



Ricerca di Sistema elettrico

Crescita CVD di nanofili di Si catalizzati con Cu su acciaio o carbon paper

F. Rondino, V. Orsetti, F. Fabbri, A. Rufoloni, L. Pilloni, A. Santoni

CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SI CATALIZZATI CON CU SU ACCIAIO E CARBON PAPER

F. Rondino, V. Orsetti, F. Fabbri, A. Rufoloni, L.Pilloni, A. Santoni (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

Si ringrazia la Dr.ssa Rosa Maria Montereali per le discussioni scientifiche e la rilettura critica di questo report.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI DEI NANOFILI SU SUBSTRATO DI ACCIAIO: MECCANISMO VAPOR-LIQUID –SOLID (VLS) E VAPOR-SOLID-SOLID (VSS).	6
2.1 SCELTA DEL RAME COME METALLO CATALIZZATORE.....	7
2.1.1 Preparazione delle sospensioni di Cu.....	7
2.2 FUNZIONALIZZAZIONE SU SUBSTRATI DI ACCIAIO E FIBRE DI CARBONIO	8
3 CRESCITA DEI NANOFILI DI SILICIO.....	12
3.1 APPARATO SPERIMENTALE	12
3.2 CRESCITA CVD DI NANOFILI DI SILICIO UTILIZZANDO CU COME METALLO CATALIZZATORE	12
3.2.1 Crescita catalizzata dal Cu su substrati di acciaio.	12
3.2.2 Crescita catalizzata dal Cu su substrati di carbon paper.....	13
3.2.3 Indagine morfologica mediante immagini TEM.....	15
4. CONCLUSIONI.....	16
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16

Sommario

Lo studio di nuovi materiali anodici da utilizzare nelle batterie litio-ione è parte del corrente accordo di programma. In quest' ambito, sono stati cresciuti nanofili di silicio mediante tecnica CVD (Chemical Vapour Deposition) catalizzata da nanoparticelle di rame. Come è ben noto, la formazione della lega Li_{15}S_4 induce un'elevata capacità teorica di 3875 mAhg^{-1} che è circa 10 volte quella che si ha con la grafite nelle attuali batterie commerciali. Inoltre, la struttura filare di questo materiale limita in gran parte la polverizzazione dell'elettrodo durante la carica/scarica.

In questo contesto, nelle precedenti annualità abbiamo focalizzato l'attenzione sul ruolo del metallo catalizzatore nel processo di sintesi in modo da ottenere nanofili di diametro e densità ottimali. Abbiamo messo a punto una procedura di deposizione di nanoparticelle metalliche da sospensione colloidale utilizzando un nebulizzatore commerciale per uso medicale. Abbiamo dimostrato che la combinazione di questa procedura di funzionalizzazione con la crescita CVD permette di raggiungere una elevata quantità di nanofili uniformemente distribuiti su tutta la superficie del substrato.

In questo rapporto, verranno presentati i recenti risultati di crescita avvenute utilizzando come substrato non solo l'acciaio ma anche il carbon paper (CP), substrato poroso formato da fibre di carbonio di circa $10\mu\text{m}$ di diametro. Questo substrato, molto più leggero dell'acciaio, dispone di una maggiore superficie a disposizione della sintesi e quindi permette di raggiungere elevate quantità di materiale attivo depositato rendendo possibile un aumento della capacità anodica.

Le crescite su entrambi i substrati (acciaio e CP), funzionalizzati con solo nanoparticelle di rame, sono state effettuate mediante la tecnica CVD in un forno dedicato alla crescita dei nanofili, progettato per avere un controllo ottimale su tutti i parametri di crescita (temperatura del substrato, pressione e flusso del silano e durata della crescita). In queste condizioni, un'elevata quantità di nanofili a morfologia controllata è stata ottenuta su entrambi i substrati. In particolare i preliminari risultati sul CP mostrano la possibilità di crescere, a parità di area superficiale, una quantità di nanofili almeno tre volte quella che si ottiene con l'acciaio.

Infine, la caratterizzazione morfologica dei nanofili cresciuti è stata effettuata mediante immagini SEM (Scanning Electron Microscopy) e TEM (Transmission Electron Microscopy).

1 Introduzione

Data la modesta capacità che ancora sviluppano le attuali tecnologie delle batterie a litio, gran parte della comunità scientifica si sta focalizzando sulla ricerca di nuovi materiali per anodo e catodo. Tra tutti i materiali che si stanno investigando per ottenere valori di capacità più elevati, per quel che riguarda l'anodo, il silicio sembrerebbe uno dei più promettenti candidati. Questo infatti forma una lega Li_{15}S_4 che possiede una capacità teorica di 3875 mAhg^{-1} contro il basso valore di 370 mAhg^{-1} della grafite dovuto al limitato numero di siti d'intercalazione. Questo comporterebbe l'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. Tuttavia, la rapida perdita di capacità durante i cicli di carica/scarica dovuta alla polverizzazione della struttura del silicio ha richiesto lo studio di alternative morfologiche del silicio in grado di limitare questa disgregazione ed aumentare le performances della batteria.

In un lavoro del 2008 di Cui et al.[1], si è dimostrato che una struttura filare come quella dei nanofili di silicio poteva mostrare grandi vantaggi in termini di valori di capacità e durata della cella. Malgrado gli ottimi risultati raggiunti nel corso degli anni, ancora oggi cicli ripetuti di carica e scarica portano comunque ad un deterioramento del materiale attivo con conseguente drastica diminuzione della capacità [1-4].

Tra le varie tecniche di sintesi dei nanofili, la CVD (Chemical Vapour Deposition) è la più utilizzata grazie alla sua versatilità, affidabilità, controllabilità e al costo minore rispetto ad altri processi. Come è ben noto, per ottenere nanostrutture filari, la tecnica prevede che atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas precursore (nel nostro caso silano) tendano a depositarsi su un substrato funzionalizzato con un catalizzatore dando avvio alla crescita di un film. Il catalizzatore è un metallo nanostrutturato depositato sul substrato che induce la crescita unidirezionale e la formazione dei nanofili. E' chiaro che questa procedura sperimentale dipende drasticamente dalla scelta del catalizzatore metallico.

In passato, soprattutto per il basso punto d'eutettico, è stato frequentemente utilizzato l'oro che oltre all'elevato costo, che ne limita il suo utilizzo su scala industriale, forma reazioni parassitarie con il litio limitando la performance della batteria. Nelle annualità passate abbiamo testato diversi metalli concludendo che il rame fosse quello con le migliori potenzialità [5]. Quindi, nel corso di questa annualità abbiamo ottimizzato il sistema di deposizione del rame sul substrato di acciaio, preparando sospensioni stabili di nanoparticelle di rame in etanolo e utilizzando il nebulizzatore come sistema di funzionalizzazione. La combinazione di nanoparticelle provenienti dalla sospensione e nebulizzatore è stato già dimostrato permettere un elevato controllo sulla deposizione e quindi di ottenere nanofili di densità e diametro ottimale per il loro uso come materiali anodici in celle litio-ione.

Inoltre, in questa annualità, abbiamo investigato la possibilità di sostituire il substrato di acciaio con uno meno pesante e che permettesse la crescita di una maggior quantità di nanofili e quindi di materiale attivo a disposizione per il funzionamento della cella. Il carbon paper (CP), ovvero un substrato conduttore composto da fibre di carbonio di circa $10\mu\text{m}$ di diametro, si è rivelato un materiale con elevate potenzialità per il nostro scopo. La sua funzionalizzazione con le nanoparticelle metalliche ha richiesto un'indagine accurata dei vari metodi di deposizione che verranno descritti in dettaglio in questo rapporto.

Le crescite dei nanofili su entrambi i substrati sono state effettuate nel forno Lenton. Mentre per l'acciaio abbiamo focalizzato l'attenzione sulle condizioni ottimali per ottenere un'elevata quantità di nanofili a morfologia controllata, per quanto riguarda l'utilizzo della fibra di carbonio come substrato presentiamo, in questo rapporto, dei risultati preliminari. L'elevata densità di nanofili ottenuta, $3\text{-}5\text{mg/cm}^2$ circa tre volte quella ottenuta con l'acciaio, incoraggia l'utilizzo del CP e successive ulteriori indagini.

Inoltre un'accurata indagine morfologica mediante immagini SEM (Scanning Electron Microscopy) e TEM (Transmission Electron Microscopy) ci ha permesso di avere una più chiara comprensione del meccanismo di crescita per entrambi i substrati.

2 Sintesi dei nanofili su substrato di acciaio: meccanismo Vapor-Liquid-Solid (VLS) e Vapor-Solid-Solid (VSS).

La tecnica CVD (Chemical Vapor Deposition) e' cruciale per ottenere nanostrutture filari. Questa prevede che atomi di silicio, formatisi per pirolisi dal gas silano, tendano a depositarsi sul substrato funzionalizzato con un catalizzatore dando avvio alla crescita di un film. Il meccanismo generalmente proposto è quello del VLS (Vapor Liquid Solid) [6-9] ed è illustrato in Fig. 1. Questo meccanismo prevede l'azione catalitica di un metallo che viene depositato sulla superficie del substrato in forma di nano-dot o nanoagglomerato prima dell'esposizione al gas precursore. Successivamente scaldato alla temperatura del punto di eutettico si formano nanogocce di una lega eutettica Si-metallo. Il silicio proveniente dalla dissociazione del silano, tenderà a diffondere preferenzialmente nel liquido e cristallizzerà all'interfaccia solido-liquido. Ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "fili". La dimensione nanometrica dei nanofili sulla superficie è determinata dalle dimensioni dei nanoagglomerati in cui si dispone il metallo catalizzatore sul substrato. Questo è il meccanismo proposto per la crescita di nanofili di silicio utilizzando come catalizzatore, per esempio, l'oro, alla temperatura dell'eutettico Au/Si (363°C).

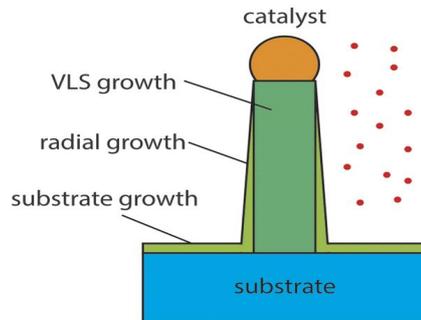


Figura 1. Immagine schematica del meccanismo VLS.

Nel caso si utilizzi un altro catalizzatore metallico, è importante conoscere il suo comportamento con il silicio e quindi il diagramma di fase (PD). Nel corso di questo rapporto verranno descritte crescite CVD ottenute utilizzando esclusivamente il rame come metallo catalizzatore. Il PD del Si/Cu è mostrato in Fig. 2. Si osserva chiaramente la formazione di più fasi di siliciuri con punti di eutettico a temperature elevate. In particolare a T circa di 803°C si distingue un punto di eutettico con la concentrazione di ioni Si in Cu di circa 0.32mol (16%w) .In queste condizioni si può pensare ad una crescita di nanofili mediante meccanismo VLS, ma sebbene non previsto dal PD si possono ottenere nanofili a temperature ben inferiori. In questo caso si ipotizza una crescita mediante meccanismo VSS (Vapour Solid Solid) che usa il catalizzatore nella forma solida anzichè liquida. In questo caso la rate della crescita puo' essere molto inferiore rispetto a una

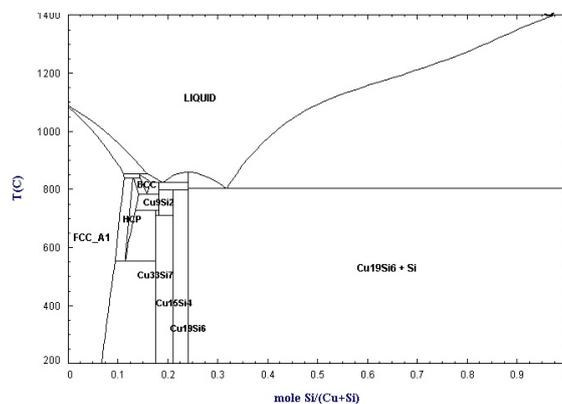


Figure 2. Diagramma di fase del Cu/Si.

crescita VLS. Da un punto di vista morfologico, i nanofili cresciuti mediante VSS possono presentare maggiori difetti cristallografici [10].

2.1 Scelta del rame come metallo catalizzatore.

Si comprende chiaramente come il metallo catalizzatore abbia un ruolo fondamentale nel meccanismo di crescita dei nanofili e quindi, in particolare, sulla loro dimensione e morfologia. Tra tutti i metalli studiati come catalizzatori [5], il rame si è rilevato quello con le maggiori potenzialità. Infatti, a differenza dell'oro, non reagisce con il litio e non si ha la presenza di reazioni parassitarie ne limitano le performance elettrochimiche.

Dovuto al loro importante ruolo nel processo di crescita di nanofili mediante CVD, nel corso degli anni, i vari metalli sono stati suddivisi in tre gruppi (A,B,C) in base al diagramma di fase metallo/Si. Il rame insieme al Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Pd appartiene al gruppo C dove sono racchiusi quei metalli che possono formare una o più fase di siliciuri a vari punti di eutettico a temperature maggiori di 800 °C. Inoltre possiedono un PD piuttosto complesso e, accanto ad una crescita mediante un meccanismo VLS, questi metalli offrono anche l'opportunità di una crescita via VSS a temperature inferiori all'eutettico.

Per funzionalizzare il substrato con il rame, nel corso della precedente annualità sono stati testati diversi metodi, ma abbiamo ritenuto che l'utilizzo della sospensione di nanoparticelle fosse quello che ci garantisse un maggior controllo.

Nei successivi paragrafi verrà descritto in dettaglio la preparazione delle sospensioni ed il metodo di deposizione mediante nebulizzazione sia su substrati di acciaio 304 che di carbon paper.

2.1.1 Preparazione delle sospensioni di Cu

Per la funzionalizzazione dei substrati utilizziamo delle sospensioni di nanoparticelle di rame che vengono depositate mediante nebulizzazione. Nel corso degli anni abbiamo messo a punto questa procedura che prevede l'utilizzo di un nebulizzatore commerciale per uso medicale e sospensioni metalliche commerciali. E' stato dimostrato mediante immagini SEM che in questa maniera otteniamo un deposito di nanoparticelle metalliche uniforme [5].

L'utilizzo di una sospensione di nanoparticelle metalliche di dimensione e densità note sono da considerarsi una promettente sorgente di catalizzatori metallici. Nel caso particolare del Cu, la ditta PlasmaChem fornisce una sospensione molto densa al 70%w in etanolo. Per ottenere una sospensione stabile per i nostri scopi, abbiamo dovuto miscelare la "pasta" di Cu commerciale con un solvente. La scelta del solvente è ricaduta sull'etanolo in quanto permette di ottenere una sospensione più stabile rispetto all'acqua, senza l'aggiunta di stabilizzanti. Inoltre, abbiamo osservato, che l'etanolo, solvente meno ossidante dell'acqua, permette la crescita dei nanofili mentre l'acqua la inibisce probabilmente ossidando maggiormente il rame. Miscelando l'etanolo con la pasta di rame si ottiene una sospensione con grossi agglomerati che non è possibile disaggregare con l'agitazione mediante bagno ad ultrasuoni. Così, senza aggiunta di ulteriore stabilizzante, abbiamo sottoposto la sospensione all'azione di una sonda ad ultrasuoni ad alta potenza (BRANSON 450).

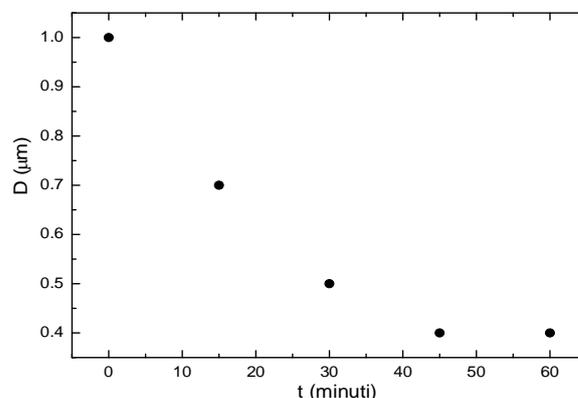


Figura 3. Andamento della dimensione degli aggregati di nanoparticelle di Cu in funzione del tempo di sonicazione con la punta ad ultrasuoni.

In figura 3 mostriamo l'evoluzione del diametro degli aggregati di nanoparticelle di rame in funzione della durata di agitazione sotto la sonda ottenuta mediante misure di Dynamic Light Scattering (DLS) effettuate presso il Laboratorio di Spettroscopia Laser Ultraveloce, FSN-TECFIS Centro Ricerche Casaccia. Dopo 30 minuti di trattamento abbiamo ottenuto una sospensione piuttosto stabile con aggregati di nanoparticelle di Cu da 300nm di diametro con una polidispersività di circa 0.02. In futuro abbiamo intenzione di variare il pH della sospensione con l'aggiunta di acidi o basi in modo da provare ad ottenere una migliore disaggregazione. L'obiettivo è quello di formare una sospensione di nanoparticelle di Cu da 40nm di diametro senza la presenza di agglomerati.

2.2 Funzionalizzazione su substrati di acciaio e fibre di carbonio

Nei precedenti anni è sempre stato utilizzato come substrato l'acciaio. Quest'anno accanto all'acciaio è stato testato un substrato a base di fibre di carbonio (carbon paper) del diametro di circa 10 µm.

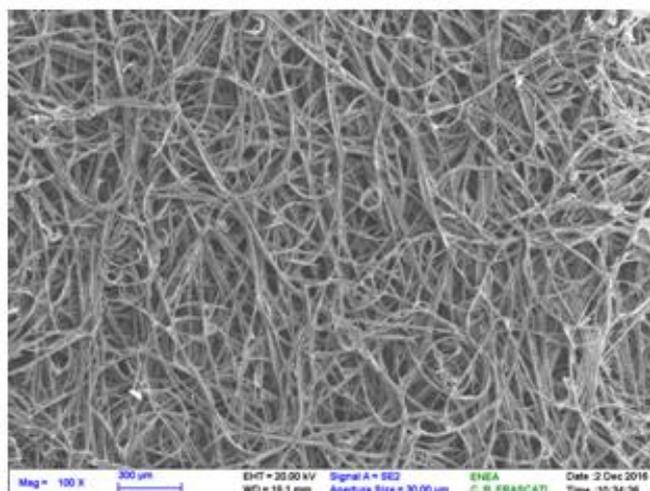


Figura 4. Immagine SEM (100X) del carbon paper.

Nell'immagine SEM di Fig. 4, acquisita a basso ingrandimento (100X) appare evidente la struttura fibrosa che a parità di area superficiale (paragonandolo con l'acciaio per esempio) rende disponibile una maggiore superficie per la crescita dei nanofili e quindi una maggior quantità di materiale attivo.

Nei successivi paragrafi, per quanto riguarda l'acciaio, verranno mostrati i recenti risultati di crescita di nanofili ottenute ottimizzando i parametri di crescita. In questo caso la procedura di funzionalizzazione del substrato avviene mediante nebulizzazione di una sospensione di nanoparticelle metalliche.

Nel caso invece del carbon paper, che è un substrato altamente idrofobico si è reso necessario intraprendere uno studio preliminare su diverse procedure di deposizione che verranno, in dettaglio, descritte nel successivo paragrafo.

2.2.1 Funzionalizzazione del carbon paper: trattamento chimico e deposizione delle nanoparticelle di rame

Inizialmente abbiamo deciso di studiare la deposizione delle nanoparticelle metalliche direttamente dalla sospensione. Per questo motivo, si è reso necessario sottoporre il carbon paper ad attacco acido in modo da ossidare le fibre di carbonio e permettere una migliore adesione delle nanoparticelle metalliche. Le prime prove sono state fatte utilizzando una sospensione di oro e utilizzando come attacco acido una soluzione di acido solforico e permanganato di potassio (20ml di H₂SO₄ e 2 g di KMnO₄). I substrati sono stati immersi nella miscela acida per periodi di tempo di 60 e 120 secondi. Trascorso questo tempo i substrati attivati (ovvero trattati con acido) sono stati lavati con acqua distillata per eliminare l'eccesso di acido, asciugati all'interno della stufa a 150 °C per circa 2h, e successivamente osservati al SEM.

In figura 5 vengono mostrate a confronto le immagini del substrato non trattato (Fig.5a,b) e quelle dei due

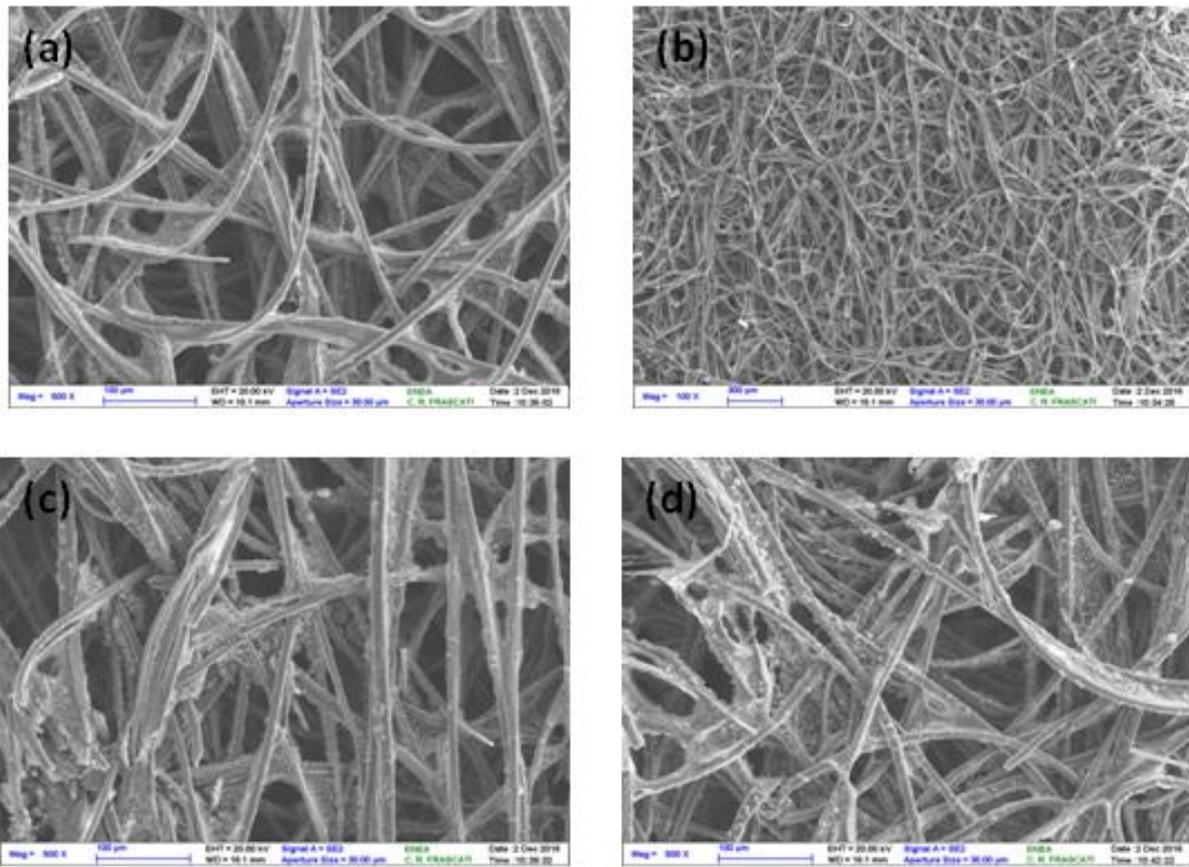


Figura 5. Immagini SEM del substrato non trattato (a (500X),b (100X)), trattato con la miscela acida per 60s (c 500X) e 120s (d 500X).

substrati trattati per 60 e 120 secondi, Fig.5c e Fig.5d rispettivamente. Osservando intanto il substrato non trattato possiamo vedere le fibre di carbonio del diametro di circa $10\mu\text{m}$ come già mostrato in figura 4. Inoltre le immagini SEM non permettono di mostrare evidenti differenze tra il substrato non trattato e i due substrati trattati eccetto per la presenza di una formazione intorno alle fibre attribuibile all'ossidazione della fibra di carbonio.

Successivamente i substrati attivati sono stati sottoposti alla deposizione delle nanoparticelle metalliche mediante due diversi procedimenti: immersione del substrato e nebulizzazione.

Nel primo caso abbiamo messo a contatto una faccia del substrato con la sospensione metallica per circa 12 ore. In figura 6 le immagini SEM del substrato non trattato(fig.6a,b) mostrano la presenza di una concentrazione di nanoparticelle metalliche molto inferiore rispetto ai substrati sottoposti all'attacco acido per 60 e 120 secondi (fig.6c,d e fig.6e,f rispettivamente). Il diverso periodo di trattamento acido di 60 e 120 s sembra non influenzare in maniera rilevante per i nostri scopi la quantità di nanoparticelle depositate .

Quindi, abbiamo concluso, che, utilizzando il metodo per immersione del substrato, il substrato attivato chimicamente permette una migliore deposizione delle nanoparticelle metalliche qualsiasi sia il periodo di trattamento acido.

Infine abbiamo voluto testare anche il metodo della nebulizzazione con i substrati non trattati e trattati. La nebulizzazione, usata come metodo di deposizione, è stata già ampiamente descritta nel precedente rapporto [5]. In figura 7 mostriamo una foto ed un'immagine schematica. Brevemente, nel caso della nebulizzazione, la sospensione viene messa nell' apposita ampolla e nebulizzata sotto l'azione di un getto d'aria ad alta pressione. Il getto di sospensione nebulizzata viene spruzzato sul substrato come chiaramente mostrato in figura 7b.

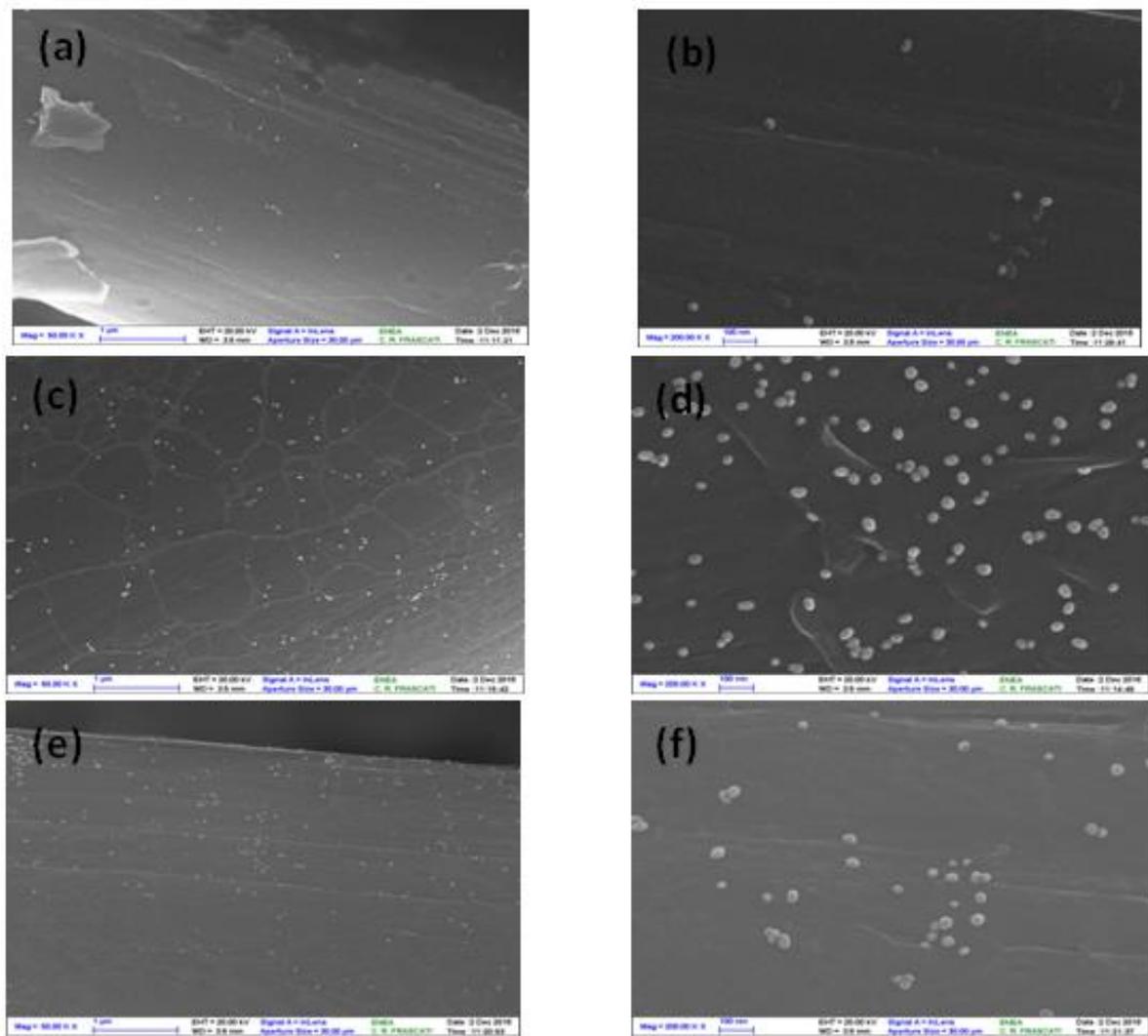


Figure 6. Funzionalizzazione con la sospensione di nanoparticelle di Au mediante immersione del substrato carbon paper non trattato a),b) e di quello attivato per 60s c),d) e per 120s e) e f). Le immagini a,c,e) e b,d,f) sono state acquisite con due diversi ingrandimenti, 50KX e 200KX rispettivamente

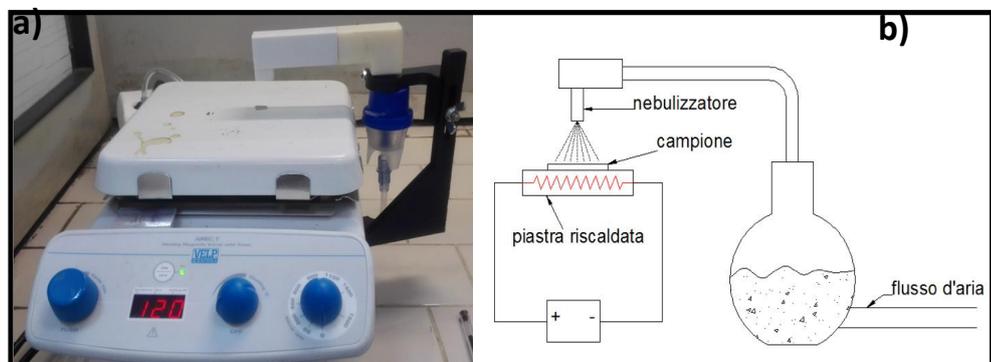


Figura 7. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo.

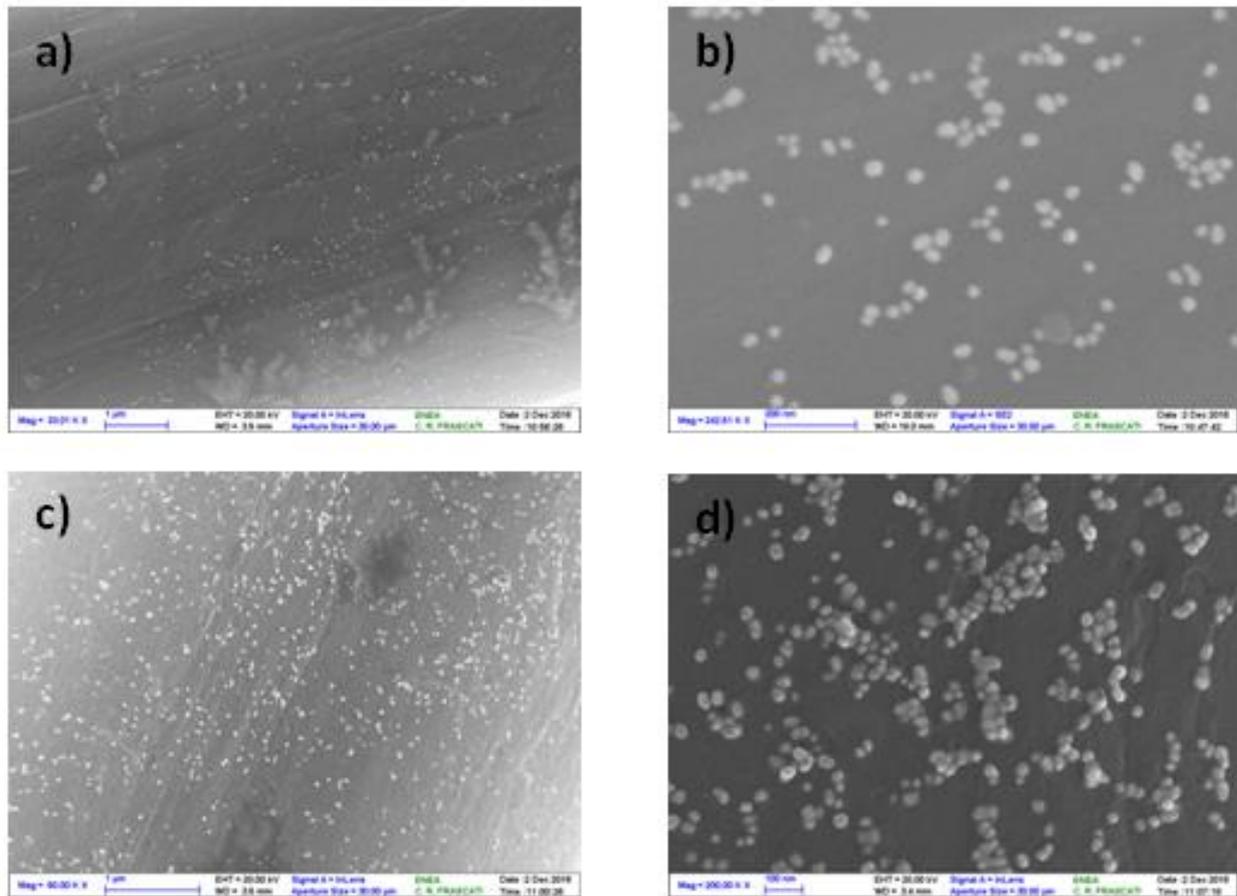


Figura 8. Funzionalizzazione con la sospensione di nanoparticelle di Au mediante nebulizzatore del substrato carbon paper non trattato a),b) e di quello attivato per 120s c) e d).

Le immagini a,c sono state acquisite con un ingrandimento a 33KX e 50KX mentre le immagini b,d a 242KX e 200KX rispettivamente.

In figura 8 vengono mostrate le immagini SEM dei risultati ottenuti per la deposizione delle nanoparticelle mediante nebulizzatore su un substrato non trattato (fig.8a,b) e di uno trattato con l'acido per 120 secondi (fig.8c,d). Entrambi i substrati appaiono avere una concentrazione notevole di nanoparticelle depositate. Tuttavia, il trattamento acido del substrato non sembra influenzare la deposizione delle nanoparticelle. Quindi, possiamo concludere che, nel caso del substrato del carbon paper, la nebulizzazione si è rivelata un ottimo metodo di deposizione delle nanoparticelle, permettendo una migliore funzionalizzazione del substrato rispetto al metodo ad immersione, evitando il trattamento acido. Crescita dei nanofili

In questo capitolo verrà descritto in dettaglio il meccanismo di crescita previsto nel caso si utilizzi come metallo catalizzatore il rame ed inoltre verranno mostrati recenti risultati ottenuti su substrati di acciaio e su substrati di fibra di carbonio. Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante immagini SEM acquisite presso FSN (ENEA Frascati) e SSPT-PROMAS-MATPRO (ENEA Casaccia). E' stato possibile anche determinare la quantità dei nanofili, che è un parametro cruciale per determinare la capacità specifica (mAhg^{-1}) dell'anodo. Per questo scopo, è stata utilizzata una bilancia analitica ad alta precisione messa a disposizione dal laboratorio di FSN (ENEA Frascati) con una risoluzione di 0.010mg, mentre l'incertezza sul peso è stata determinata essere di circa 50 μg . L'area di tutti i substrati utilizzati è sempre di circa 1cm^2 .

3 Crescita dei nanofili di silicio

3.1 Apparato sperimentale

Come già descritto nelle annualità precedenti, la crescita dei nanofili avviene in un tubo di quarzo (mostrato in figura 9) all'interno di un forno (modello Lenton) che può raggiungere elevate temperature fino a 1200 °C. Un sistema di pompaggio permette di ottenere nel tubo pressioni di base dell'ordine di 10^{-3} - 10^{-4} Pa. I vari substrati sia di acciaio che di fibra di carbonio vengono introdotti all'interno del tubo di quarzo mediante un portacampioni ceramico costruito ad hoc e posizionato al centro dove la temperatura è uniforme entro circa 10cm (vedere figura 9). Raggiunta la pressione di circa 10^{-4} Pa e la temperatura desiderata (570°C-800°C), viene introdotto il gas silano. La pressione del gas precursore desiderata (0,5-4 Torr, 67-500 Pa) viene raggiunta e mantenuta poi costante per tutto il tempo di crescita da una linea di pompaggio parallela che viene azionata solo durante la sintesi.

La crescita dei nanofili è drasticamente sensibile a parametri quali pressione (P), flusso di gas silano (F), temperatura di crescita del supporto (T), durata della crescita (t) e quantità di metallo catalizzatore depositato.

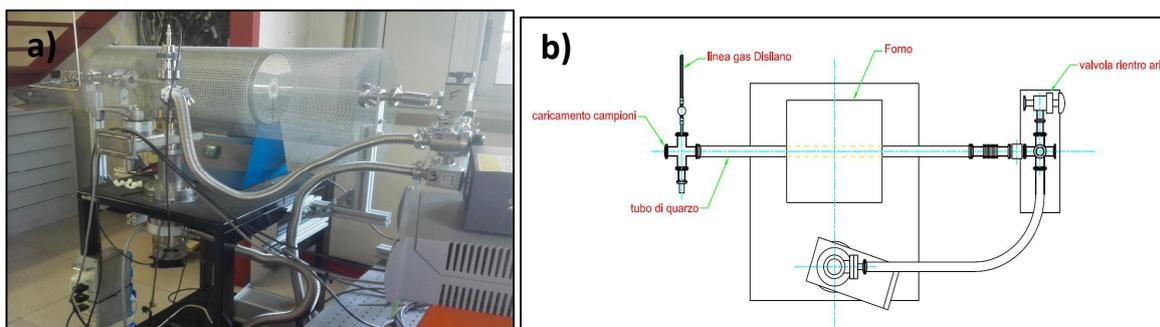


Figura 9. Foto a) e schema b) del forno con tubo di quarzo presso il laboratorio di spettroscopia elettronica nel Centro Ricerche ENEA Frascati.

3.2 Crescita CVD di nanofili di silicio utilizzando Cu come metallo catalizzatore

In questo paragrafo, verrà descritta la crescita di nanofili di silicio su acciaio e fibre di carbonio utilizzando come catalizzatore il rame. Sull' acciaio, alla temperatura dell'eutettico di 803°C per il sistema Cu/Si, la crescita dei nanofili non avviene; al loro posto è stata osservata la deposizione di uno strato di silicio. La causa va ricercata probabilmente nella presenza oltre i 700 °C dei noti processi di segregazione dell'acciaio che limitano la crescita [5]. Per ovviare a questo problema, è possibile crescere nanofili di Si con Cu anche a temperature inferiori, intorno anche ai 500°C [10].

Nel caso del nuovo substrato di carbon paper, come già fatto per l'acciaio, abbiamo individuato la temperatura e la durata ottimale di crescita, prendendo in riferimento la densità (d) dei nanofili cresciuti, ma anche il loro diametro (dia) e la loro morfologia generale. Inoltre verranno messe in evidenza le differenze di sintesi con il substrato di acciaio.

Inoltre un' accurata indagine morfologica mediante SEM e TEM verrà mostrata.

3.2.1 Crescita catalizzata dal Cu su substrati di acciaio.

Negli anni precedenti abbiamo ottimizzato i parametri di crescita e cercato di ottenere crescite di nanofili riproducibili. In tabella 1, riassumiamo i più recenti risultati del lavoro svolto in questo anno sulla crescita di nanofili utilizzando l'acciaio come substrato e funzionalizzandolo con nanoparticelle di rame. Mettiamo in luce soprattutto il ruolo della temperatura e della pressione del gas silano.

Tabella 1. Funzionalizzazione con Cu. In tabella vengono riportati tutti i parametri di crescita su acciaio quali, durata della crescita (t), temperatura del supporto (T), pressione (P) e flusso (F) del gas precursore. Inoltre sono riportati i dati relativi alla densità dei nanofili (d) e il loro diametro (dia).

Campione	t (minuti)	T (°C)	P (Torr)	F (sccm)	d (mg/cm ²)	dia (nm)
SiNW401	18	570	2	6	/	300
SiNW404	24	570	0.5	6	/	300
SiNW413	12	620	2	6	1.2	300

In figura 10 riportiamo le immagini SEM dei campioni 401, 404 e 413. Per i primi due le crescite sono avvenute ad una temperatura di 570°C, molto al di sotto della temperatura dell'eutettico (803°C) ed una pressione del silano di 2 Torr (per il campione 401) e 0.5 Torr (per il campione 404). La struttura del Si morfologicamente complessa che si osserva in entrambe le immagini SEM (Fig.10a,b), può essere probabilmente attribuita alla bassa temperatura utilizzata. Per questa ragione, abbiamo aumentato la temperatura a 620°C, che sebbene al di sotto dell'eutettico, ci permette di ottenere una crescita omogenea di nanofili del diametro di circa 300nm (vedere Fig.10c). Fissata la temperatura del substrato a 620°C ed il flusso del silano a 6 sccm, la pressione del gas è stata fatta variare fino a considerare 2 Torr il valore ottimale. In queste condizioni, la durata della crescita risulta essere di 12 minuti.

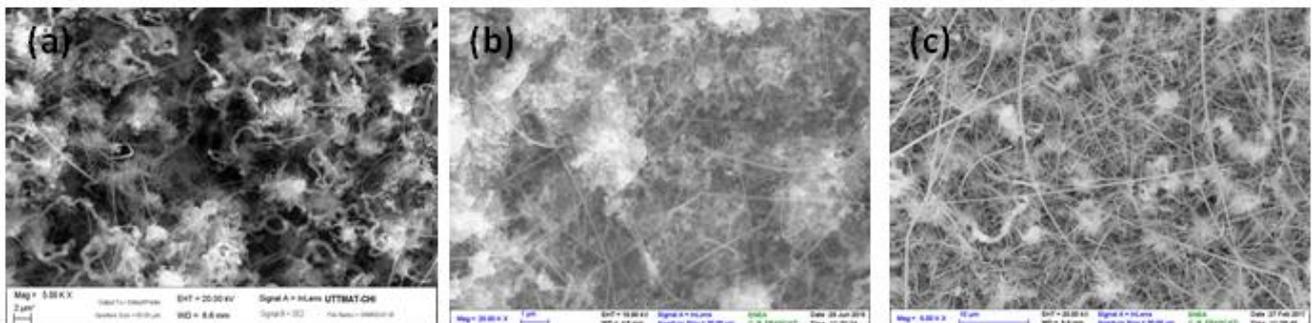


Figura 10. Immagini SEM dei campioni 401 a)(5KX), 404 b)(20KX) e 413 c) (5KX).

Come già descritto nei precedenti rapporti e qui riassunto, non è possibile nel caso dell'acciaio far avvenire la crescita a temperature superiori a 700°C in quanto reazioni di segregazione superficiale portano alla formazione di siliciuri. Per questa ragione la temperatura di 620°C è considerata per noi ottimale. In particolare, nel caso del campione 413 abbiamo raggiunto una notevole quantità di nanofili di circa 1.2mg/cm²

3.2.2 Crescita catalizzata dal Cu su substrati di carbon paper

La crescita dei nanofili sul carbon paper funzionalizzato con il rame, ha richiesto di nuovo l'ottimizzazione dei parametri di crescita; sostituendo l'acciaio con il carbon paper le condizioni di crescita variano. Questo studio è in corso di ulteriore approfondimento, quindi vengono riportati i risultati preliminari. Lo scopo è quello di crescere i nanofili intorno alle fibre di carbonio su tutta la loro superficie (cioè' anche all'interno dei pori) in modo da ottenere una quantità di nanofili (e quindi di materiale attivo per le batterie) molto superiore a quello che si può raggiungere con l'acciaio.

Inizialmente abbiamo testato la procedura di crescita partendo dai parametri sperimentali ottimizzati per l'acciaio, lasciando invariata anche la quantità di nanoparticelle di rame depositate (circa 4mg di Cu). In queste condizioni abbiamo ottenuto ottimi risultati con una crescita omogenea di un elevata quantità di nanofili. Infatti, la quantità di nanofili cresciuti per substrato è nel range tra 3mg e 6mg un valore notevolmente superiore a quello che abbiamo raggiunto con le deposizioni su acciaio (massimo 1.2mg).

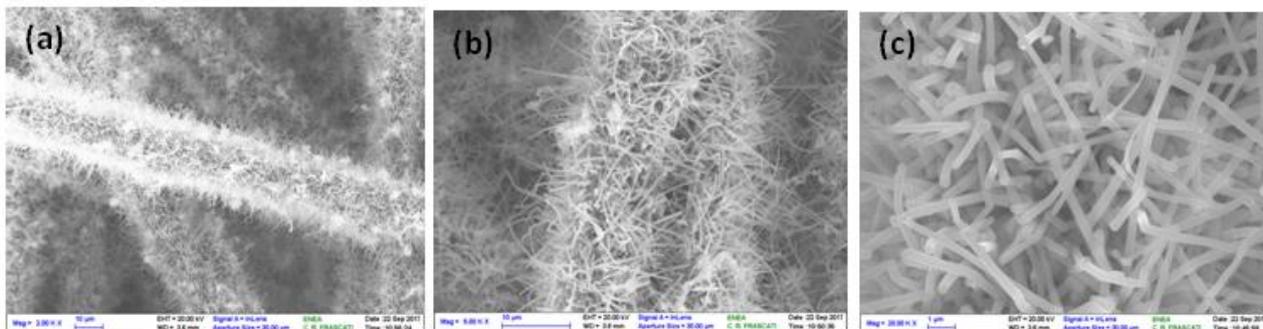


Figura 11. Immagini SEM di crescite avvenute su carbon paper a $T=620^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{SiH}_4}=6$ Torr e $F_{\text{SiH}_4}= 6\text{sccm}$. Le immagini a, b, c sono state acquisite a diversi ingrandimenti, 2KX, 5KX e 20KX rispettivamente.

In figura 11 riportiamo come esempio le immagini SEM di crescite avvenute su carbon paper nelle condizioni ottimali raggiunte per l'acciaio ($T=620^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{SiH}_4}=6$ Torr, $F_{\text{SiH}_4}= 6\text{scc}$, $t= 12$ minuti). I nanofili così ottenuti hanno un diametro intorno ai 300nm e una lunghezza variabile maggiore di 5µm. In queste condizioni abbiamo ottenuto circa $3.84\text{mg}/\text{cm}^2$ di nanofili circa 3 volte maggiore di quella ottenuta con l'acciaio. Quindi, appare evidente che l'utilizzo del carbon paper molto leggero, ma che soprattutto offre una quantità di materiale attivo a parità di superficie superiore a quello di altri materiali potrebbe rivelarsi promettente per l'applicazione delle batterie.

Successivamente abbiamo provato a far avvenire una crescita alla temperatura dell'eutettico (803°C).

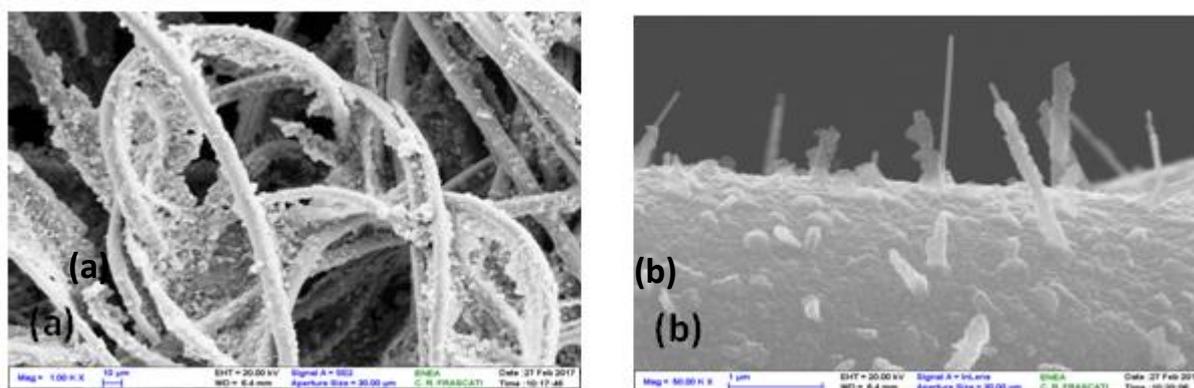


Figura 12. Immagini SEM di crescite avvenute su carbon paper a $T=803^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{SiH}_4}=6$ Torr e $F_{\text{SiH}_4}= 6\text{sccm}$. Le immagini a, b sono state acquisite a due diversi ingrandimenti, 1KX e 50KX rispettivamente.

Sebbene nel caso del carbon paper il problema di segregazione del substrato (presenti invece nell'acciaio) e l'eventuale formazione di siliciuri sia assente, la crescita a così elevate temperatura non avviene come dimostrato dalle immagini SEM di figura 12. Otteniamo lungo le fibre di carbonio uno strato di silicio a morfologia variabile.

3.2.3 Indagine morfologica mediante immagini TEM

I nanofili di Si cresciuti su CP e acciaio con Cu come catalizzatore sono stati osservati con microscopia TEM. Il microscopio utilizzato è un JEOL 2010 200KV con filamento di LaB6 ed equipaggiato con microanalisi Oxford Xmax80T situato in ENEA Casaccia presso SSPT-PROMAS-MATPRO. IN Fig.13a si può osservare un'immagine in campo chiaro di un nanofilo di Si catalizzato con Cu e cresciuto su acciaio. La morfologia indica un nanofilo di circa 280nm di diametro che possiede un "core" cristallino di circa 20nm. La figura di diffrazione associata a questo filo è mostrata in Fig.13b e indica che il filo ha una struttura nanocristallina (cerchi deboli) con deboli spot provenienti dal core ordinato.

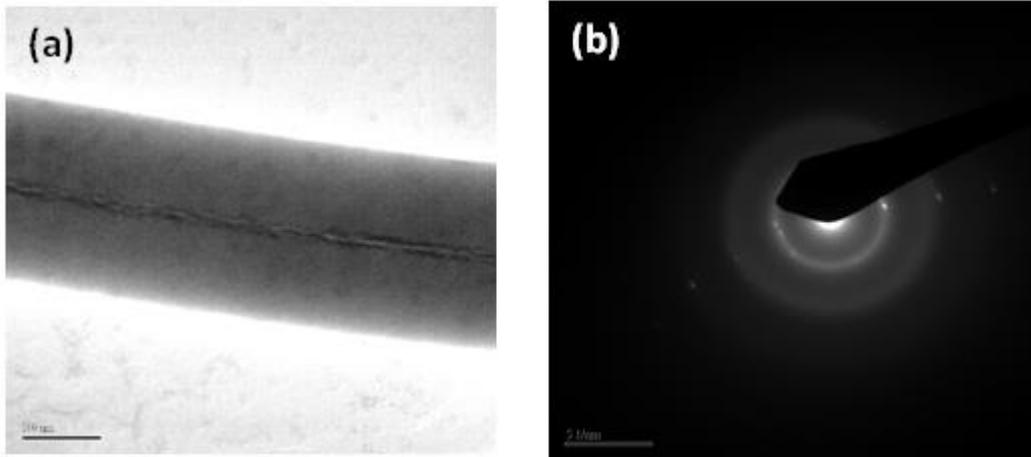


Figura 13. Analisi TEM su acciaio/Cu: a) immagine in campo chiaro (barra=100nm); b) figura di diffrazione.

L'analisi TEM di un filo ottenuto con Cu su CP è mostrata in Fig.14a e b. La Fig.14a mostra un'immagine in campo scuro di un nanofilo ottenuta dagli spot di diffrazione più intensi visibili sul primo cerchio di diffrazione in Fig. 14b. Analogamente al caso precedente, il nanofilo di circa 230nm è caratterizzato dalla presenza di un sottile core cristallino, responsabile degli spot in Fig.14b e per il resto da una fase amorfa-nanocristallina che ne caratterizza tutto il resto del diametro. Nell'ipotesi che la parte nanocristallina fosse dovuta a deposizione CVD sul nanofilo primario, è stato abbassato il tempo di crescita per cercare di diminuire il diametro dei fili. Tuttavia, la crescita con tempo ridotto non ha portato a riduzioni di diametro significative ed è quindi possibile che questo tipo di struttura sia dovuta al meccanismo di crescita VSS.

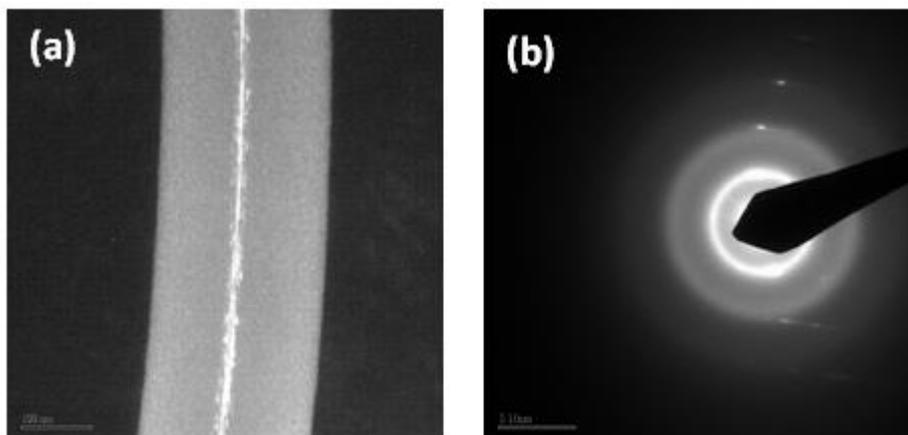


Figura 14. Analisi TEM su CP/Cu: a) immagine in campo scuro (barra=100nm); b) figura di diffrazione

4. Conclusioni

In questo rapporto sono stati descritti i risultati ottenuti per la crescita di nanofili di silicio su due differenti substrati, acciaio 304 e carbon paper funzionalizzati mediante nanoparticelle metalliche di Cu da sospensione colloidale.

Mentre nel caso dell'acciaio il sistema di deposizione ha previsto l'utilizzo del nebulizzatore commerciale adattato e modificato per i nostri scopi, l'utilizzo di un substrato costituito da fibre di carbonio ha reso necessaria, data l'elevata idrofobicità di questo materiale, l'esplorazione anche di altri metodi oltre la nebulizzazione. La procedura che prevede la nebulizzazione della sospensione si è rivelata in ogni caso la procedura di funzionalizzazione ottimale.

Le crescite sono avvenute nel forno CVD dedicato, che permette di utilizzare alte temperature e avere un elevato controllo sulla pressione e flusso del gas precursore silano utilizzato. Abbiamo ottimizzato i parametri di crescita, in particolare la pressione del gas e durata di sintesi nel caso del substrato di acciaio riuscendo ad ottenere una crescita uniforme. Abbiamo ottenuto una elevata quantità di nanofili, circa 1.2 mg/cm² quasi il doppio di quella che ottenevamo in passato ed in linea con risultati pubblicati in letteratura. Studi preliminari sulla crescita dei nanofili sono stati fatti sul carbon paper. In questo caso, abbiamo raggiunto risultati promettenti riuscendo a crescere nanofili della morfologia e diametro desiderati su tutto il volume del substrato non variando i parametri di crescita rispetto a quelli utilizzati con l'acciaio. Come ci aspettavamo, abbiamo ottenuto elevate quantità di nanofili nel range tra 3-5 mg/cm² circa tre volte quelli che si ottengono quando si utilizza l'acciaio o altri materiali analoghi. Riteniamo che questo sia un promettente risultato per continuare a investigare il meccanismo di crescita su questo nuovo substrato.

I dati ottenuti tramite analisi TEM dei campioni hanno fornito importanti informazioni sulla struttura dei nanofili che risulta essere costituita da una preponderante fase amorfa-nanocristallina.

Riferimenti bibliografici

1. C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, 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. F. Rondino, V. Orsetti, F. Fabbri, A. Rufoloni, A. Santoni, "Crescita CVD di nanofili di Si su acciaio funzionalizzato con oro e rame", Report/ Rds/PAR 2015.
6. 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
7. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964), 89-90.
8. M. W. Abd Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli, M. Asyadi Azam, "Formation of Cr₂₃C₆ during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012), 9465 – 9477.

9. C. L. Briant and A. M. Ritter, "The effect of cold work on the sensitization of 304 stainless steel", *Scripta Metallurgica*, 13 (1979), 177-181.
10. M. R. Zamfir, H. T. Nguyen, E. Moyen, Y. Hee Lee and D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review", *J. Mat. Chem. A*, 1, (2013) ,9566.