



Ricerca di Sistema elettrico

## Anodi a base di nanofili di silicio per batterie Li-ione su substrati alternativi: Carbon paper e Cu foam

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

ANODI A BASE DI NANOFILI DI SILICIO PER BATTERIE LI-IONE SU SUBSTRATI ALTERNATIVI: CARBON PAPER  
E CU FOAM

F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni (ENEA)  
M. Ottaviani (Università Sapienza - ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA  
Piano Annuale di Realizzazione 2017  
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 L'APPARATO SPERIMENTALE .....	5
2.1 IL REATTORE CVD E LA CRESCITA VLS.....	5
2.2 IL NEBULIZZATORE .....	6
2.3 IL SISTEMA XPS.....	7
3 CRESCITA SU CP .....	7
3.1 CARATTERIZZAZIONE DEI SUBSTRATI MEDIANTE XPS E SEM: CP1.....	8
3.2 CP2.....	9
3.3 CP3.....	10
3.4 SINTESI DI NANOFILI DI SI MEDIANTE CVD-VLS SU CARBON PAPER.....	11
4 CRESCITA SU CU .....	15
4.1 STUDIO MEDIANTE XPS E SEM DEL SUBSTRATO DI CU FOAM.....	15
5 CONCLUSIONI .....	16
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

## Sommario

Il corrente accordo di programma prevede una parte dedicata allo studio di nuovi materiali anodici nanostrutturati da utilizzare nelle batterie Li-ione. In questa annualità, sulla base dei risultati ottenuti negli anni precedenti, che hanno visto l'esplorazione della sintesi di anodi nanostrutturati mediante la tecnica di deposizione CVD utilizzando come substrati il silicio e l'acciaio e come catalizzatori Au e Cu, la ricerca è stata orientata verso materiali più leggeri e porosi per meglio ottimizzare le prestazioni in cella elettrochimica.

In questo rapporto sono presentati i risultati ottenuti nella sintesi Chemical Vapour Deposition (CVD) di nanofili di Si cresciuti su carbon paper e su rame nella forma di Cu "foam" (poroso). Il catalizzatore utilizzato è Cu in sospensione colloidale deposto mediante nebulizzazione.

I substrati di carbon paper e rame sono stati caratterizzati mediante spettroscopia XPS e microscopia Scanning Electron Microscopy (SEM).

Gli studi con X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) hanno permesso di stabilire la presenza di Polytetrafluoroethylene (PTFE) in alcuni campioni di carbon paper commerciali. Nel caso del Cu foam, l'XPS e il SEM hanno inoltre evidenziato la presenza di uno spesso strato di contaminante sulla superficie del rame poroso.

Gli anodi nanostrutturati ottenuti su carbon paper sono stati successivamente ciclati in cella elettrochimica con l'intento di studiare la relazione tra la morfologia delle nanostrutture e l'andamento della capacità di carica.

Nel caso dei substrati di rame, sono state sperimentate diverse possibilità di etching chimico al fine di eliminare il contaminante superficiale. L'analisi XPS e SEM ha permesso di stabilire che un etching con acido nitrico permette di ottenere una superficie metallica che potrebbe permettere la crescita di nanofili anche senza catalizzatore.

## 1 Introduzione

L'utilizzo di batterie Li-ione con anodo a base di silicio permette di ottenere una capacità teorica di circa 10 volte quella della grafite nelle batterie commerciali. Per contrastare il fenomeno della distruzione dell'elettrodo "bulk" a causa di ripetute variazioni di volume di circa il 300% nel corso dei cicli di scarica/carica, allo stato dell'arte la ricerca su anodi di Si è concentrata su morfologie nanostrutturate. Anodi a base di nanostrutture di Si nella forma di nanofili hanno il vantaggio di essere più resistenti alla ciclazione e possiedono un rapporto superficie/volume vantaggioso che permette di accumulare una carica maggiore.

Nel triennio precedente, l'attività di ricerca sui materiali anodici nanostrutturati innovativi ha permesso di sviluppare nuove conoscenze e tecnologie sulla sintesi di nanofili di silicio. Questi sono stati dapprima cresciuti su silicio e su acciaio con oro come precursore metallico. L'oro è stato depositato inizialmente mediante deposizione fisica da fase vapore (sublimazione) mediante la costruzione e lo sviluppo di un sistema di evaporazione in alto vuoto. Con l'intento di semplificare il processo di funzionalizzazione del substrato si è poi applicata con successo la tecnica di nebulizzazione di nanoparticelle metalliche in sospensione colloidale. Questo è stato permesso dallo sviluppo di un sistema di nebulizzazione delle particelle in sospensione che permette la deposizione su un substrato senza fenomeni di aggregazione critici. Successivamente, il sistema Au/acciaio è stato sostituito con il meno costoso Cu/acciaio con Cu nanofasico colloidale. Infine, nell'ottica di alleggerire l'elettrodo negativo e contemporaneamente di permettere un maggiore accumulo di materiale attivo è stato usato il carbon paper come substrato. È stato dimostrato che il Cu colloidale depositato via spray deposition nella struttura porosa micrometrica del carbon paper, permette la crescita di nanofili di silicio con un'altissima densità superficiale. I nanofili ottenuti mediante nebulizzazione di particelle colloidali sono stati sintetizzati per Chemical Vapour Deposition (CVD) con precursore gas silano in una fornace appositamente disegnata e sviluppata all'interno dell'accordo di progetto.

In questa annualità ci siamo concentrati sullo studio della crescita di nanofili di Si su tipi diversi di carbon paper (CP) che sono stati poi utilizzati come anodi in cella elettrochimica. I substrati di CP sono stati dapprima caratterizzati con X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in modo da determinarne l'esatta composizione e poi osservati tramite Scanning Electron Microscopy (SEM). Nell'ottica di un ulteriore alleggerimento dell'architettura della cella, abbiamo parallelamente iniziato lo studio della crescita di nanofili di Si (SiNW, Si nanowires) direttamente su substrati di rame. La crescita su Cu permetterebbe di ottenere il materiale anodico attivo direttamente sull'elettrodo conduttore. Studi preliminari sono stati effettuati su Cu foam, che, analogamente al CP possiede una struttura microporosa. Il Cu foam è stato caratterizzato mediante XPS e SEM con l'intento di individuare una procedura efficace di etching chimico per la preparazione della superficie.

## 2 L'apparato sperimentale

### 2.1 Il reattore CVD e la crescita VLS

La tecnica Chemical Vapor Deposition (CVD) è molto utilizzata nella crescita di materiali grazie alla sua semplicità, flessibilità e basso costo. Con la CVD la specie chimica che si vuole depositare su un substrato è contenuta in una molecola in fase gassosa. Nelle vicinanze del substrato, la molecola mediante l'apporto di energia (calore o altra fonte) viene scissa tipicamente in prodotti volatili che non aderiscono al substrato e in prodotti che contengono il materiale da depositare che si accumula sul substrato. Per la produzione dei nostri SiNWs viene utilizzato il gas precursore silano ( $\text{SiH}_4$ ). In questo caso, gli atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas silano, si depositano su un substrato funzionalizzato con un catalizzatore dando avvio alla crescita. Il meccanismo generalmente proposto per spiegare la formazione di nanostrutture filari è quello del VLS (Vapor Liquid Solid) [1,2] 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. Se la temperatura di sintesi è superiore o uguale al punto di eutettico si formano nanogocce di una lega Si-metallo. Il silicio proveniente dalla

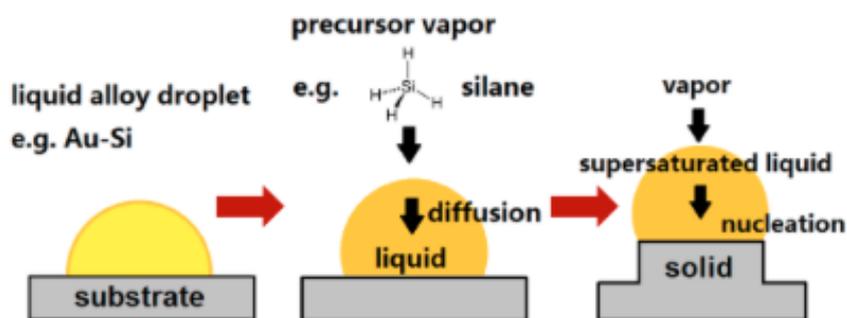


Fig. 1. Schema del meccanismo di crescita CVD-VLS

dissociazione del silano, tenderà a diffondere preferenzialmente nel liquido portandolo in supersaturazione e cristallizzerà quindi 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).

La Fig.2 mostra il reattore CVD costruito presso FSN-TECFIS-MNF. Il tubo di quarzo viene tenuto a una pressione e flusso prestabiliti tramite un sistema di immissione del gas e di un gruppo di pompaggio. Il substrato viene posizionato al centro del tubo che è circondato da una fornace in grado di assicurare una temperatura costante su una porzione sufficiente di tubo.

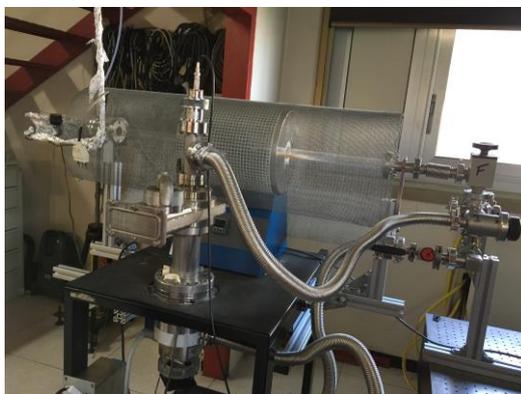
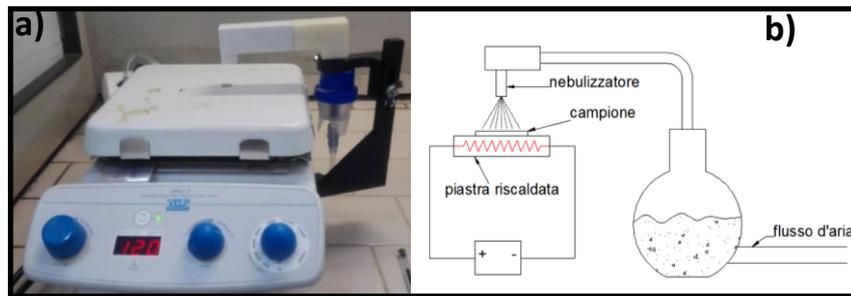


Fig. 2. Reattore CVD

## 2.2 Il nebulizzatore

Studi pregressi hanno dimostrato che un modo efficace per depositare nanoparticelle disperse in una sospensione colloidale si ottiene con la nebulizzazione. La nostra nebulizzazione (spray pyrolysis) è un processo aerosol che consente di limitare gli effetti di aggregazione e di ottenere una densità superficiale omogenea. Abbiamo costruito un nebulizzatore adattandolo da un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medico [3,4]. Il sistema è raffigurato in Fig. 3.

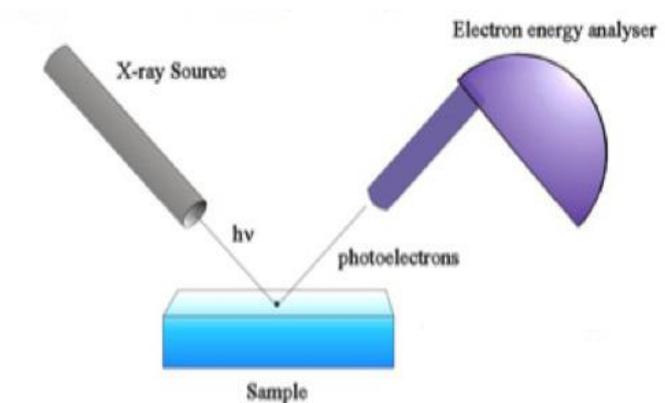


**Fig. 3. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo.**

La sospensione di nanoparticelle diluita con un liquido volatile e contenuta nell'ampolla viene spinta attraverso un ugello con aria compressa che produce l'atomizzazione del liquido in micro gocce. Il substrato è posto su una piastra riscaldata a una temperatura prestabilita di circa 150°C che permette l'evaporazione dei solventi e la solidificazione del soluto.

### 2.3 Il sistema XPS

Il laboratorio di nanostrutture e spettroscopia elettronica di FSN-TECFIS-MNF dispone di un sistema di spettroscopia elettronica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). In questa tecnica, che richiede un ambiente in ultra-alto vuoto (UHV), i fotoelettroni espulsi da una superficie per effetto fotoelettrico eccitato da fotoni di lunghezza d'onda di 1256eV(Mg K $\alpha$ ) o 1486eV (Al K $\alpha$ ) vengono selezionati in energia cinetica da un filtro elettrostatico chiamato analizzatore e contati per determinarne l'intensità da un rivelatore. In questo modo si ottiene uno spettro dell'intensità in funzione dell'energia cinetica. Da questo spettro si possono ottenere importanti informazioni quantitative sulla composizione e struttura elettronica del campione quali la determinazione degli elementi chimici costituenti, il loro legame chimico e la stechiometria. La Fig. 4 mostra una foto dell'apparato sperimentale e del principio di funzionamento.



**Fig. 4. Apparato sperimentale e schema del setup di misura XPS**

## 3 Crescita su CP

Con l'obiettivo di approfondire la caratterizzazione dei substrati di CP da usare per la crescita dei nanofili abbiamo studiato diversi tipi di CP con XPS e SEM. Abbiamo preso in considerazione 3 tipi diversi di CP che si differenziano per flessibilità e spessore. Il CP1 appare flessibile e compatto, il CP2 appare denso, più spesso di CP1 e grigio e il CP3 appare grigio, di spessore minore rispetto al CP2. CP2 e CP3 risultano meno flessibili di CP1 ( e quindi più fragili).

### 3.1 Caratterizzazione dei substrati mediante XPS e SEM: CP1

In Fig. 5 è mostrato lo spettro XPS di CP1. La curva in nero rappresenta uno spettro di "survey" che mostra oltre a C e F anche la presenza di O sulla superficie che può derivare principalmente dalla contaminazione causata dall'esposizione all'atmosfera del campione. Sia il C1s che il F1s presentano più picchi che indicano più specie contenenti C e F sulla superficie. Andando in dettaglio, la struttura di C1s a circa 285 eV, visibile nell'inserito in alto a sinistra, mostra la presenza di carbonio dovuto alle fibre del CP e da contaminazione superficiale. Il picco a 292 eV è ascrivibile a CF<sub>2</sub>, cioè all'impronta caratteristica del C1s in PTFE ed è confermato dall'analisi stechiometrica. La struttura a più ad alte energie di legame è presumibilmente legata alla presenza di CF<sub>3</sub> o altri aggregati C-F dovuti probabilmente alla decomposizione del PTFE [5,6]. In questo caso l'analisi stechiometrica indica una possibile miscela di CF<sub>3</sub>-CF<sub>4</sub> con preponderanza di CF<sub>4</sub>. L'analisi XPS mostra quindi la presenza di PTFE sulla superficie con un'importante frazione di prodotti dovuti al cracking del polimero PTFE.

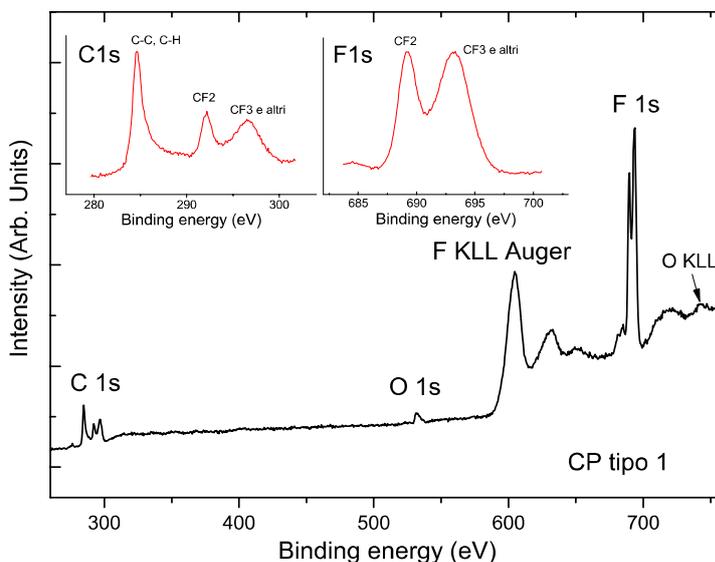
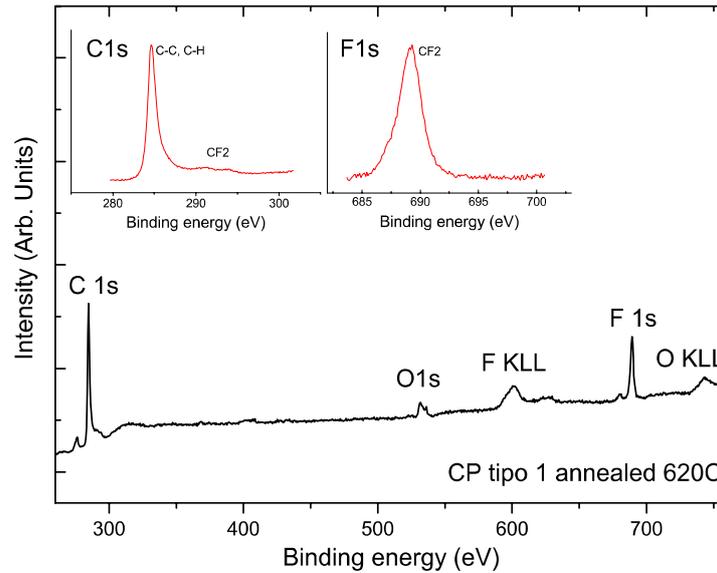


Fig. 5. Spettro XPS di CP1 con dettagli della riga del C1s e F1s

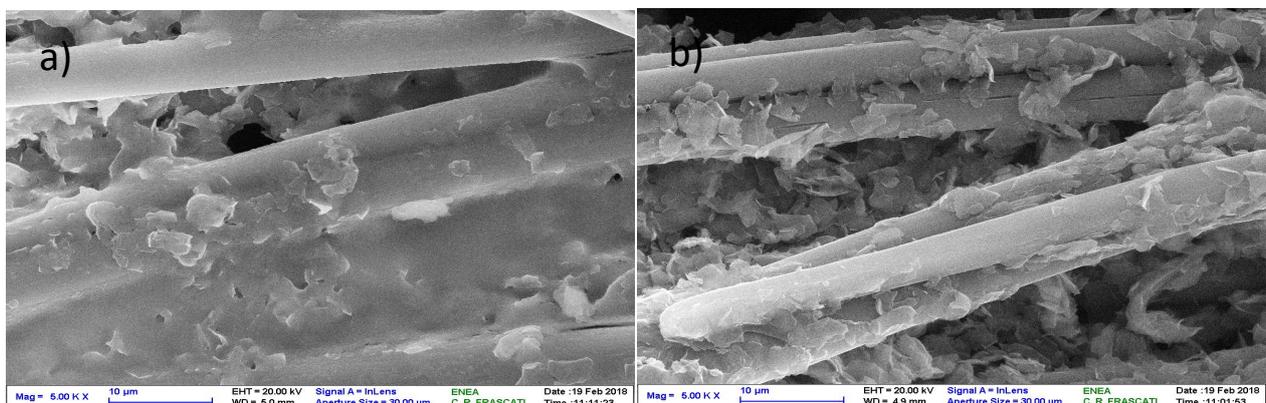
Lo stesso CP tipo tipo1 è stato sottoposto ad annealing per 3' a 620°C nel forno in vuoto. La Fig. 6 mostra gli spettri XPS ottenuti dopo



**Fig. 6. Spettro XPS di CP1 con dettagli della riga del C1s e F1s dopo annealing a 620°C.**

l'annealing. Il C1s ha perso intensità sulle strutture a più alta BE e mantenuto quella indicativa dei legami C-C, C-H. Inoltre l'intensità del C 1s risulta maggiore di quella del F1s. Analogamente al C1s, anche F1s ha perso la componente a più alta BE mantenendo quella ascrivibile ad un legame CF2 tipico di PTFE. L'analisi stechiometrica sulle quantità di C e F corrispondenti indica la presenza di CF2, che quindi è ancora presente seppure in quantità molto minore. Sono invece scomparsi i prodotti di cracking che vengono quindi desorbiti alla temperatura di annealing. CP tipo 1 è stato sottoposto anche ad annealing a 650°C per 15'. L'analisi XPS (non mostrata) è simile a quella di Fig. 6 e i rapporti d'intensità indicano che si ottiene un'ulteriore diminuzione di CF2 senza però raggiungere la completa estinzione.

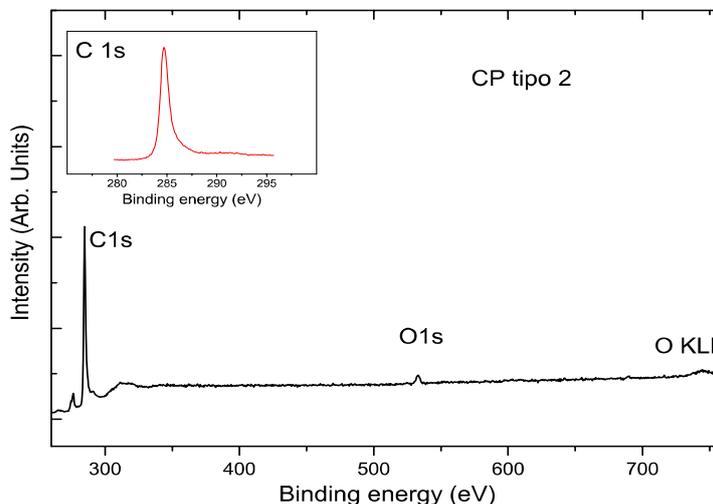
La Fig. 7 mostra i substrati CP tipo 1 osservati con SEM prima (Fig.7 a) e dopo l'annealing (Fig.7 b). Come si può osservare in Fig. 7 a, le fibre del CP appaiono ricoperte da un film che congiunge più fibre e da frammenti sparsi. Dopo l'annealing (Fig. 7 b) le fibre del CP sembrano più libere ma i frammenti sono ancora presenti. E' quindi ragionevole dedurre che il film e i frammenti sono costituiti dal PTFE e suoi prodotti derivati come descritto nell'analisi dei dati XPS.



**Fig. 7. Immagine SEM di CP1: a) come ricevuto; b) dopo annealing a 620°C**

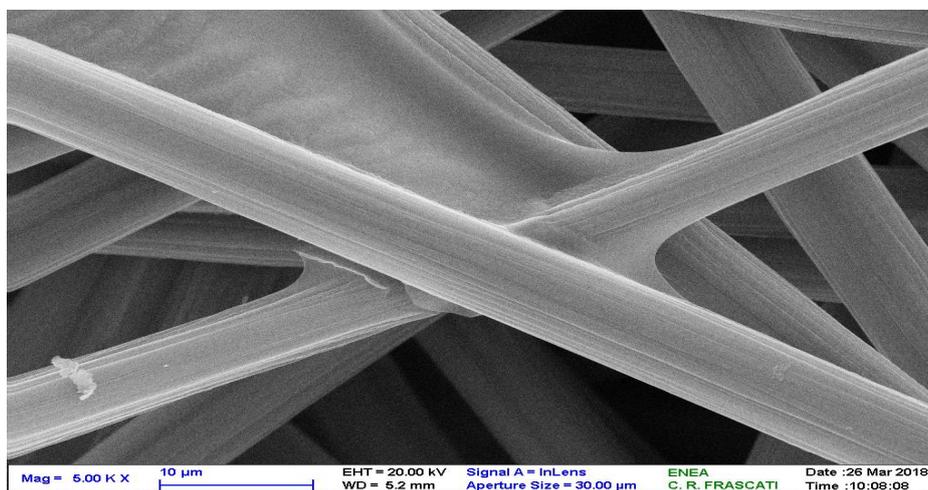
### 3.2 CP2

La Fig. 8 mostra lo spettro XPS di CP tipo 2, da cui si rileva soltanto la presenza di C e O. L'analisi del profilo di C1s ad alta risoluzione (inserto in alto in Fig. 8) conferma l'assenza di intensità a più alte BE indicativa di composti con F. Questi dati indicano quindi un CP a cui non è stato aggiunto PTFE o altra sostanza.



**Fig. 8. Spettro XPS di CP2 con dettaglio del picco del C1s**

La Fig. 9 mostra la morfologia di CP tipo 2 ottenuta con SEM. Contrariamente alle foto SEM di Fig. 7 riferite a CP tipo 1, non si osserva la presenza di frammenti che ricoprono le fibre di carbonio. Si può anche apprezzare la struttura superficiale delle fibre che appare zigrinata in linee parallele alla lunghezza.

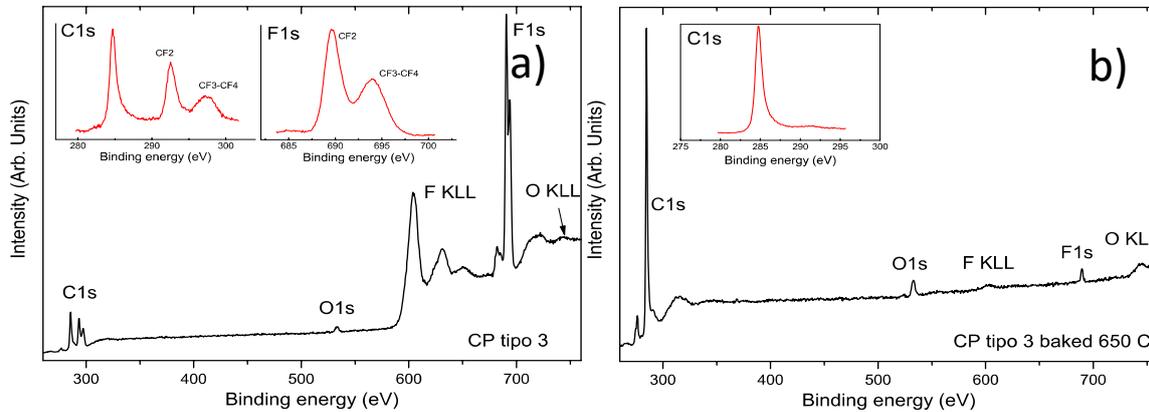


**Fig.9. Immagine SEM di CP2**

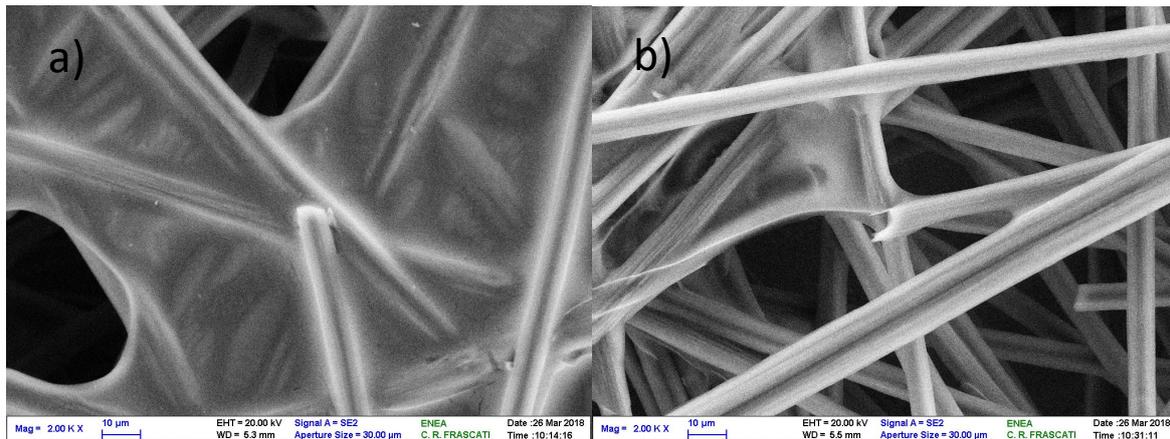
### 3.3 CP3

Lo spettro XPS di CP tipo 3 è mostrato in Fig. 10 a. Il complesso strutturato della forma di riga del C1s e del F1s indicano una situazione simile a quella osservata sul CP tipo 1. Questo substrato contiene quindi PTFE e relativi prodotti di decomposizione del polimero. CP3 è stato sottoposto ad annealing a 650°C per 15'. In questo caso l'annealing è stato in grado di far desorbire la maggior parte del polimero. Il grafico in Fig. 10 b mostra una bassa frazione di F residuo come si può meglio evincere dalla forma di riga ad alta risoluzione di C1s (inserto di Fig.10 b) in cui risulta solo una debole intensità spettrale riferibile alla componente CF2 intorno a 292eV BE. I risultati spettroscopici ben si accordano con la morfologia SEM di CP tipo 3. La Fig.11 a

mostra che il substrato appare ricoperto da un film che copre e unisce le fibre di carbonio. La Fig.11 b mostra la superficie del substrato dopo l'annealing a 650°C per 15'. Qui le fibre appaiono quasi completamente libere dal film. Questo substrato presenta una copertura di PTFE più uniforme e libera dai frammenti osservati in CP tipo1.



**Fig. 10. Spettri XPS di CP3: a) come ricevuto; b) dopo annealing a 650°C**



**Fig. 11. Immagine SEM di CP3: a) come ricevuto; b) dopo annealing a 650°C**

### 3.4 Sintesi di nanofili di Si mediante CVD-VLS su carbon paper

I substrati di CP sono stati funzionalizzati con nanoparticelle di Cu 40nm in sospensione colloidale e deposte sul CP mediante nebulizzazione. Sono stati sintetizzati su CP diversi campioni di nanofili con diverse morfologie ottenute variando la pressione, il tempo di crescita e il rapporto tra il flusso di SiH<sub>4</sub> e Ar. La temperatura di crescita è stata mantenuta costante. In Tab. 1 sono riassunti i valori utilizzati per i parametri.

Tab. 1

T (°C)	Time (')	P (Torr)	Ar Flow (SCCM*)	Si Flow (SCCM)
620	6-24	2-10	5-10	1-6

\* Standard Cubic Centimeter per Minute

Sulla base dei risultati descritti nei Par. 3.3.1-3 sulla caratterizzazione del CP, si è utilizzato il CP tipo 2 che non contiene PTFE. Nelle successive figure sono mostrate alcune morfologie di nanofili ottenute mediante microscopia SEM. Le foto SEM sono una coppia per ciascun campione a ingrandimenti 20K X e 5K X. Come si può osservare nelle figure seguenti la copertura di nanofili avviene anche in fibre profonde, sfruttando quindi la struttura tridimensionale dei substrati. In Fig. 12 a e b si vede la superficie del campione CP26 che presenta una copertura fitta di nanofili di circa 300nm di diametro e lunghi oltre 10µm. Il CP26 è l'unico campione di questa serie in cui è stato utilizzato il CP tipo 1 con PTFE.

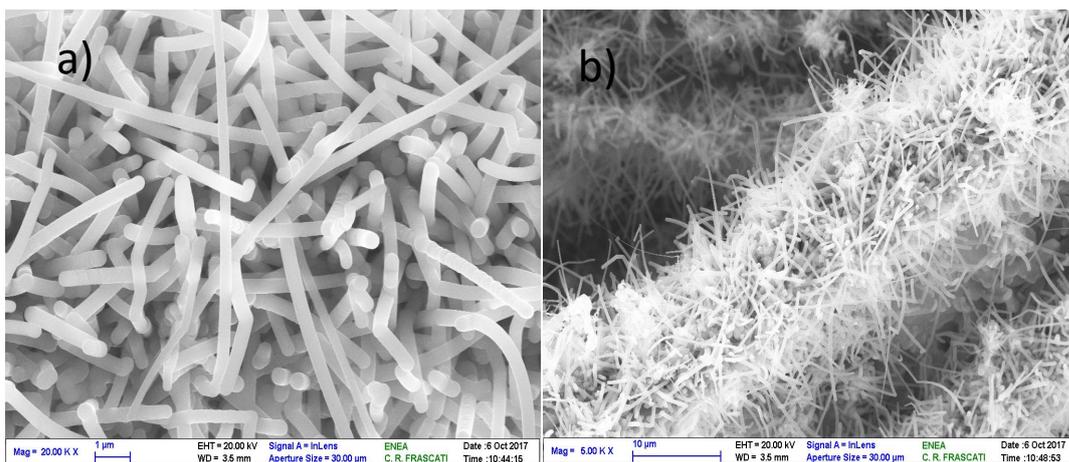


Fig. 12 a and b: foto SEM del campione CP26.

La Fig. 13 a e b mostra il campione CP41. La morfologia dei nanofili in questo caso risulta più irregolare con nanofili conici, contorti, alcuni molto sottili e con diametro massimo di circa 250nm. La copertura è densa e la lunghezza è nella media inferiore ai 10µm. In Fig. 14 a e b è mostrata la morfologia ottenuta con il

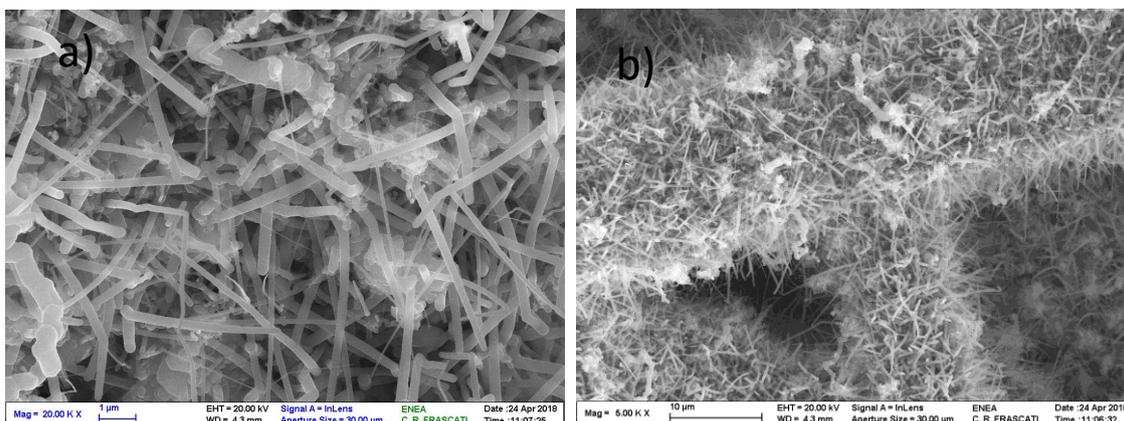
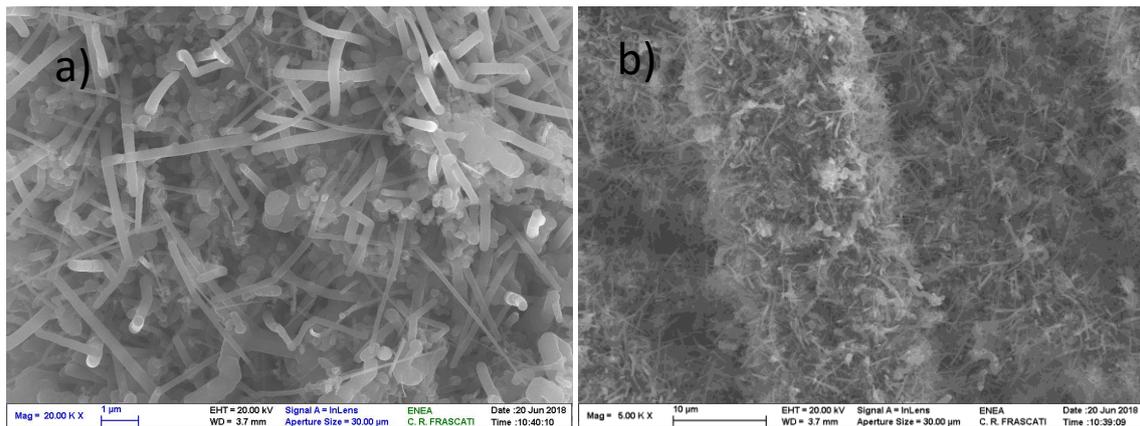


Fig. 13 a and b: foto SEM del campione CP41.

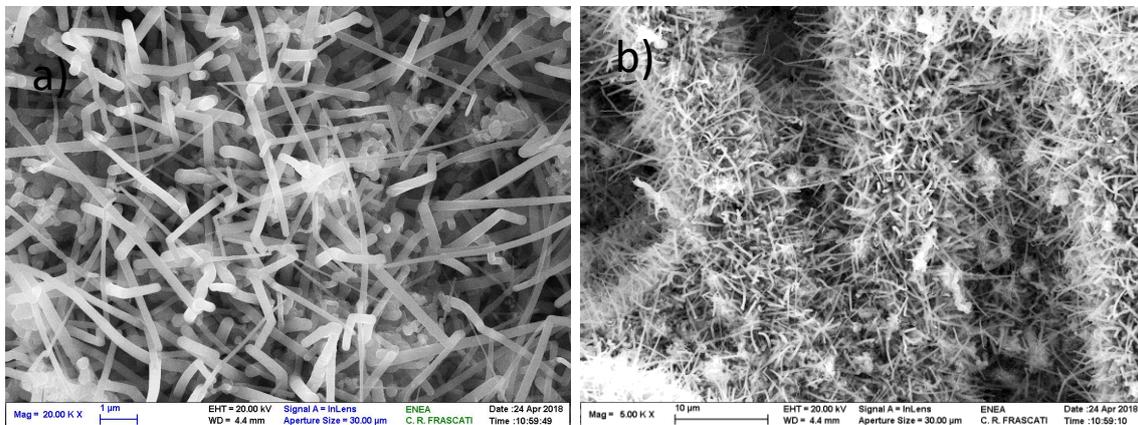
campione CP47. Questo campione presenta una morfologia simile al CP41 ma con nanofili leggermente più radi e di minore lunghezza. La Fig. 15 a e b mostra le foto SEM di CP39. Anche in questo caso abbiamo una



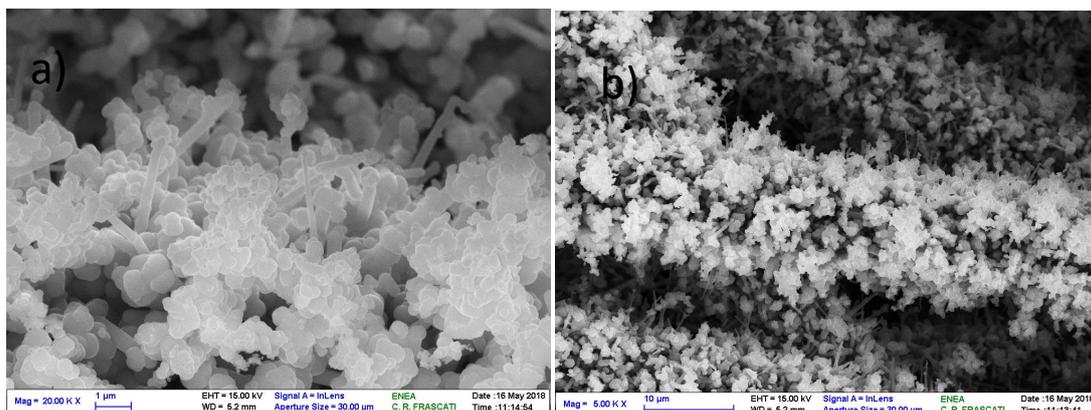
**Fig. 14 a and b: foto SEM del campione CP47.**

distribuzione nei diametri dei nanofili con diametro massimo di circa 250nm. Anche questi risultano in parte conici ed irregolari, densi con lunghezza media dell'ordine dei 10 $\mu$ m. Nel caso del campione CP45, le

foto SEM in Fig. 16 a e b mostrano un deciso cambiamento della morfologia superficiale. I nanofili sono radi ed immersi in una struttura di silicio nanoaggregato che ricorda una formazione corallina. La Fig. 17 a e b che riporta la morfologia di superficie del CP46 mostra che questo campione risulta molto simile a CP47.



**Fig. 15 a and b: foto SEM del campione CP39.**



**Fig. 16 a and b: foto SEM del campione CP45.**

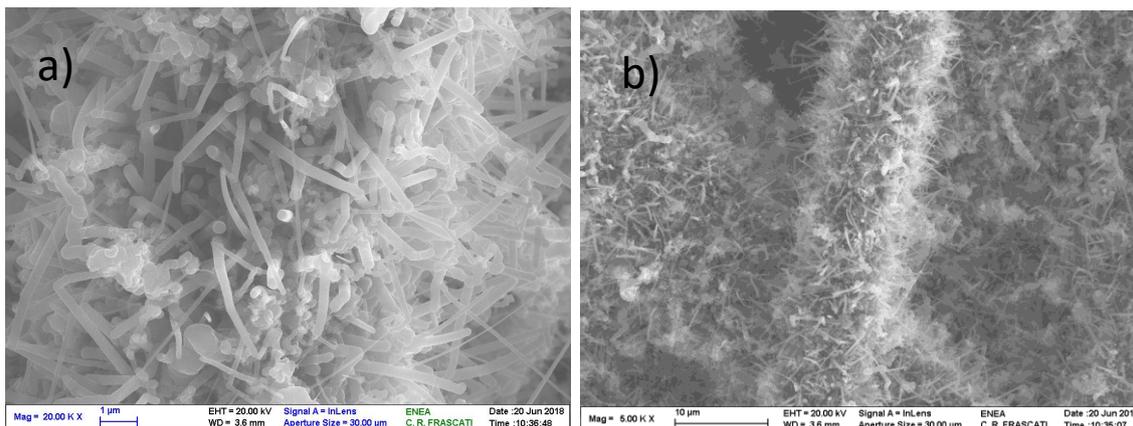


Fig. 17 a and b: foto SEM del campione CP46.

Questa similitudine è attesa in quanto CP46 e CP47 sono stati cresciuti contemporaneamente nel reattore CVD. In Fig. 18 a e b si può osservare l’analisi SEM di CP48. Questo campione presenta fili di diametri diversi e di forme irregolari e mostra una morfologia dei nanofili, densità e lunghezza confrontabili con CP47, CP41 e CP46.

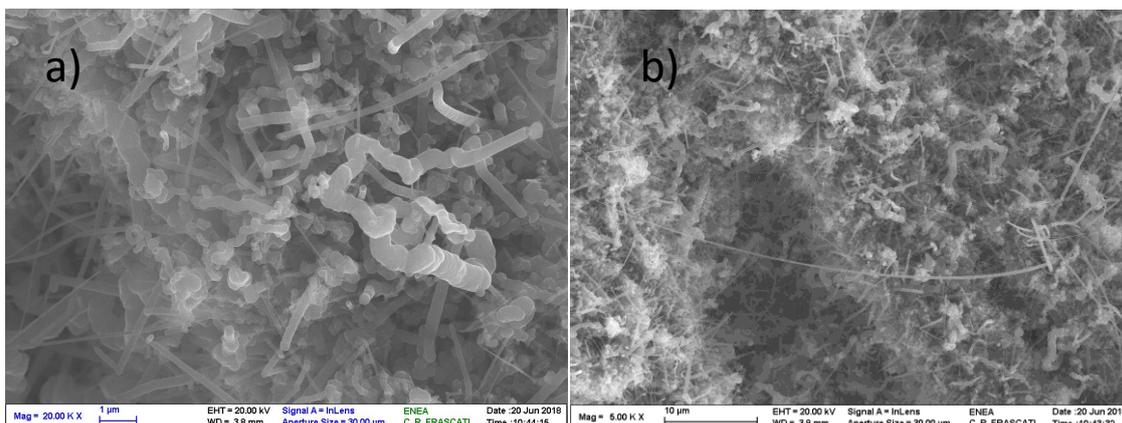
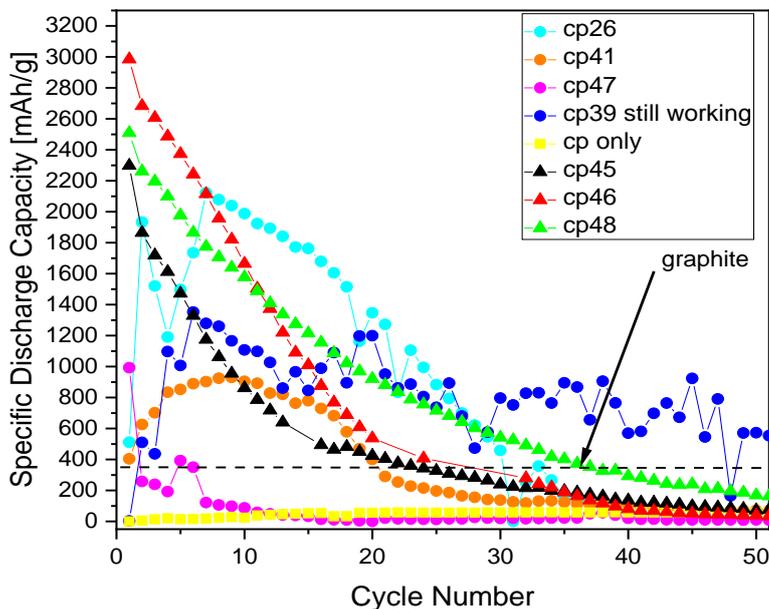


Fig. 18 a and b: foto SEM del campione CP48.

Tutti i campioni mostrati nelle figure precedenti sono stati utilizzati come anodi in celle litio-ione e sottoposti a cicli di carica e scarica. Il separatore utilizzato è il Celgard e l’elettrolita è LP30 (EthyleneCarbonate(EC)/Di-EthyleneCarbonate (DEC) 1:1 LiPF<sub>6</sub> 1M ) tranne nel caso del campione CP39 dove a LP30 è stato aggiunto Fluoro Ethylene Carbonate (FEC) 10% w/w (LP30+FEC). La Fig. 19 mostra la capacità di scarica in funzione del numero dei cicli. Come si può vedere dal grafico, alcuni campioni presentano capacità specifiche iniziali elevate, come ci si aspetta da anodi di Si che però diminuiscono rapidamente in poche decine di cicli. Dopo 30 cicli le capacità specifiche risultano quasi tutte inferiori a 400mAh/g tranne che per il CP39 che ha l’elettrolita addizionato con FEC e il campione CP48 che mostra un decadimento meno rapido. E’ interessante osservare che sebbene CP41, CP46, CP47 e CP48 presentino una morfologia simile, i loro comportamenti in cella risultino molto differenti. CP41 e CP47 presentano capacità specifiche molto basse sin dai primi cicli e decadono più in fretta diversamente da CP46 e CP48. CP45 con la sua morfologia “corallina” supera CP41 e CP47 nei primi 30 cicli.



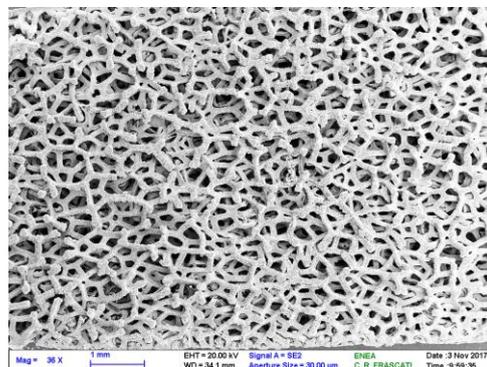
**Fig. 19.** Andamento della capacità di scarica in funzione dei primi 50 cicli per i campioni illustrati nel testo.

CP26 malgrado un inizio irregolare (forse dovuto al PTFE?) mantiene la più alta capacità specifica fino a 20 cicli. Infine CP39 con l'elettrolita addizionato con FEC mantiene una capacità elevata oltre i 30 cicli. Questi dati indicano che sono necessari ulteriori studi approfonditi per capire quali sono le proprietà cruciali nella morfologia dei nanofili che vanno ad influenzare la prestazione in cella elettrolitica.

## 4 Crescita su Cu

### 4.1 Studio mediante XPS e SEM del substrato di Cu foam

La Fig. 20 mostra una foto SEM di un campione di Cu "schiuma solida" (Cu foam) come ottenuto dal fornitore. Similmente al CP, il Cu foam presenta una struttura porosa che rende il rapporto

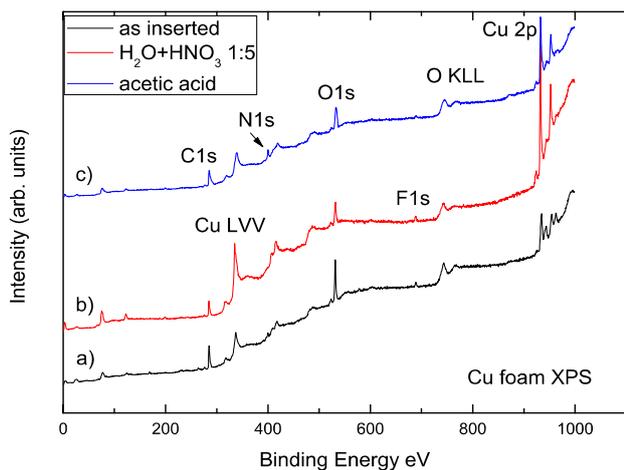


**Fig. 20.** Immagine SEM di Cu foam. La scala è 1 mm.

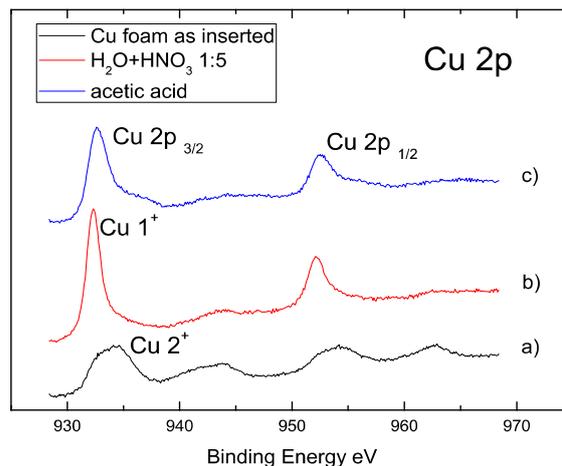
superficie/volume molto elevato. Poiché la crescita di nanostrutture con e senza precursore metallico sulla superficie originaria è risultata impossibile, crediamo che la presenza di contaminazione superficiale possa

essere la causa della mancata sintesi. Abbiamo quindi caratterizzato il Cu foam con XPS in modo di acquisire informazioni sulle proprietà della superficie sia originaria sia dopo trattamenti di etching chimici. La Fig. 21 mostra lo spettro XPS quantitativo delle superfici analizzate mentre la Fig. 22 mostra l'analisi della forma di riga del Cu2p che permette di determinare lo stato di ossidazione del Cu.

Il substrato originario (Fig. 21 a), così come ottenuto dal fornitore presenta una forte contaminazione di carbonio e ossigeno con tracce di F e N. L'analisi della forma di riga del Cu2p (Fig.22 a) mostra la presenza di Cu nello stato di ossidazione 2+ tipico di CuO, del carbonato CuCO<sub>3</sub> e del di-idrossido Cu(OH)<sub>2</sub>. Con lo scopo



**Fig. 21. Spettri XPS di Cu foam con diversi trattamenti. a) come ricevuto; b) HNO<sub>3</sub>; c) acido acetico.**



**Fig. 22. Dettaglio della regione di Cu 2p con diversi trattamenti. a) come ricevuto; b) HNO<sub>3</sub>; c) acido acetico.**

di rimuovere questa contaminazione, abbiamo sottoposto il Cu foam ad un etching chimico con H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub> 1:5 per 15' con risciacquo in etanolo. Lo spettro XPS dopo questo trattamento (Fig. 21 b) mostra una notevole diminuzione delle intensità del C e dell' O e la rispettiva riga del Cu2p (Fig. 22 b) mostra il Cu in uno stato di ossidazione 1+ con tendenza al Cu metallico [7,8]. Con l'intento di identificare una procedura di etching efficace, il Cu foam è stato sottoposto ad etching chimico in acido acetico a 40°C per 30'. L' XPS in questo caso mostra una situazione intermedia alle prime due (Fig. 21 c e 22 c): la contaminazione di C e O è minore del campione non trattato ma maggiore di quella ottenuta con HNO<sub>3</sub>.

Si rileva ancora la presenza di F e di N, quest'ultimo più intenso. La forma di riga di Cu2p (Fig. 22 c) mostra uno spostamento del picco principale verso maggiore BE. I risultati ottenuti tramite XPS indicano quindi che l'erosione della superficie è più efficace con la procedura di attacco chimico mediante l'uso di HNO<sub>3</sub>.

## 5 Conclusioni

In questa annualità sono stati sintetizzati anodi nanostrutturati per batterie Li-ione mediante crescita CVD su substrati di carbon paper. I substrati sono stati investigati con spettroscopia XPS e microscopia SEM. L'XPS ha rivelato la presenza di PTFE in alcuni campioni di carbon paper che può persistere anche dopo annealing fino a 650 °C. La crescita di nanostrutture filari su carbon paper è stata effettuata mediante nebulizzazione di Cu nanometrico da soluzione colloidale. Gli anodi di Si nanostrutturato caratterizzati mediante SEM, sono stati successivamente studiati in cella elettrochimica. I primi risultati sembrano indicare che le proprietà elettrochimiche non siano direttamente riconducibili alla morfologia delle nanostrutture. Nel caso del rame poroso, l'analisi XPS ha mostrato la presenza di uno strato di contaminante sulla superficie di Cu foam. Per la rimozione di questo contaminante, la spettroscopia XPS ha stabilito che la soluzione più efficace è l'applicazione di un attacco chimico a base di HNO<sub>3</sub>.

## 6 Riferimenti bibliografici

1. 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
2. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964), 89-90.
3. F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni, "Preparazione e caratterizzazione morfologica di anodi di silicio nanostrutturati per batterie litio-ione", Report RdS/2013/239 (2014)
4. F. Rondino, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni, "Crescita CVD di nanofili di Si su acciaio funzionalizzato con oro e rame", Report RdS/2015
5. D.G. Castner, K.B. Lewis Jr, D.A. Fischer, B.D. Ratner, J.L. Gland, "Determination of surface structure and orientation of polymerized tetrafluoroethylene films by near-edge x-ray absorption fine structure, x-ray photoelectron ...", *Langmuir* 9 (1993), 537-542.
6. A. Vesel, M. Mozetic, A. Zalar, "XPS characterization of PTFE after treatment with RF oxygen and nitrogen plasma", *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 661–663.
7. M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn", *Appl Surf Sci.* 257 (2010) 887–898.
8. D. Tahir, S. Tougaard, "Electronic and optical properties of Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>O studied by electron spectroscopy", *J. Phys.: Condens. Matter.* 24 (2012) 175002–9.