzare materiali anodici innovativi caratterizzati da grandi capacità di accumulo di carica è stato intrapreso lo studio della sintesi di materiali nanostrutturati nella forma di strutture nanometriche filiformi di silicio. In questo rapporto si illustrano i risultati ottenuti riguardo la crescita di nanofili di silicio (SiNW) su supporti di acciaio e rame mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD) con precursore gas disilano.

I paragrafi iniziali descrivono l'apparato sperimentale utilizzato e i principi chimico-fisici che governano la crescita di nanostrutture filiformi. In quest'ambito, viene discussa la tecnica di deposizione di Au, utilizzato come catalizzatore metallico per funzionalizzare la superficie.

La crescita di SiNW su rame è risultata possibile ma limitata dalla tecnica di sintesi che tende ad infragilire il substrato. Diversamente, si è dimostrato che SiNW di alta densità superficiale possono essere cresciuti su semplici e poco costosi supporti di acciaio 304 a temperature dell'ordine dei 600°C e pressioni di 40 Pa. L'analisi morfologica effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) ha mostrato che è possibile, ad una pressione predeterminata, ottenere nanofili di diametro e densità variabile in funzione della temperatura e della morfologia del ricoprimento di Au usato come catalizzatore.

La determinazione del peso delle nanostrutture sintetizzate è fondamentale per poter risalire alla capacità specifica del materiale. La discussione e i risultati ottenuti al riguardo sono descritti nell'ultimo paragrafo. La pesata con bilancia analitica è risultata la via più veloce ed affidabile. Il peso degli strati di SiNW depositati è risultato dell'ordine di diverse centinaia di $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ con incertezze dell'ordine di qualche decina di $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

1 Introduzione

La capacità specifica e il regime di corrente di carica/scarica nelle batterie al litio sono caratteristiche cruciali per la loro applicazione in veicoli elettrici, per l'accumulo di energia prodotta da fonti rinnovabili (celle fotovoltaiche, impianti eolici) e per la stabilizzazione delle reti di distribuzione di elettricità. Queste applicazioni richiedono, tuttavia, lo studio e lo sviluppo di materiali e processi che permettano un incremento di energia gravimetrica e volumetrica dei dispositivi di accumulo pari ad almeno un ordine di grandezza.

L'interesse per il silicio come materiale attivo anodico per batterie litio-ione risiede nella sua elevata capacità teorica (4.200 mA h g⁻¹ contro 370 mA h g⁻¹ della grafite usata nelle batterie commerciali) che risulta persino maggiore di quella del Li metallico (3.800 mA h g⁻¹). La sostituzione della grafite con Si come materiale anodico permetterebbe quindi un aumento di un fattore 10 della capacità anodica e, pertanto, un analogo decremento in peso e volume dell'anodo, con conseguente incremento della densità di energia. Sinora l'utilizzo di Si come materiale anodico è stato impossibilitato a causa della rapida perdita di capacità durante i cicli di carica/scarica, essenzialmente dovuta al considerevole aumento di volume (300%, conseguente all'intercalazione degli ioni litio) che comporta una progressiva disgregazione della struttura del silicio causando la polverizzazione del materiale e la conseguente perdita di contatto tra il Si ed il collettore di corrente.

Studi recenti hanno indicato che l'uso di nano-strutture a base di Si potrebbe risolvere questo inconveniente. In questo ambito, i nanofili di silicio si sono mostrati molto promettenti in quanto queste strutture sono in grado di disporre di spazio vuoto per sopportare le variazioni di volume e permettono un più facile rilassamento delle sollecitazioni indotte dall'inserzione dello ione litio. Malgrado le caratteristiche favorevoli, questo tipo di nanostrutture attualmente soffre ancora di una diminuzione della capacità dopo cicli ripetuti di carica e scarica. Questo problema risiede fondamentalmente nei fenomeni di base legati all'interazione del materiale con l'elettrolita [1-4]. Poiché l'utilizzo di anodi nanostrutturati è un tema di ricerca e sviluppo estremamente innovativo e particolarmente promettente per i benefici che deriverebbero in termini sia di prestazioni che di versatilità dei sistemi di accumulo, la comunità scientifica internazionale sta investendo notevoli risorse per capire a fondo i meccanismi chimico-fisici che governano le proprietà di questi sistemi per migliorarne di conseguenza le prestazioni.

I metodi di sintesi utilizzati per la crescita di nanofili riportati in letteratura sono molteplici. Tuttavia, tra le varie tecniche utilizzate, tra cui le principali sono MBE (Molecular Beam Epitaxy) e PLD (Pulsed Laser Deposition), nessuna ha la possibilità di competere con la versatilità, l'affidabilità e la controllabilità dei processi di crescita mediante CVD (Chemical Vapour Deposition). In questo studio, il metodo di sintesi utilizzato per la produzione di nanofili è CVD con catalizzatore metallico. In questa fase iniziale è stato utilizzato Au come catalizzatore per funzionalizzare la superficie del substrato alla crescita dei nanofili. Sebbene esistano metalli alternativi per la crescita di nanofili di silicio, ad esempio Al, Fe, Cu e Ni per citarne solo alcuni, l'Au risulta più adatto per la bassa temperatura dell'eutettico, la bassa tensione di vapore e la compatibilità con il sistema da vuoto [5].

Nel corso di questo primo anno di attività di ricerca sull'obiettivo del progetto, sono stati effettuati test di crescita di nanofili di Si su substrati di rame ed acciaio. Il substrato di acciaio è risultato il materiale più conveniente per gli iniziali studi di crescita. Di conseguenza, sono state studiate le condizioni di crescita dei nanofili su acciaio al fine di ottenere ricoprimenti ad alta densità. Inoltre sono state poste le basi per sviluppare una metodologia in grado di determinare il peso del film nanostrutturato depositato.

2 Crescita e morfologia dei nanofili di Si

2.1 Sintesi di fili su un substrato funzionalizzato

I nanofili sono cresciuti mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD). Il gas precursore usato è il disilano che viene immesso nella camera di crescita tramite un sistema di controllo di flusso. Il substrato è mantenuto in temperatura e nell'interazione con il precursore si provoca una dissociazione della molecola per pirolisi. Nel caso del disilano, i prodotti di dissociazione contenenti atomi di silicio tendono a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film.

Al fine di ottenere nanostrutture filari, cioè limitate nelle dimensioni del piano nell'ordine dei nanometri ed estese nella terza dimensione anche per decine di micron, è necessaria in genere la mediazione catalitica di un metallo che viene depositato sulla superficie del substrato prima dell'esposizione al precursore. Nel corso di questi studi abbiamo utilizzato come catalizzatore Au, che è stato depositato sul substrato per mezzo di deposizione fisica da fase vapore (PVD). A questo scopo è stata utilizzata una cella di Knudsen montata nello stesso sistema di crescita CVD. È noto che con l'uso di Au la crescita dei nanofili di Si avviene

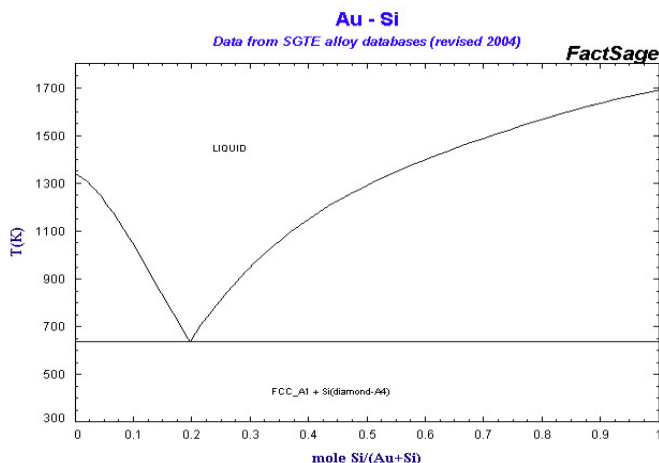


Figura 1. Diagramma di fase Au-Si.

secondo un meccanismo denominato Vapor-Liquid-Solid (VLS)[5-8]. In presenza di silicio, l'oro forma una lega eutettica che per una T superiore a 370°C (vedi Figura 1) è liquida.

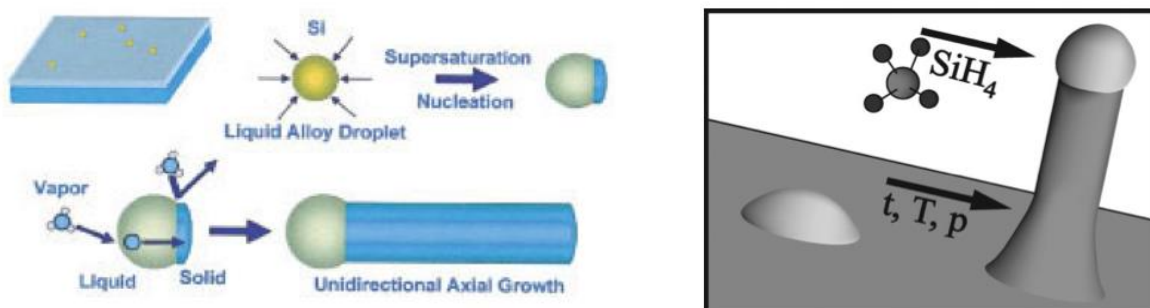


Figura 2. Schema del meccanismo di crescita VLS (da Ref. 6 e 8).

Poiché il silicio proveniente da fase gassosa tende a diffondere preferenzialmente nel liquido e nuclea all'interfaccia solido-liquido, ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "fili". Questo meccanismo è illustrato in Figura 2.

La dimensione nanometrica delle dimensioni dei nanofili sul piano si ottiene disponendo la formazione di "isole" di metallo sul substrato. Come mostrato in Figura 3, con adeguati parametri di deposizione, è possibile distribuire l'oro sul substrato in forma di isole nanometriche. Da queste isole parte poi la crescita unidirezionale dei fili che sono limitati nel piano dalle dimensioni dell'isola di partenza.

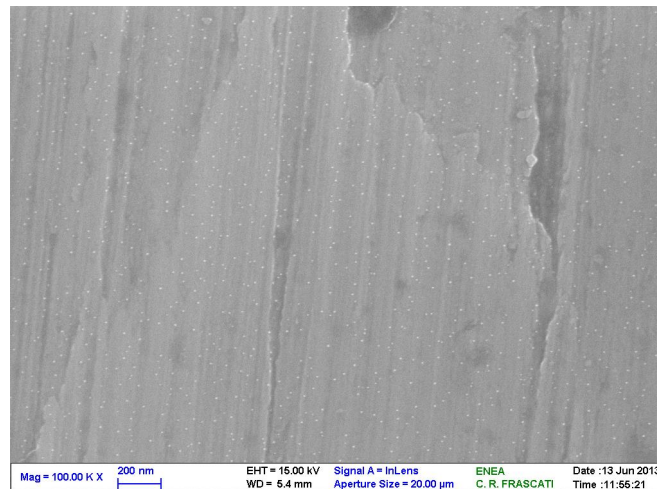


Figura 3. Foto SEM ad altissimo ingrandimento (100K X). Le isole di oro sono state depositate su un substrato di acciaio.

2.2 Il sistema di deposizione CVD/PVD

Il sistema di deposizione CVD/PVD (Figura 4) è costituito da una camera ad ultra-alto-vuoto (UHV) dotata di un sistema a manifold che controlla l'immissione di 4 differenti gas. La camera è evacuata da una pompa turbomolecolare con cui è possibile raggiungere una pressione (senza bakeout) dell'ordine di 1×10^{-6} Pa. La deposizione CVD avviene in regime dinamico con un flusso continuo di precursore in ingresso e camera di crescita a pressione costante. Si utilizzano in genere flussi nell'ordine di qualche decina di sccm e pressioni fino a circa 100 Pa. Il substrato è montato su un supporto riscaldabile di materiale ceramico e viene utilizzato a temperature tra i 400°C e 800°C. Un collegamento diretto della camera di analisi (mediante spettroscopia elettronica) alla camera di deposizione permette analisi in-situ dei materiali depositati.

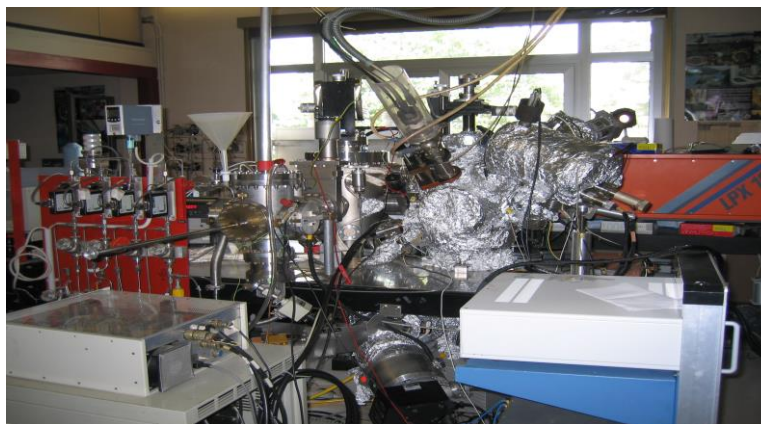


Figura 4. Sistema di deposizione CVD e sistema di analisi XPS presso UTAPRAD-MNF.

2.3 Crescita CVD su rame

Per la crescita CVD di nanofili di Si su Cu sono state utilizzate lamine di Cu HCP (Oxygen-free copper deoxidized with phosphorus, Schlenk) di 30 μ m di spessore. Il metodo di deposizione è lo stesso usato per l'acciaio che viene descritto in dettaglio nel paragrafo successivo. La Fig. 5 mostra una foto SEM di nanofili ottenuti su substrato di rame. Sebbene la morfologia di superficie sia interessante e promettente, è risultato che la crescita su rame mediante CVD tende ad infragilire il substrato. Questo è probabilmente dovuto all'assorbimento di H da parte del Cu alle temperature e pressioni di crescita. Ulteriori tentativi di operare a una pressione di lavoro più bassa e a T minore hanno portato ad un fenomeno di infragilimento meno accentuato ma sempre persistente. Per questo motivo si è deciso di sospendere la crescita via CVD pirolitica su questo substrato in quanto il metodo di crescita utilizzato risulta inadatto. Il sistema nanoSi/Cu richiede di esplorare in futuro altre metodologie di deposizione.

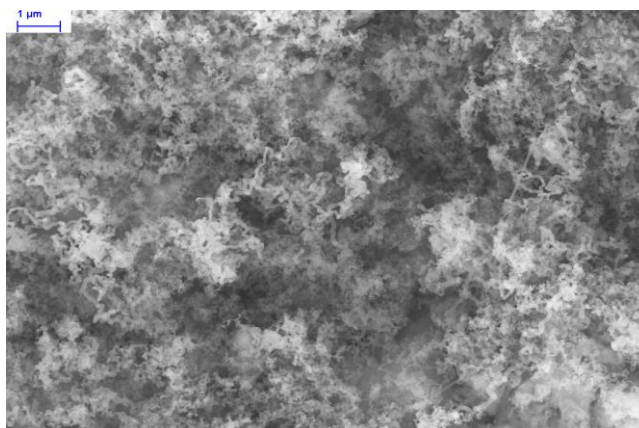


Figura 5. Nanostrutture filari di silicio cresciute su rame mediante CVD a 529 °C

2.4 Crescita CVD su acciaio

La crescita di nanofili di Si su acciaio è stata effettuata su lamine di acciaio 304 (Schlenk) di 30 μ m di spessore. Prima dell'inserzione nel sistema di deposizione sono state pulite in ultrasuoni con alcool isopropilico per 10'. I campioni, tagliati in quadrati di circa 9x10 mm² sono stati montati su un supporto riscaldabile di nitruro di boro pirolitico (PBN) e inseriti nella camera di deposizione con una pressione base di 1 x 10⁻⁶ Pa. I campioni di acciaio sono stati sottoposti a degassaggio fino a circa 650°C prima di essere funzionalizzati per la crescita dei nanofili di Si. La funzionalizzazione della superficie mediante catalizzatore avviene per evaporazione fisica da una cella di Knudsen di Au posta nella stessa camera dove avviene la crescita CVD. Il ricoprimento totale di Au stimato tramite misure XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) è dell'ordine del nanometro. La successiva crescita di nanofili mediante CVD è stata effettuata utilizzando gas disilano (Si₂H₆) come precursore a pressioni tra 20 e 40 Pa e variando la temperatura T del substrato tra 500°C e 700°C. La densità, il diametro e lo spessore dei nanofili sono governati dall'azione contemporanea di almeno 5 parametri: temperatura del substrato (T), pressione del gas precursore nella camera (P), tempo di crescita (t) e quantità e tipo di distribuzione (morfologia) del catalizzatore metallico sulla superficie.

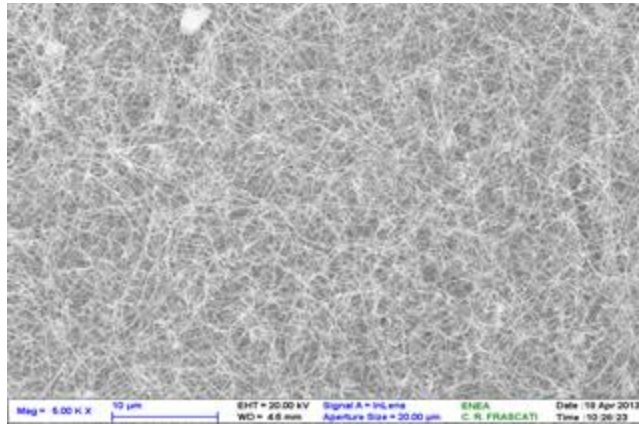


Figura 6a. Foto SEM di SiNW/acciaio sintetizzati via CVD a T= 618°C.

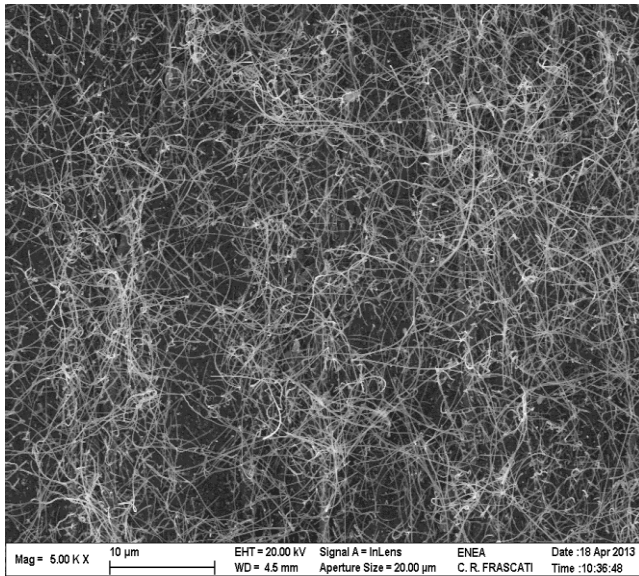


Figura 6b. Foto SEM di SiNW/acciaio sintetizzati via CVD a T= 636°C

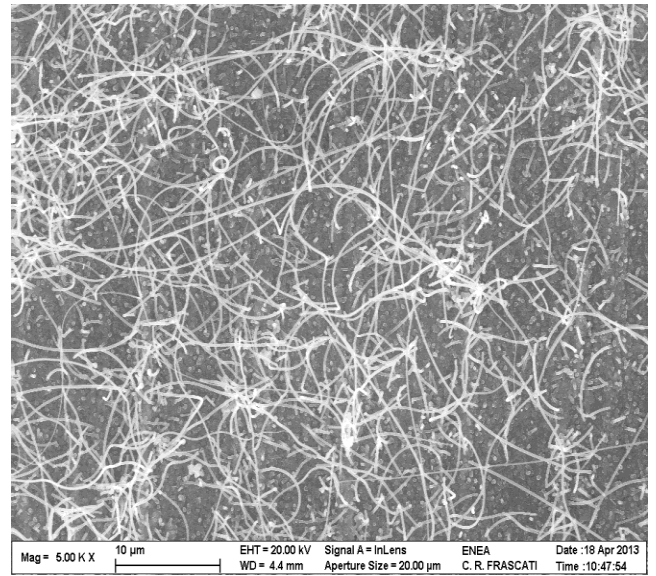


Figura 6c. Foto SEM di SiNW/acciaio sintetizzati via CVD a T= 668°C

Esplorare completamente lo spazio delle fasi richiederebbe la produzione di una quantità di campioni e relative caratterizzazioni proibitive. In questa fase iniziale del progetto, è stata seguita una strategia di deposizione determinata a ottenere la maggiore probabilità di riuscita per la produzione di campioni potenzialmente adeguati all'applicazione come anodi per batterie al Litio in un tempo ragionevole. Di conseguenza, si è cercato di ottimizzare i parametri di deposizione per ottenere campioni con alta densità superficiale di silicio. Assumendo costanti la quantità e morfologia di Au, è stata dapprima determinata una pressione di crescita sufficiente a questo scopo e quindi si è cercato di variare morfologia e densità dei nanofili variando la temperatura T di deposizione.

Un esempio dei campioni ottenuti è mostrato in Figura 6. Le foto SEM di Figure 6a, 6b e 6c mostrano nanofili/acciaio con lunghezze medie dell'ordine di una decina di micron cresciuti rispettivamente alle temperature di 618°C, 636°C e 668°C e 40Pa. L'incremento di temperatura causa un aumento del diametro medio dei fili che passa da 80nm (Figura 6a) a 618°C a 120nm (Figura 6b) a 636°C ed infine a 240nm (Figura 6c) a 668°C. Con l'aumento di diametro si osserva una diminuzione della densità dei fili probabilmente dovuta al fatto che a causa della maggior temperatura l'oro superficiale si aggrega in isole più grandi che di conseguenza danno luogo a fili di maggiore diametro.

Esperimenti successivi hanno mostrato che la morfologia ottenuta a diverse T non sempre risulta riproducibile.

Alcuni esempi sono mostrati in Figure 7a e 7b. La Figura 7a mostra una foto SEM di un campione cresciuto a 616°C nelle stesse condizioni del campione mostrato in Figura 6b che nel presente caso (Figura 7a) risulta avere una maggiore densità di fili e un simile diametro medio. La causa della differenza riscontrata nella morfologia può essere dovuta ad una diversa quantità e distribuzione di Au sulla superficie. La Figura 7b mostra invece una foto SEM di un campione cresciuto a 663°C nelle stesse condizioni del campione mostrato in Figura 6c che risulta avere una maggiore densità con un minore diametro medio dei nanofili (circa 120nm). In questo caso possono essere ragionevolmente indicate almeno due cause per le differenze osservate: la morfologia del catalizzatore e la temperatura effettiva di deposizione. Per una futura fase di sintesi di campioni di nanofili è necessario quindi poter disporre di un controllo più adeguato di questi parametri.

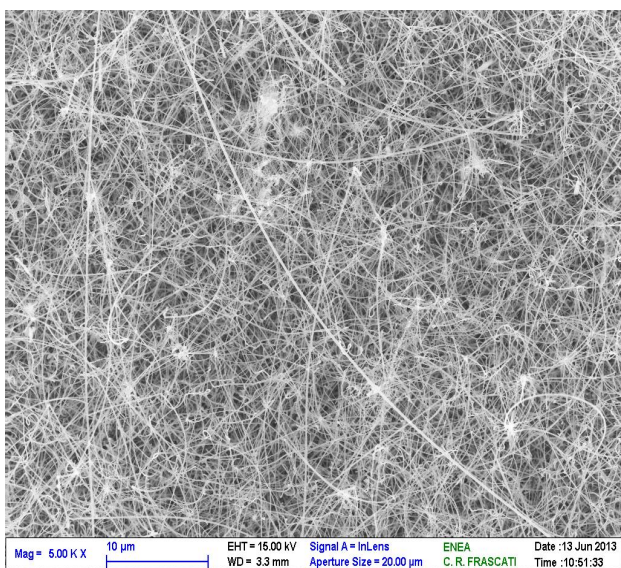


Figura 7a. Foto SEM di SiNW cresciuti su substrato di acciaio a T= 616°C

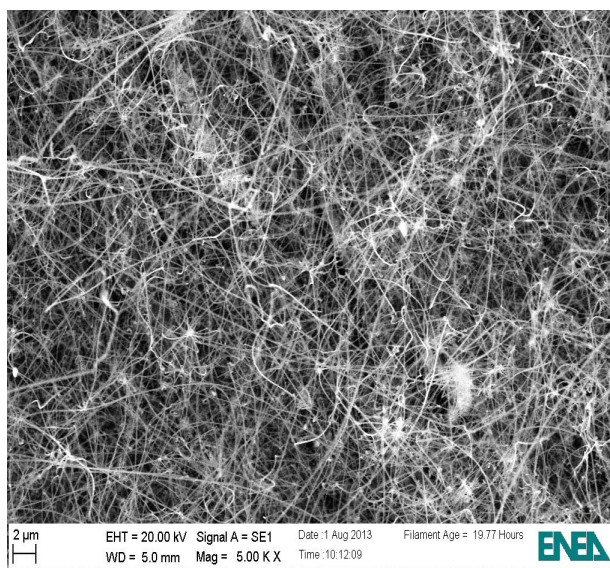


Figura 7b. Foto SEM di SiNW cresciuti su substrato di acciaio a T= 663°C

3 Stima del peso

La determinazione del peso o della densità superficiale media dello strato di nanofili depositato è cruciale per poter ricavare la capacità specifica (mAhg⁻¹) delle nanostrutture utilizzate come anodo per batterie al litio. Partendo da semplici assunzioni teoriche fondate sull'esame delle foto SEM della morfologia superficiale si può senz'altro assumere che la densità dei fili sia almeno dell'ordine di 1filo/µm². La Figura 8 mostra un esempio di ricoprimiento ad alta densità che permette di fare una stima qualitativa della densità dei nanofili.

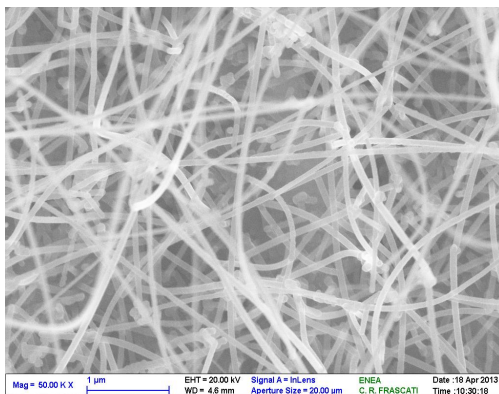


Figura 8. Foto SEM ad alto ingrandimento di SiNW/acciaio ottenuti mediante CVD a 618°C.

Assumendo il diametro medio 100nm e la lunghezza media 15 μ m, si ottiene una densità superficiale di 100 μ g/cm². Da queste semplici considerazioni risulta che per buoni campioni ci si dovrebbe aspettare densità superficiali dell'ordine di alcune centinaia di μ g/cm². Questo numero è anche concorde con dati riportati in letteratura che indicano densità di 200 μ g/cm² [9].

Analisi delle foto SEM mediante programmi di analisi dell'immagine hanno confermato l'ordine di grandezza riportato sopra per la densità, ma si sono rivelati impossibili da utilizzare per ottenere stime più accurate in quanto le nostre nanostrutture non sono confinate in 2 dimensioni ma si estendono anche in modo consistente in 3D formando strati diversi e localmente sovrapposti di cui è impossibile tenere conto con sistemi di analisi a due dimensioni. Considerando l'ordine di grandezza atteso per il peso dei nostri campioni, per poter disporre di una stima più accurata risulta ragionevole l'uso di una bilancia analitica. Sono state utilizzate 2 bilance: una microbilancia Mettler analogica di risoluzione di 0.001mg, disponibile presso il Dipartimento di Chimica e Tecnologia del Farmaco dell'Università Sapienza di Roma e una Mettler XS105DU digitale di risoluzione 0.01mg posta presso il Dipartimento di Chimica dell'Università Tor Vergata di Roma. I substrati di acciaio sono stati pesati prima e dopo la deposizione. Il peso risultante è stato ottenuto come media di più pesate per run. Il peso risultante è la somma di 3 quantità di materiali diversi: i nanofili depositati sulla faccia del substrato di acciaio funzionalizzato con Au ed esposta alla reazione con il precursore, l'oro utilizzato per la funzionalizzazione e uno strato di silicio che si deposita nella faccia posteriore del substrato di acciaio a contatto del portacampioni. Per poter ottenere una stima del peso dello strato (layer) di nanofili è necessario quindi valutare il contributo dell'oro e del silicio. Considerando che lo spessore stimato di Au è di 1nm è facile calcolare che il peso corrispondente per un campione è dell'ordine dei 2 μ g. Lo spessore del silicio sulla faccia opposta del substrato di acciaio non è uniforme. Assumendo uno spessore uniforme massimo stimato in 450nm, si può valutare, in eccesso, il peso per questo strato in circa 63 μ g. La bilancia Mettler XS105DU ha una risoluzione di 0.01mg e una riproducibilità sui nostri campioni intorno ai \pm 0.02mg e risulta quindi adatta per pesare campioni di oltre 100 μ g. Attualmente si può stimare l'incertezza totale sul peso dei nanofili dell'ordine di \pm 50 μ g. La Figura 9 mostra un campione di nanofili di SiNW/acciaio in cui il layer depositato ha un peso di 520 μ g. In questo caso il peso dei nanofili è stimato 460 \pm 50 μ g.

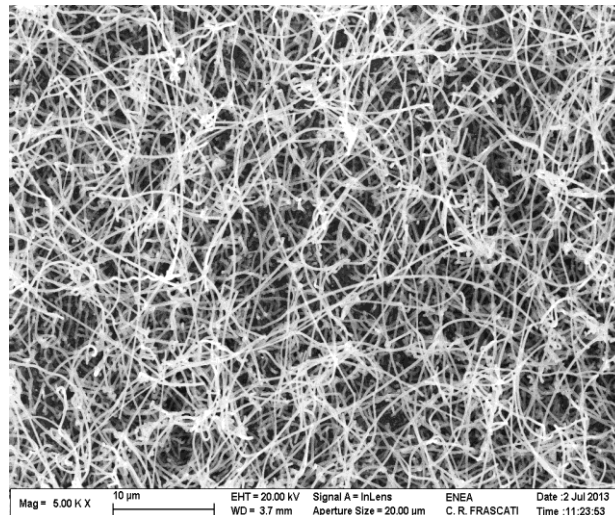


Figura 9. Foto SEM di SiNW/acciaio che mostra un esempio di superficie ad alta densità di nanofili.

4 Conclusioni

In questo rapporto sono stati illustrati i risultati ottenuti riguardo la crescita di nanofili di silicio (SiNW) su supporti di acciaio 304 e rame HPC mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD) con precursore gas disilano. La crescita di SiNW su rame è stata possibile ma limitata dalla tecnica di sintesi che tende ad

infragilire il substrato. Si è dimostrato che SiNW di alta densità superficiale possono essere cresciuti su semplici e poco costosi supporti di acciaio 304 a temperature dell'ordine dei 600°C e pressioni di 40 Pa. L'analisi morfologica effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) ha mostrato che è possibile, ad una pressione predeterminata, ottenere nanofili di diametro e densità variabile in funzione della temperatura e della morfologia del ricoprimento di Au usato come catalizzatore. Il peso degli strati di SiNW depositati è stato misurato con una bilancia analitica ed è risultato dell'ordine dei 300-500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, et al., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nature Nanotech.* 3 (2008) 31–35.
- [2] L.-F. Cui, R. Ruffo, C.K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes, *Nano Lett.* 9 (2009) 491–495.
- [3] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, C. Yi, Carbon-silicon Core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries, *Nano Lett.* 9 (2009) 3370–3374.
- [4] M.-H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, et al., Silicon Nanotube Battery Anodes, *Nano Lett.* 9 (2009) 3844–3847.
- [5] V. Schmidt, J.V. Wittemann, S. Senz, U. Gösele, Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2681–2702.
- [6] R. S. Wagner and W. C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.* 4, (1964) 89-90.
- [7] V. Schmidt, U. Gösele, Materials science. How nanowires grow, *Science.* 316 (2007) 698.
- [8] D.C. Bell, Y. Wu, C.J. Barrelet, S. Grade ak, J. Xiang, B.P. Timko, et al., Imaging and analysis of nanowires, *Microsc. Res. Tech.* 64 (2004) 373–389.
- [9] C. Chan, R. Ruffo, S. Hong, R. Huggins, Y. Cui, Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires, *Journal of Power Sources.* 189 (2009) 34–39.