



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

## Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili di silicio

F. Rondino, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Della Seta, V. Orsetti, P. Reale, A. Santoni

Report RdS/PTR(2019)/094

OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI NANOFILI DI SILICIO

F. Rondino<sup>1</sup>, M. Ottaviani<sup>2,3</sup>, A. Rufoloni<sup>4</sup>, L. Della Seta<sup>2</sup>, V. Orsetti<sup>1</sup>, P. Reale<sup>1</sup>, A. Santoni<sup>1</sup>

1. FSN-TECFIS-MNF, ENEA, C. R. Frascati
- 2 DTE-PCU-SPCT, ENEA, C.R. Casaccia
3. Dipartimento SBAI, "La Sapienza" Università di Roma,
4. FSN-COND, ENEA, C. R. Frascati

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"

Work package: "WP1 - Accumulo elettrochimico"

Linea di attività: LA4 - Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione 1

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SINTESI DI NANOFILI DI SI MEDIANTE CVD. ....	6
2.1 FUNZIONALIZZAZIONE DEL SUBSTRATO CON IL METALLO CATALIZZATORE.....	6
3 OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI CRESCITA DEI NANOFILI.....	7
3.1 APPARATO SPERIMENTALE PER LA CRESCITA.....	7
3.2 OTTIMIZZAZIONE DEI PARAMETRI DI CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI NANOFILI. ....	8
3.3 STUDIO MORFOLOGICO MEDIANTE TEM.....	11
3.4 CARATTERIZZAZIONE DEI NANOFILI MEDIANTE XPS.....	12
4 CONCLUSIONI.....	14
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	14

## Sommario

Nell'ambito dello studio di nuovi materiali anodici per migliorare le performance delle batterie Li-ione, abbiamo cresciuto nanofili di silicio su substrato di carbon paper mediante Chemical Vapour Deposition (CVD) utilizzando come metallo catalizzatore nanoparticelle di rame. La nostra attività di ricerca in questa annualità è stata focalizzata principalmente al miglioramento delle condizioni sperimentali di sintesi in modo da ottimizzare la morfologia dei nanofili in modo da renderli più adatti al loro uso come materiale attivo nelle batterie.

In particolare, vengono mostrati i risultati ottenuti sulla morfologia e struttura dei nanofili variando parametri di flusso, pressione del gas precursore e durata della crescita. I campioni ottenuti sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (Scanning Electron Microscopy - SEM), microscopia elettronica a trasmissione (Transmission Electron Microscopy - TEM) e spettroscopia di emissione fotoelettronica ai raggi X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) ottenendo importanti informazioni morfologiche sulla dimensione dei nanofili e sulla loro struttura.

Gli anodi nanostrutturati 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.

Inoltre, vengono mostrati preliminari risultati di crescita di nanofili mediante CVD su substrati a base di graphene foam. L'analisi SEM ha mostrato la possibilità di crescere nanofili di silicio utilizzando la stessa procedura utilizzata per il carbon paper.

## 1 Introduzione

La modesta capacità delle attuali batterie al litio-ione costituite dalla grafite all'anodo e di materiale a base di ossidi di metalli di transizione o fosfati di Li al catodo, le rende oggetto di studi sistematici da parte della comunità scientifica internazionale nell'intento di aumentarne la capacità [1-2].

Attualmente, parte dell'attenzione è rivolta allo sviluppo di nuovi materiali e processi che permettano un incremento sostanziale dell'energia gravimetrica e volumetrica pari ad almeno un ordine di grandezza. Tra tutti i materiali, sicuramente il silicio è considerato uno dei più promettenti, perchè data la sua elevata capacità teorica di circa 10 volte quella della grafite ( $4.200 \text{ mAhg}^{-1}$  contro  $370 \text{ mAhg}^{-1}$  della grafite usata nelle batterie commerciali), potrebbe portare ad un incremento della densità di energia [3].

Il silicio bulk ha rilevato grandi limiti dovuti essenzialmente alla polverizzazione dell'elettrodo durante i cicli di carica e scarica; l'elevato aumento di circa il 320% del volume dell'elettrodo, conseguente all'inserimento degli ioni litio, provoca la disgregazione del silicio e la rapida perdita di capacità.

Le nanostrutture di silicio hanno sicuramente migliorato le performance delle celle comparate al silicio bulk, anche se il controllo e la stabilizzazione della formazione dell'interfase elettrolitica solida (solid electrolyte interphase - SEI) durante la ciclazione, la cui distruzione è causa della rapida caduta di capacità, richiede ulteriori ricerche [4].

In questo contesto, la crescita di nanostrutture con morfologia filare sembrerebbe essere una promettente strategia perchè queste sono in grado di sopportare meglio le variazioni di volume e permettono, quindi, un più facile rilassamento delle sollecitazioni indotte dall'inserzione dello ione litio. Sebbene queste incoraggianti premesse, ancora oggi le celle che utilizzano come elettrodo nanofili di silicio non raggiungono livelli ottimali e soddisfacenti livelli di prestazioni.

La nostra attività di ricerca è stata finalizzata a crescere nanofili di silicio su substrati di carta di carbone (carbon paper - CP) mediante tecnica di deposizione chimica da fase vapore (Chemical Vapour Deposition CVD) che, tra tutte le tecniche, offre una maggiore versatilità, affidabilità, ed è in grado di avere un miglior controllo sulla crescita. Questa tecnica prevede che atomi di silicio, formati per pirolisi dal gas precursore (nel nostro caso silano) si depositino sul substrato dando avvio alla crescita della struttura filare attraverso l'utilizzo di un metallo catalizzatore precedentemente depositato.

In particolare, in questa annualità, ci siamo focalizzati sulle condizioni di crescita in modo da ottimizzare la morfologia dei nanofili per il loro utilizzo come anodi nelle batterie Li-ione.

Per questo scopo, la crescita mediante CVD è stata messa a punto variando in maniera opportuna tutti i parametri di crescita, quali flusso e pressione del gas silano e durata della crescita. Verrà mostrato come questi parametri influenzino la morfologia dell'elettrodo a base di silicio attraverso studi di microscopia elettronica a scansione (SEM) eseguite presso il laboratorio FSN-COND nel centro ENEA Frascati e il laboratorio DTE-PCU-SPCT nel centro ENEA Casaccia ed un'analisi più accurata della struttura dei nanofili mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM). Queste ultime analisi sono state eseguite nell'ambito di una collaborazione con il Bernal Institute presso l'Università di Limerick in Irlanda.

Tutti i campioni così preparati sono stati testati successivamente come elettrodi in celle elettrochimiche presso il laboratorio DTE-PCU-SPCT nel centro ENEA Casaccia .

Inoltre abbiamo provato a crescere i nanofili di silicio su un substrato basato su una schiuma di grafene (graphene foam) sintetizzato presso il CNR-IMM Sezione di Bologna. Questo materiale ha un grande interesse tecnologico ed inoltre risulta essere più leggero del carbon paper. In questa annualità, abbiamo ottenuto dei risultati preliminari sulle crescite utilizzando la stessa procedura messa a punto per il carbon paper. Per il futuro si prevede di ottimizzare la crescita dei nanofili e testarne le proprietà elettrochimiche.

## 2 Sintesi di nanofili di Si mediante CVD.

La chemical vapour deposition (CVD) è il metodo più comunemente utilizzato per ottenere nanofili di silicio con morfologia controllata. Questa tecnica verrà brevemente descritta di seguito al fine di comprenderne le caratteristiche fondamentali.

La possibilità di ottenere una nanostruttura filare con lunghezze anche di decine di micron richiede l'utilizzo di un metallo catalizzatore che deve essere depositato opportunamente sul substrato prima che questo venga a contatto con il gas precursore, nel nostro caso silicio.

Generalmente vengono utilizzati metalli come l'oro che, attraverso il meccanismo della crescita vapore-liquido-solido (vapour liquid solid - VLS), agiscono per formare nanofili [5-8]. In pratica, nel caso dell'oro, per esempio, ponendo il substrato ad una temperatura di circa 360°C si formano gocce di una lega eutettica Si/Au. Nella tecnica CVD esponendo poi il substrato ad un gas precursore, avviene una dissociazione della molecola per pirolisi con formazione di atomi di silicio che tendono a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita di un film. Infatti 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" (vedere Fig.1).

Da alcuni anni noi utilizziamo il rame che forma con il gas precursore una o più fasi di siliciuri con vari punti di eutettico a temperature generalmente maggiori degli 800°C. Il diagramma di fase (PD in Fig.2) appare relativamente complesso e, piuttosto che con un meccanismo VLS, si ritiene che la crescita avvenga principalmente mediante un meccanismo denominato vapour solid solid (VSS) [9].

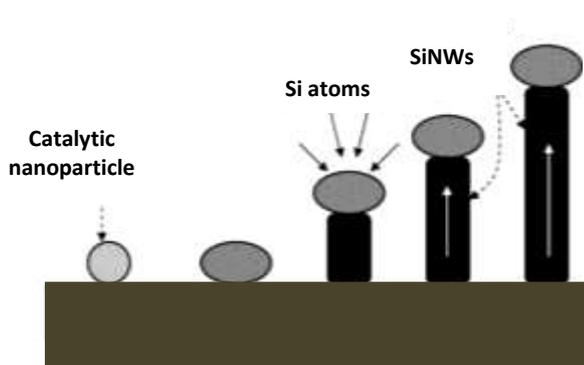


Figura 1. Schema del meccanismo VLS.

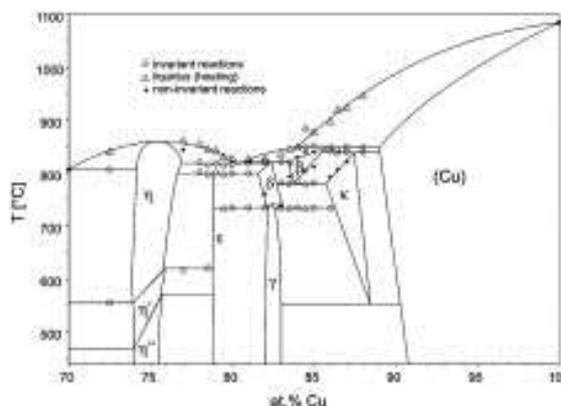


Figura 2. Diagramma di fase del Cu/Si.

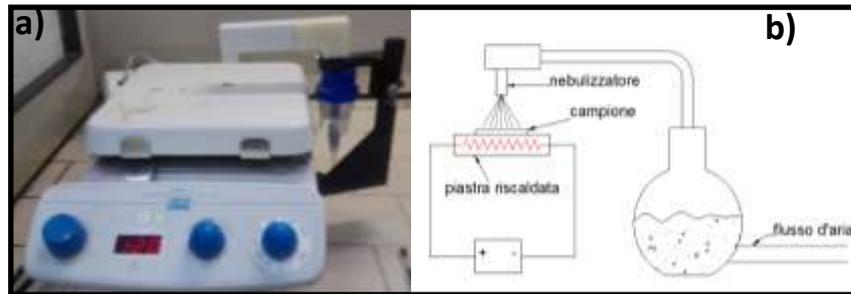
### 2.1 Funzionalizzazione del substrato con il metallo catalizzatore.

Come è stato già descritto nelle precedenti annualità, il processo di funzionalizzazione del substrato è considerato uno step fondamentale per l'ottimizzazione della crescita dei nanofili.

Nel nostro caso, diversamente da altri gruppi di ricerca, la funzionalizzazione con il rame viene fatta esclusivamente mediante soluzione colloidale. La sospensione è stata acquistata dalla PlasmaChem che fornisce una pasta di nanoparticelle di rame da 40nm di diametro disperse in etanolo al 60% in peso. Per ottenere una sospensione stabile, abbiamo miscelato la "pasta" di Cu commerciale con l'etanolo. Senza l'aggiunta di nessun stabilizzante, abbiamo trattato la sospensione con una sonda ad ultrasuoni ad alta potenza (BRANSON 450). Dopo circa 30 minuti sotto l'azione della punta i grossi agglomerati di rame da circa 1 micron di diametro vengono disaggregati ed otteniamo una sospensione stabile con aggregati metallici da 180nm a 300nm di diametro. Le misure per determinare la dimensione degli aggregati sono state eseguite mediante Dynamic Light Scattering (DLS) presso il Laboratorio di Spettroscopia Laser Ultraveloce, FSN-TECFIS, Centro di Ricerche ENEA Casaccia.

Per depositare le nanoparticelle disperse è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medico adattato per i nostri scopi (ClennyA), mostrato in figura 3. In questo procedimento di deposizione, la dispersione colloidale inserita nell'apposita ampolla viene polverizzata

dall'azione di un getto d'aria e depositata sul substrato di acciaio in forma di microgocce. Il loro diametro



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

dipende dalle caratteristiche dell'ampolla e degli ugelli, dalla pressione dell'aria e dall'entità del flusso. Il sistema consiste di un'ampolla contenente la soluzione in quantità minima di 3 ml, di un tubicino per il flusso dell'aria, un ugello con apertura variabile. Il substrato di acciaio viene posto su una piastra riscaldante ad una distanza di circa 3cm dall'uscita dello spray. Durante l'operazione di deposizione la temperatura viene mantenuta costante a circa 120°C. Per ottenere una deposizione di sospensione il più possibile uniforme su tutta la superficie del substrato è stato necessario realizzare mediante stampante 3D un apposito ugello a singola apertura con diametro di circa 0.8cm.

L'analisi mediante SEM ha evidenziato la presenza di nanoparticelle di rame da circa 40nm e loro agglomerati da 300nm di diametro: Si notano inoltre alcuni agglomerati di rame di grandi dimensioni (1-2micron) che provengono dalla dispersione iniziale.

### 3 Ottimizzazione dei parametri di crescita dei nanofili.

Come già in parte discusso nell'introduzione del capitolo 2, i nanofili sono cresciuti mediante deposizione chimica da fase vapore (CVD). Il gas precursore, immesso nella camera di crescita tramite un sistema di controllo di flusso, in vicinanza del substrato mantenuto in temperatura, si dissocia per pirolisi producendo atomi di silicio che tendono a depositarsi sulla superficie del substrato, lì dove è stato depositato il catalizzatore, dando avvio alla crescita di un nanofilo.

L'ottimizzazione dei parametri di crescita quali pressione e flusso del gas silano, temperatura del substrato e pressione del gas e durata della crescita rappresentano un passo cruciale per ottenere nanofili della morfologia desiderata.

In questo capitolo, verrà descritto in dettaglio la struttura di nanofili ottenuti variando opportunamente i parametri di crescita in modo da ottenere nanofili con caratteristiche morfologiche diverse.

Tutti i campioni che verranno descritti sono stati caratterizzati mediante immagini SEM acquisite presso FSN-COND (ENEA Frascati) e DTE-PCU-SPCT (ENEA Casaccia). È stato possibile anche determinare il peso dei soli nanofili. Questo è un parametro cruciale per determinare la capacità specifica ( $\text{mAhg}^{-1}$ ) dell'anodo. Per questo scopo, è stata utilizzata una microbilancia con una risoluzione di 0.01mg, mentre l'incertezza sul peso è stata determinata essere di circa 50  $\mu\text{g}$ .

#### 3.1 Apparato sperimentale per la crescita

Come già descritto nelle precedenti annualità [10], la crescita dei nanofili avviene in un tubo di quarzo montato all'interno di un forno (modello Lenton) che può raggiungere la temperatura di 1200 °C. Per ottenere un sistema in grado di raggiungere le pressioni necessarie per la crescita dei nanofili di silicio è stato realizzato un sistema di pompaggio ad hoc chiaramente visibile in Figura 4.

Il substrato funzionalizzato con le nanoparticelle di rame viene introdotto all'interno del tubo di quarzo mediante un porta campioni ceramico e posizionato al centro del tubo in modo da avere durante la crescita una temperatura uniforme. 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 dalla linea di pompaggio parallela che viene azionata solo durante la sintesi.

Per eseguire uno studio morfologico dei nanofili di silicio si rende necessario controllare in maniera opportuna tutti i parametri di crescita quali pressione (P), flusso di gas silano (F), temperatura di crescita del supporto (T), durata della crescita (t) e quantità di metallo catalizzatore depositato.

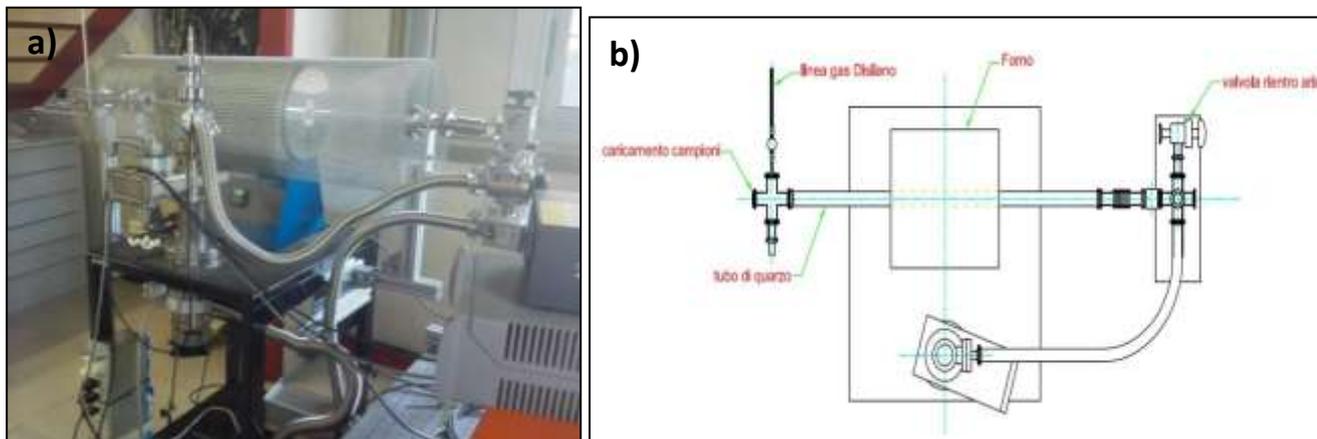


Figura 4. Foto e schema del forno dedicato alla crescita dei nanofili mediante CVD.

### 3.2 Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili.

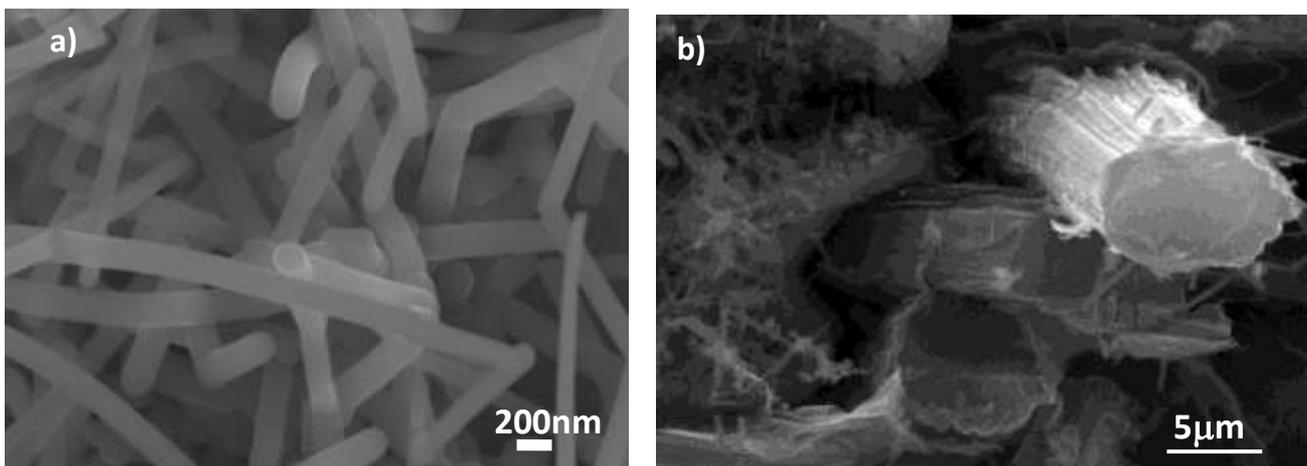
Con l'intenzione di ottenere nanofili con una morfologia ottimale per la loro applicazione come elettrodi nelle batterie a litio, è stato eseguito un dettagliato studio sulle loro caratteristiche variando i parametri di crescita. In questo contesto, verranno mostrate varie morfologie di nanofili ottenute mantenendo la temperatura del substrato costante e facendo variare pressione e flusso del gas insieme con la durata della crescita. La temperatura del substrato viene mantenuta a 620 °C sebbene sia molto inferiore di quella dell'eutettico Si/Cu che è di 803 °C. Abbiamo già nelle precedenti annualità dimostrato che in queste condizioni siamo in grado di crescere nanofili con una elevata densità [10,11].

Tutti i campioni che verranno mostrati sono stati ottenuti funzionalizzando il substrato di carbon paper con 3ml di dispersione di rame da  $4 \cdot 10^{-3}$  g/L utilizzando sempre la stessa procedura.

In tabella 1, vengono riportate le crescite avvenute facendo variare pressione, tempo e flusso del gas mantenendo costante la temperatura. È stato mostrato precedentemente che con un flusso e una pressione di gas di 6 sccm e 2 Torr e con una durata di crescita ottimale di circa 12 minuti si ottengono nanofili uniformemente distribuiti sul substrato con diametro di circa 300 nm e lunghezze di alcuni micron. In Fig.5 riportiamo un'immagine SEM che mostra nanofili di questa tipologia (TYP1). Effettuando una più accurata indagine morfologica si è individuata anche la presenza di uno strato di silicio di circa qualche micron tra il substrato e i nanofili attribuito probabilmente ad una durata di crescita maggiore di quella necessaria per la crescita mediante CVD.

**Tabella 1.** Alcuni parametri sperimentali, temperatura del substrato (T), pressione e flusso del gas precursore (P e F) e durata della crescita (t) utilizzati per ottenere nanofili mediante CVD. Vengono anche riportati per i singoli campioni diametro (dia) dei nanofili e spessore dello strato di silicio presente (Si) tra substrato CP e nanofili.

Campione	T (°C)	P(Torr)	F (sccm)	t (minuti)	dia (nm)	Si
CP47	620	2	6	12	300	>1 $\mu$ m
CP63	620	0.5	3	30	200-300	>1 $\mu$ m
CP65	620	1	3	30	200-300	>1 $\mu$ m
CP66	620	1.5	3	30	200-300	>1 $\mu$ m
CP77	620	0.5	1	30	200-300	$\leq$ 1 $\mu$ m
CP78	620	0.5	1	15	200-300	$\leq$ 1 $\mu$ m
CP79	620	0.5	1	8	80	200nm
CP85	620	0.5	1	6	80	100-200nm
CP80	620	0.5	1	4	40	10-20nm

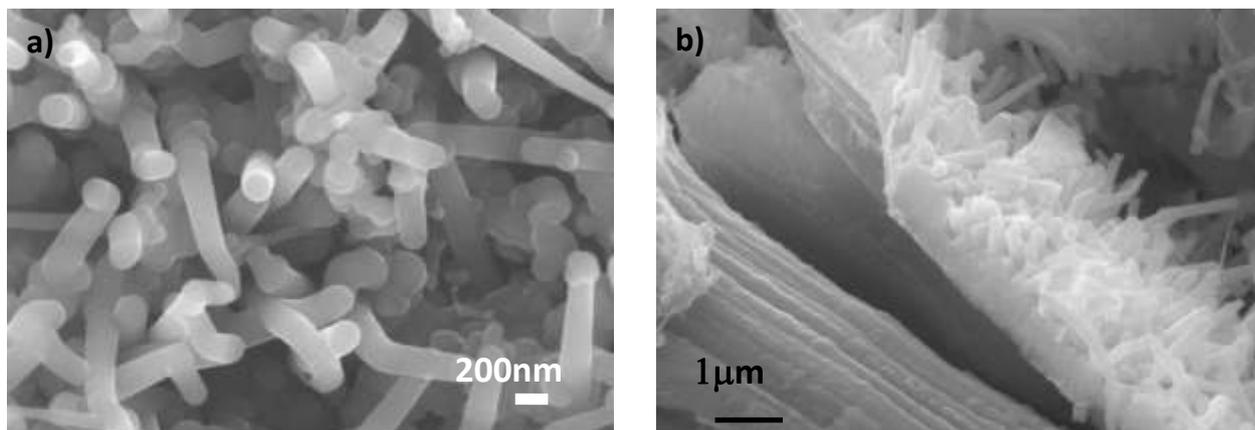


**Figura 5.** Nanofili di Si di circa 300nm ( $\varnothing$ ) cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente di 6 sccm e 2 Torr a); lo strato di Si di circa qualche micron visibile tra le fibre di CP e i nanofili di Si b).

Per diminuire contemporaneamente sia il diametro dei nanofili che lo spessore di questo strato abbiamo inizialmente ridotto sistematicamente il flusso e la pressione del silano. Come riportato in Tabella 1, abbiamo dimezzato il flusso del gas da 6 sccm a 3 sccm riducendo contemporaneamente la pressione del silano nel tubo durante la crescita. In queste condizioni la durata della crescita è stata circa raddoppiata portandola a 30 minuti.

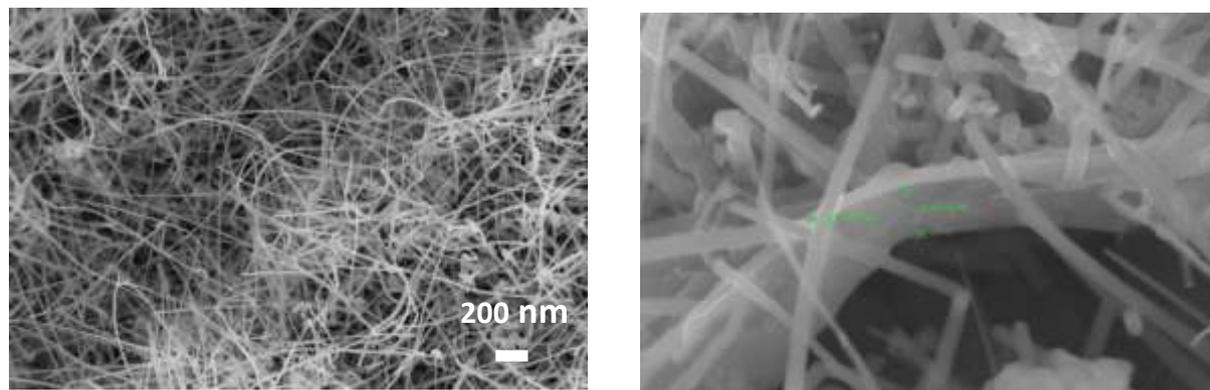
Con una durata di crescita di 30 minuti ed un flusso del gas silano di 3 sccm abbiamo variato la pressione del gas precursore da 1 a 0.5 Torr mantenendo il flusso del gas e la durata della crescita sempre costanti. In queste condizioni otteniamo nanofili con un diametro variabile da 200 nm a 300 nm con lunghezze di circa 2  $\mu$ m. Quindi non osserviamo una sostanziale differenza con i nanofili precedentemente descritti della TYP1.

Seguendo questa procedura, abbiamo cresciuti nanofili diminuendo ancora il flusso del gas ad 1 sccm. Mantenendo la durata della crescita a circa 30 minuti la pressione del silano è stata fatta variare da 1 torr fino a 0.5 torr. Le immagini SEM mostrano la formazione di nanofili uniformemente distribuiti su tutta l'aerea del substrato con un diametro sempre nel range tra 200 nm e 300 nm come mostrato in Figura 6. In questo caso, abbiamo osservato una diminuzione dello strato di Si tra il substrato ed i nanofili: da uno spessore maggiore di 1  $\mu\text{m}$  come nella TYP1 si è passati ad uno strato di circa 1  $\mu\text{m}$ . Questa tipologia di nanofili verrà indicata in seguito come TYP2.



**Figura 6. Nanofili di Si di diametro tra 200- 300nm cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 1 Torr per una durata di circa 30 minuti; lo strato di Si di circa 1  $\mu\text{m}$  b).**

Individuate le condizioni di flusso e pressione del silano (1 sccm e 0.5 torr rispettivamente), abbiamo deciso di variare l'altro parametro, la durata della crescita. Cercando di diminuire contemporaneamente sia il diametro dei nanofili che lo strato di silicio che si interpone tra il substrato e gli stessi nanofili abbiamo diminuito il tempo di crescita da 30 minuti fino a 4', come riportato in Tab.1.



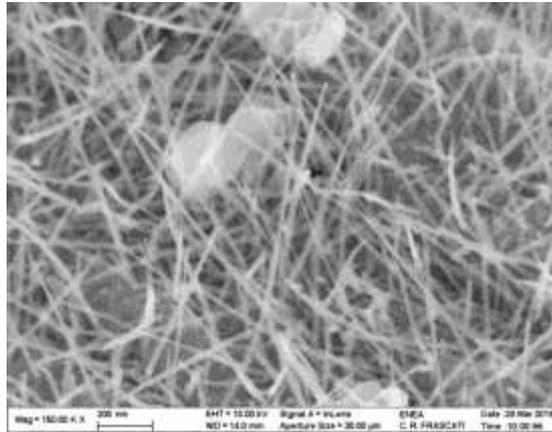
**Figura 7. Nanofili di Si da 80 nm di diametro cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 0.5 Torr per una durata di circa 8 minuti; lo strato di Si di circa 200 nm b).**

L'analisi SEM mostrata in figura 7 mostra chiaramente che quando la durata della crescita è ridotta a 8' il diametro dei nanofili è intorno agli 80 nm ed anche lo strato di Si raggiunge uno spessore di circa 200 nm. Questa tipologia di nanofili è stata denominata TYP3.

La successiva diminuzione della durata da 8' a 4' mostra una crescita uniforme di nanofili di silicio in cui il diametro è ridotto a circa 40nm e lo strato di Si difficilmente rilevabile (Fig. 8).

Questo studio sulla crescita di nanofili di silicio ci permette di investigare il ruolo delle diverse morfologie sulle proprietà elettrochimiche ed il loro utilizzo come materiale attivo nelle batterie al litio.

Nei successivi paragrafi vengono mostrate le caratteristiche dei nanofili sopra descritte mediante analisi TEM e spettroscopia XPS.

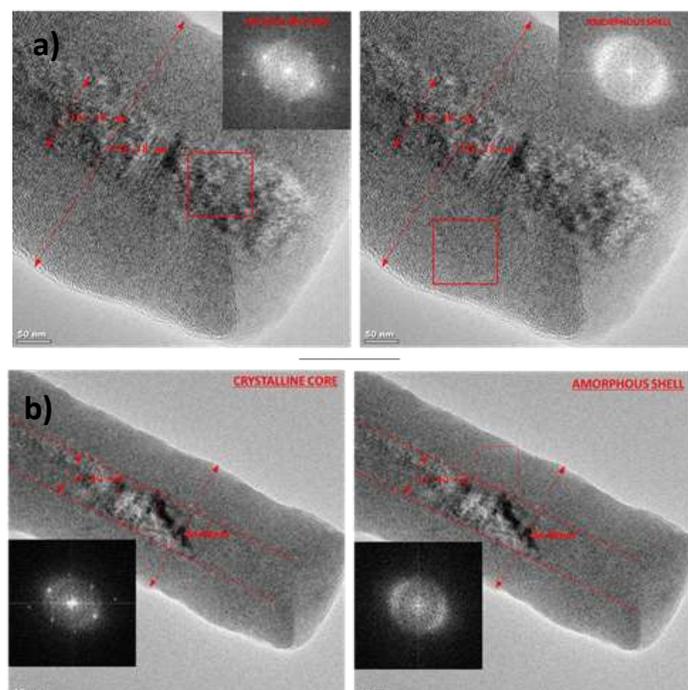


**Figura 8. Nanofili di Si da 40nm di diametro cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 0.5 Torr per una durata di circa 4 minuti.**

### 3.3 Studio morfologico mediante TEM.

Come già descritto nell'introduzione, le immagini TEM sono state ottenute presso il Bernal Institute dell'Università di Limerick in Irlanda.

Una dettagliata analisi della struttura dei nanofili è mostrata in figura 9. L'analisi TEM è stata effettuata su due distinte tipologie di nanofili, TYP1 e TYP3 in cui i parametri di flusso, pressione del gas precursore e durata della crescita erano stati variati. Come descritto nel precedente paragrafo, i nanofili della TYP1 sono stati cresciuti con flusso a 6 sccm, pressione del gas a 2 Torr e durata intorno ai 12 minuti. Contrariamente la TYP3 prevede una diminuzione di tutti i parametri con flusso e pressione a 1 sccm e 0.5 Torr rispettivamente e durata della crescita intorno agli 8 minuti. In entrambi i casi è chiaramente visibile la struttura con un core cristallino ed una shell amorfa. Questa duplice morfologia è considerata cruciale per l'utilizzo dei nanofili come elettrodi nelle batterie. Infatti, gli ioni Li inducono una minore deformazione del reticolo nel Si amorfo, mentre il Si cristallino agisce come un efficiente conduttore e può agire come supporto meccanico [2].



**Figure 9. Immagini TEM di nanofili della TYP1 a) e della TYP3 b).**

L'analisi di figura 10 conferma la presenza della nanoparticella metallica di rame in cima al nanofilo.

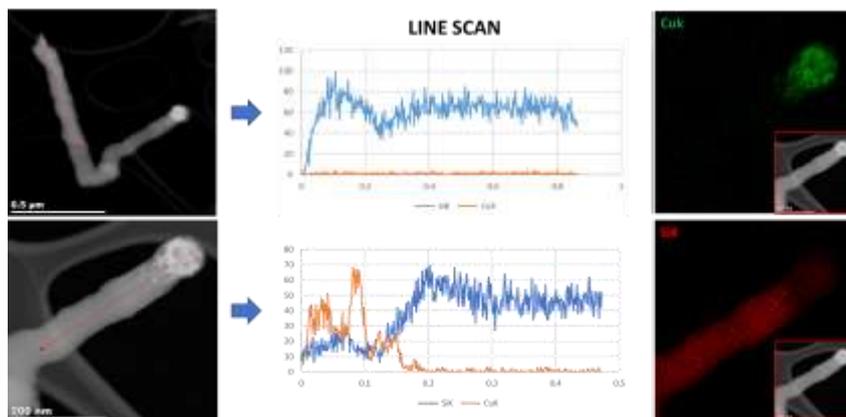


Figure 10. TEM analisi del nanofilo di silicio.

### 3.4 Caratterizzazione dei nanofili mediante XPS.

Un campione di nanofili catalizzati con la sospensione di Cu e cresciuti su C-paper è stato investigato mediante spettroscopia elettronica XPS e spettroscopia Auger. L'indagine SEM in Fig. 11 (CP97) mostra la presenza di fili di circa 50 nm molto densi sulla superficie del C-Paper. L'analisi spettroscopica ha mostrato la presenza sulla superficie del campione di Cu, Si, O e C. In particolare lo studio dettagliato della forma di riga del Si 2p ha messo in evidenza la presenza di Si, SiO<sub>2</sub> e di un sub-ossido SiO<sub>x</sub> [12].

La Fig. 12 mostra la riga di fotoemissione del livello di core del Si 2p. Nello spettro il dato sperimentale è rappresentato dai pallini neri mentre le linee continue di diversi colori indicano le diverse componenti nella riga del Si 2p. Il fondo è stato evidenziato con una retta continua di colore nero.

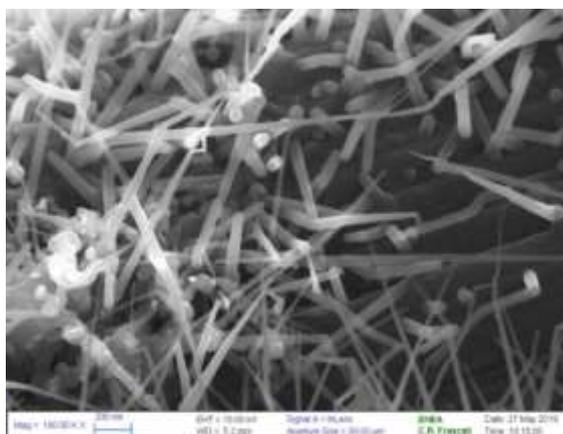


Figura 11. Immagine SEM dei nanofili cresciuti su C-paper e studiati con XPS e spettroscopia Auger.

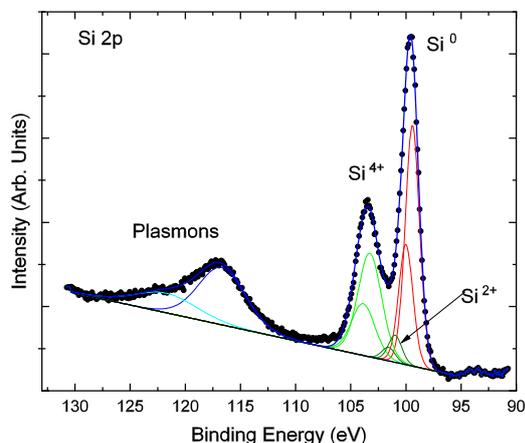
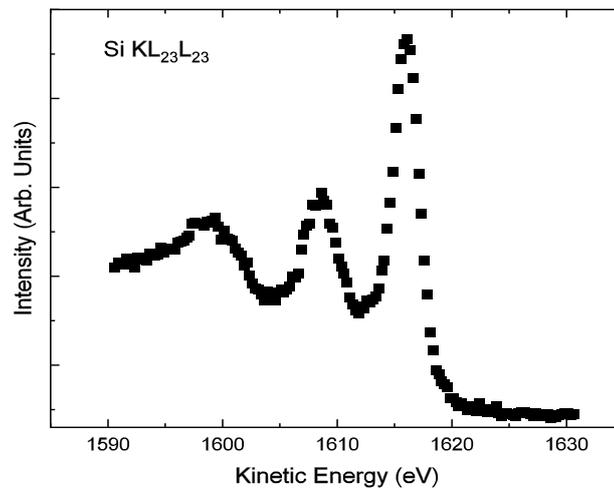


Figura 12. Spettro di fotoemissione XPS del livello di core Si 2p del campione mostrato in Fig. 11.

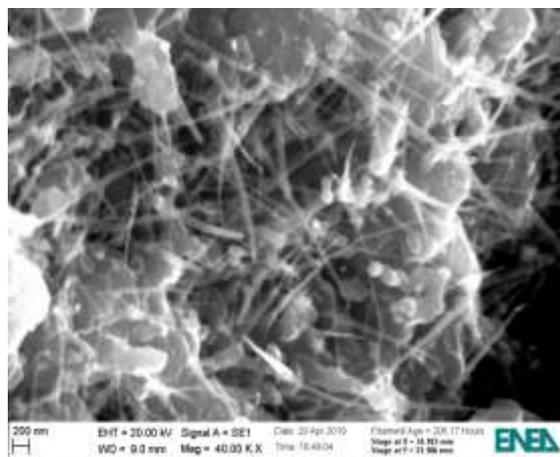
Dalla figura si evidenzia che la riga di fotoemissione del livello di core del Si 2p è caratterizzata da due strutture a 99.4 eV e 103.3 eV che sono assegnate rispettivamente al Si e a SiO<sub>2</sub>. Un'altra struttura è visibile a circa 17.3 eV dal Si ed è assegnata al plasmone di volume del Si. In Fig.12 è mostrato anche il best fit ottenuto per questo spettro. Oltre alle strutture attribuite a Si e SiO<sub>2</sub> il fit evidenzia la presenza di un subossido a circa 101.2 eV. Nella parte plasmonica il fit permette di rivelare la presenza di una seconda struttura a 121.8 eV che si può assegnare al plasmone di volume dovuto al SiO<sub>2</sub>. La Fig.13 mostra lo spettro Auger del Si KLL. In accordo con la forma di riga del Si 2p, il dato indica che il campione è in gran parte formato da Si con ossido superficiale. Il parametro Auger risulta essere 1715.5 eV e la posizione di Si KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub> è 1616 eV. Questi valori concordano con dati in letteratura per un film di Si [13].



**Figura 13.** Spettro Auger del campione in Fig.11. Per le spiegazioni fare riferimento al testo.

### 3.5 Crescita di nanofili su graphene foam.

Nell'ambito della ricerca di nuovi materiali per sostituire quelli attuali come elettrodi nelle batterie a litio, abbiamo cresciuto nanofili di silicio su substrati di grafene foam che risulta essere più leggero del carbon paper. Questo è stato preparato presso il CNR-IMM Sezione di Bologna.



**Figure 14.** Crescita di nanofili di silicio su grafene foam mediante CVD.

Come indagine preliminare abbiamo funzionalizzato il grafene con la stessa procedura eseguita per i substrati di carbon paper. Quindi 1.5 ml di sospensione di rame è stata depositata mediante il nebulizzatore sul substrato di grafene foam (circa 1 cm<sup>2</sup>). Successivamente il substrato è stato inserito nel tubo di quarzo per la crescita dei nanofili. Abbiamo mantenuto durante la crescita la temperatura a circa 120 °C e cresciuto i nanofili nelle stesse condizioni utilizzate con il carbon paper per ottenere nanofili del tipo TYP3, flusso e pressione del silano a 1 sccm e 0.5 torr rispettivamente con una durata della crescita intorno agli 8 minuti.

L'immagine SEM di figura 14 mostra una crescita omogenea di nanofili su tutto il volume del grafene foam; i nanofili presentano un diametro di circa 80 nm con lunghezze di qualche micron. Il campione presenta degli agglomerati di rame di grandi dimensioni su cui si è depositato del silicio. Questo è stato osservato anche nel caso delle crescite con carbon paper ed è attribuito alla presenza nella sospensione di rame di

agglomerati di grandi dimensioni che vengono depositati sul substrato insieme con le particelle nanometriche nella fase di funzionalizzazione del substrato.

## 4 Conclusioni

In questa annualità sono stati cresciuti nanofili di silicio per utilizzarli come anodi in batterie Li-ione mediante crescita CVD su substrati di carbon paper. In particolare, si è voluto investigare come i parametri di crescita, quali flusso e pressione del gas precursore silano e durata della crescita potessero influenzare la morfologia e struttura dei nanofili. In questa maniera si è potuto ottimizzare le condizioni sperimentali di crescita per ottenere nanofili di Si con una morfologia ottimale per il loro utilizzo come elettrodi nelle batterie. Gli anodi di Si nanostrutturato così ottenuti sono stati caratterizzati morfologicamente mediante immagini SEM e TEM, ed un'ulteriore analisi spettroscopica mediante XPS.

Inoltre, abbiamo riportato dei risultati preliminari su crescite di nanofili mediante CVD su un substrato più leggero del CP, come la schiuma di grafene. Si è dimostrato che è possibile crescere nanofili di Si di circa 80 nm di diametro mediante la stessa procedura utilizzata per la crescita dei nanofili su CP.

## 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 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. 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. M. W. Abd Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli, M. Asyadi Azam, "Formation of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012), 9465 – 9477.
8. 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.
9. G. A. Bootsma and H. J. Gassen, "A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium", *J. Cryst. Growth*, 10 (1971), 223-227.
10. 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", Report RdS/2017
11. M. Ottaviani, F. Rondino, M. Moreno, L. Della Seta, P. Gislou, V. Orsetti, A. Rufoloni, A. Santoni, P.P. Prosini, M. Pasquali, "Cu-Catalyzed Si-NWs Grown on "Carbon Paper" as Anodes for Li-Ion Cells", *Nanoinnovation 2018*, AIP Conf. Proc. 2145, <https://doi.org/10.1063/1.5123571>
12. F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, "Microscopic Structure of the SiO<sub>2</sub>/Si Interface", *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 6084–6096.
13. E. Paparazzo, M. Fanfoni, E. Severini, "Studies on the Structure of the SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Interface", *Appl Surf Sci.* 56-8 (1992) 866–872.