



Ricerca di Sistema elettrico

## Elettrodi nanostrutturati del carbonio per nano-compositi Carbonio Silicio

Nicola Lisi, Rosa Chierchia, Giuliana Faggio, Emanuele Serra

## ELETTRODI NANOSTRUTTURATI DEL CARBONIO PER NANO-COMPOSITI CARBONIO SILICIO

Nicola Lisi<sup>1</sup>, Rosa Chierchia<sup>1</sup>, Emanuele Serra<sup>1</sup>, Giuliana Faggio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ENEA Casaccia, Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Rome, Italy

<sup>2</sup> Università Mediterranea of Reggio Calabria, Department of Information Engineering, Infrastructure and Sustainable Energy (DIIES), Reggio Calabria, Italy

Aprile 2020

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: LA 15 - *Materiali nanostrutturati a base di grafene 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Procini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE.....	5
3 PREPARAZIONE DEI MATERIALI.....	6
3.1 PREPARAZIONE DEI MATERIALI: 3D GRAFENE.....	6
3.2 COMPOSITI DEL 3D GRAFENE.....	6
3.3 PREPARAZIONE DEI MATERIALI: 3D NANOWALLS.....	7
3.4 COMPOSITI DEI 3D NANOWALLS.....	9
4 CONCLUSIONI E PROSSIME ATTIVITÀ.....	12
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	12
6 BIBLIOGRAFIA.....	12

## Sommario

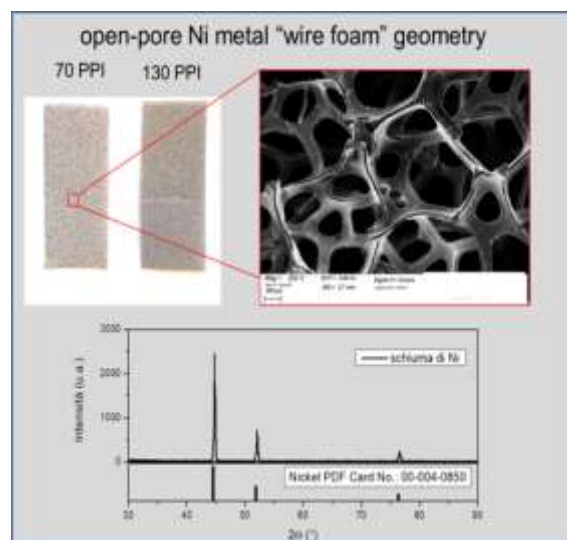
Nel corso della seconda annualità ci siamo concentrati sulla preparazione e sulla caratterizzazione strutturale degli elettrodi compositi, a partire dai materiali sviluppati nel corso dell'annualità precedente e che si erano rivelati più promettenti. Abbiamo quindi analizzato diverse tipologie di materiale grafítico che si possono ottenere a partire dalla crescita al di sopra di substrati in schiuma di nichel, valutando nel complesso la possibilità di ottenere elettrodi conduttivi e porosi. La crescita del materiale grafítico è possibile per deposizione da fase vapore con attivazione termica, e si ottiene 3D-grafene, oppure per deposizione da fase vapore con ausilio di un plasma, e si possono ottenere morfologie diverse, nanostrutturate, che abbiamo chiamato 3D-nanowalls.

## 1 Introduzione

La possibilità di usare delle strutture fortemente elettro-conduttive di carbonio, ottenute da processi di sintesi chimico-fisica è allettante perché permette di ottenere elettrodi estremamente leggeri e con la possibilità di introdurre elevati carichi specifici di additivi.

Se il materiale grafatico è di per sé interessante per la sua capacità di intercalare e de-intercalare il litio in maniera reversibile e senza subire significativi danni strutturali, la sua combinazione in materiali compositi come il germanio, lo stagno o il silicio potrebbe aiutare a contenere e limitare il danno strutturale che invece tali materiali subiscono durante i processi di alligazione e de-alligazione col litio.

Soprattutto la favorevole geometria di elettrodi in forma di schiuma a poro aperto, che permette la circolazione degli elettroliti all'interno di un volume equipotenziale, appare promettente per moltiplicare il carico di nanoparticelle che sono all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.



**Figura 1. I substrati di partenza in schiuma di nichel**

In figura 1 mostriamo una tipica schiuma di nichel a poro aperto utilizzata come substrato di crescita. Le schiume sono disponibili con pori di varie dimensioni (PPI) e spessori.

## 2 Tecniche di caratterizzazione

I materiali per gli elettrodi sono stati analizzati con misure di x-ray diffraction (XRD), utilizzando un diffrattometro RIGAKU Smartlab con sorgente  $\text{CuK}\alpha$ . Le indagini SEM con un FEG Leo 1530 della Zeiss. L'analisi micro-Raman è stata effettuata a temperatura ambiente con lo spettrometro Raman LabRAM HR Evolution della Horiba Scientific integrato con un microscopio Olympus BX41. Una sorgente di luce laser di 473nm (2.62eV) è stata focalizzata sulla superficie del campione usando un obiettivo 100x generando uno

## 3 Preparazione dei materiali

### 3.1 Preparazione dei materiali: 3D grafene

Sono stati sviluppati due tipi di materiali diversi: il 3D-graphene, ed i 3D nanowalls. Il 3D-grafene si ottiene quando si utilizzano le schiume di nichel come substrati per processi di crescita CVD di tipo termico [1]. In questo tipo di processo il substrato viene riscaldato ad alta temperatura, mentre un precursore gassoso contenente atomi di carbonio si decompone termicamente, in modo che gli atomi di carbonio possano penetrare attraverso la superficie e diffondere all'interno del substrato stesso. In una successiva fase di raffreddamento si osserva la formazione di precipitati altamente grafiteici sulla superficie del nichel in corrispondenza del calo di solubilità del carbonio nel metallo con l'abbassamento della temperatura. Questi materiali sono stati oggetto del report di primo anno [2]. In figura 2 riportiamo una immagine SEM di una crescita di 3D grafene



**Figura 2. Micrografia SEM di una crescita di grafene 3D. Sono visibili le caratteristiche grinze o “wrinkles”, le zone di diverso spessore (toni di grigio) ed i cristalliti del nichel**

### 3.2 Compositi del 3D grafene

A seguito della separazione della schiuma dal substrato, ottenuta con processi di tipo chimico, è stato possibile formare di compositi del 3D grafene con un polimero di poli-caprolattone (PCL), dove il polimero conferisce al 3D grafene migliori proprietà meccaniche e rende possibile [1] la sua applicazione. Oltre al polimero è stato possibile anche la formazione di compositi con nanoparticelle di silicio, usando il semplice metodo del dip-coating in una sospensione alcolica commerciale. In figura 3 riportiamo lo spettro XRD del 3D grafene in combinazione con il PCL e con il silicio.

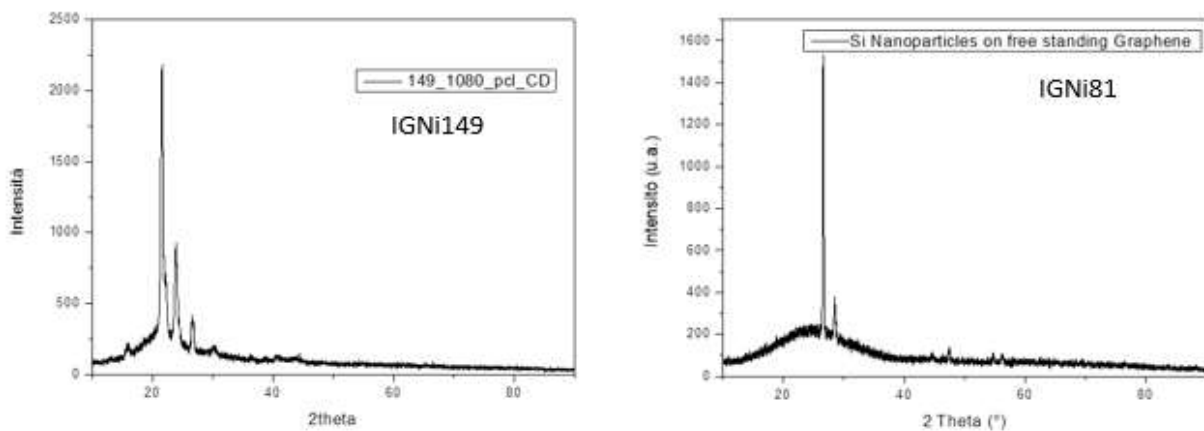


Figura 3. XRD di un Grafene 3D ricoperto di PCL (a) e di nanoparticelle di Silicio (b)

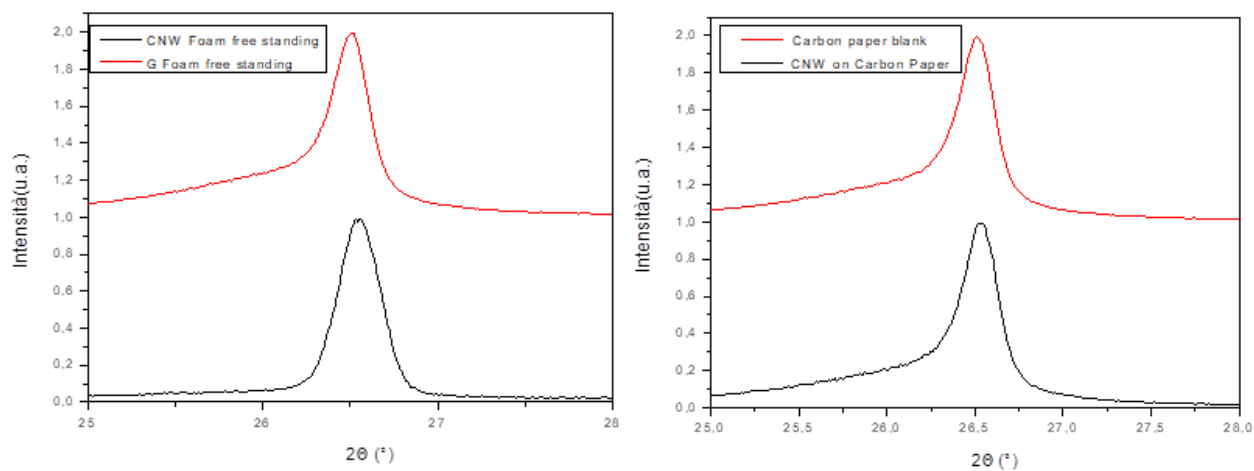
### 3.3 Preparazione dei materiali: 3D Nanowalls

I 3D nanowalls invece si ottengono quando al processo di tipo termico appena descritto sono abbinate determinate condizioni di polarizzazione elettrica del substrato che inducono la formazione di scariche elettriche in prossimità delle regioni di crescita [3]. In particolare, oltre al riscaldamento termico è stata applicato un plasma basato su una scarica elettrica in corrente continua [4], sostenuta dalla presenza di filamenti caldi di grafite (Plasma Enhanced Hot Filament CVD). In questo caso la formazione di radicali reattivi del carbonio e l'aumento del potenziale del carbonio in prossimità della superficie (bombardamento ionico) permettono la crescita di strutture "grafitiche" con spessori molto più rilevanti rispetto alle tecniche puramente termiche e catalitiche.

La struttura scelta è quindi quella delle schiume di nanowalls. La tecnica di preparazione consiste nella deposizione di un determinato spessore di materiale di tipo nanowall sopra una schiuma sacrificale di nichel. Dopo la deposizione il nichel viene rimosso con un attacco chimico applicando un processo simile a quello utilizzato per il 3D grafene, lasciando dietro di sé uno scheletro cavo di materiale nano-poroso, che risulta così estremamente leggero in quanto privo del contributo in massa da parte del substrato di crescita.

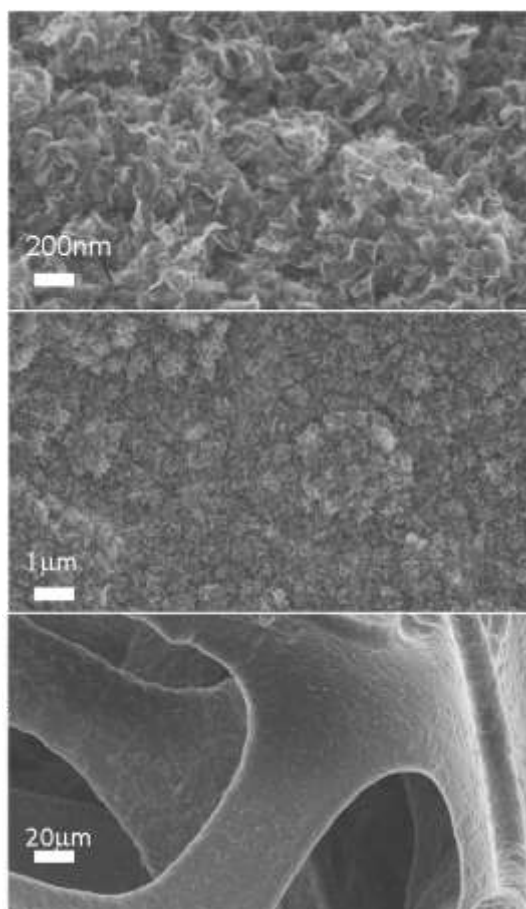
In questo caso ci aspettiamo che la crescita carboniosa avvenga in due componenti, in corrispondenza di due diversi meccanismi di crescita: la segregazione del C disciolto nel nichel durante il raffreddamento e la deposizione attivata dal plasma.

Gli spettri XRD di tutti questi materiali sono caratteristici dei materiali grafitici e presentano picco della grafite (002) a 26,5° come picco più intenso. Qui sotto lo riportiamo in figura 4 per paragone il dettaglio del picco per vari materiali oggetto di questo studio. A sinistra per il 3D grafene (o G Foam) e per i 3D-nanowalls (CNW Foam). A destra invece per riferimento i nanowalls cresciuti su carbon paper e per il carbon paper stesso [3,4]. Osservando gli spettri arriviamo alla conclusione che i 3D nanowalls ottenuti da schiume di nichel hanno un grado di cristallizzazione superiore (picco più stretto e senza coda) sia al grafene sia ai nanowalls stessi cresciuti su Carbon Paper.



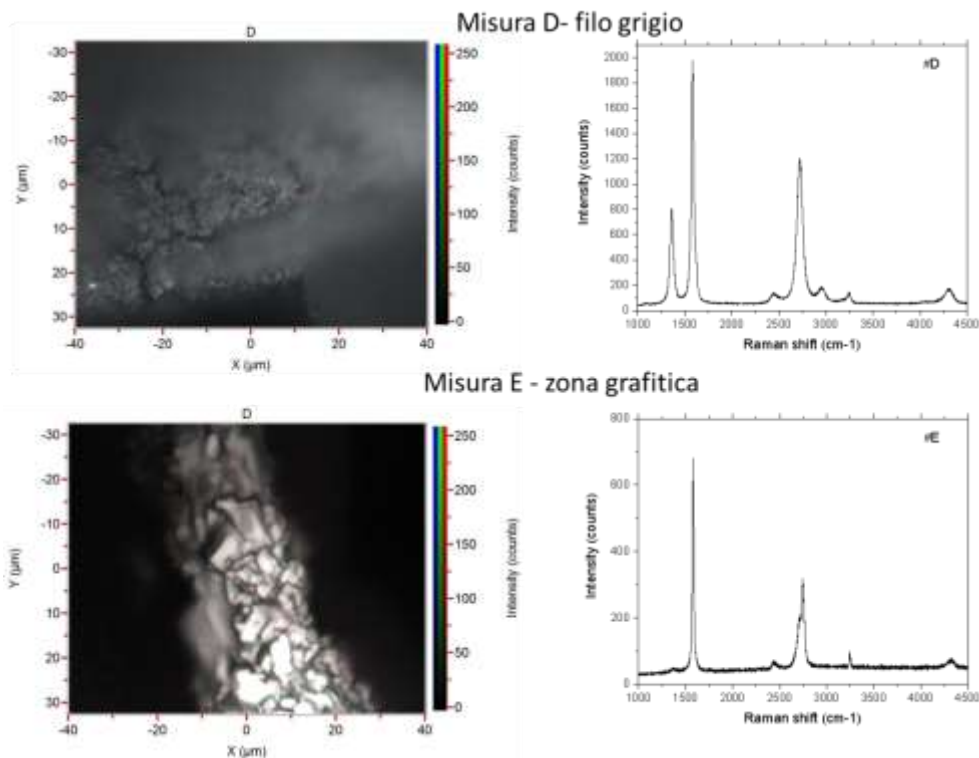
**Figura 5. Dettaglio del picco principale XRD della grafite per il Grafene 3D e i CNW 3D a sinistra, per il Carbon Paper e CNW su Carbon Paper a destra**

In figura 6 mostriamo la morfologia del materiale come osservato con tecniche di microscopia elettronica a scansione, di seguito in figura 7 riportiamo risultati relativi alla caratterizzazione ottenuta con tecnica micro-Raman, una tecnica capace di valutare le caratteristiche microstrutturali di carboni.



**Figura 6. Immagine SEM di CNW free standing a tre ingrandimenti diversi**





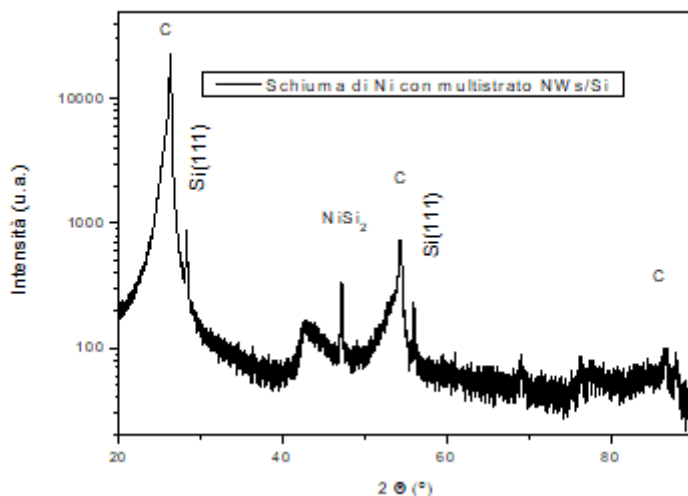
**Figura 7. Micrografie ottiche e spettri Raman dei 3D nanowalls: sopra il materiale cresciuto per esposizione al plasma, sotto a contatto del nichel**

L'osservazione Raman, abbiamo riportato in figura 7, conferma le osservazioni effettuate con la tecnica XRD (figura 4), e mostra la presenza di un materiale con due fasi e caratteristiche marcatamente diverse, legate senza dubbio alla "faccia" di crescita osservata. Interamente cristallino e grafitico se si osserva la superficie cresciuta a contatto del nichel, di tipo grafitico nanostrutturato (si nota l'importante presenza della banda D del disordine sulle superficie che si sono accresciute immerse nel plasma. Una banda D stretta è comunque indizio di regolarità ed omogeneità del tipo di difetto cristallino del reticolo grafitico e la ridotta larghezza di tutti picchi conferma la cristallinità del materiale.

### 3.4 Compositi dei 3D Nanowalls

Al fine di migliorare la prestazione di alcuni materiali attivi che presentano importanti criticità per l'applicazione all'accumulo elettrochimico, si vuole sviluppare una struttura ibrida tra carbonio e materiale attivo, utilizzando la geometria nano-porosa dei Carbon Nanowalls per accogliere, contenere e fornire contatto elettrico a nanoparticelle di materiale attivo, abbinata alla struttura microporosa "3D" dell'elettrodo. Il materiale attivo scelto per i primi test è stato il silicio, nella forma di nano-particella, il cui utilizzo come materiale attivo, anche se molto promettente, presenta una importante criticità legata alla frammentazione del materiale durante i cicli di alligazione e de-alligazione con il litio, che ne hanno finora impedito un diffuso utilizzo. Nello studio di questi compositi sono emerse alcune criticità. In particolare, la rimozione del nichel deve essere effettuata prima della formazione del composito (cioè prima di depositare il silicio sui CNW), in quanto l'attacco chimico al nichel in presenza di Silicio porta alla formazione di composti chimici del nichel e del silicio. Gli elettrodi così ottenuti sono stati caratterizzati con misure strutturali di tipo XRD. In figura 8 possiamo verificare in effetti cosa succede quando le nanoparticelle di silicio sono inserite nella struttura carboniosa dei nanowalls prima della rimozione del nichel: l'attacco chimico al nichel converte

parte del silicio in siliciuro di nichel ( $\text{NiSi}_2$ ). Vediamo infatti il picco del silicio, quelli della grafite e quello del  $\text{NiSi}_2$ .



**Figura 8. Curva XRD del campione di CNW depositato su schiuma di nichel, dopo la deposizione del silicio e la rimozione della schiuma.**

La natura essenzialmente grafitica del campione cresciuto con plasma è dimostrata dalla presenza, in Figura 8, del picco principale della grafite (002) a  $2\theta = 26.4^\circ$ , mentre la presenza di silicio (111) cubico dal picco principale a  $28.4^\circ$ . Questi due picchi dimostrano la buona qualità cristallina del grafene e l'efficace dispersione del silicio dentro la struttura porosa dei nanowalls. C'è da notare anche la presenza della fase spuria ( $\text{NiSi}_2$ ), formatasi durante l'attacco del nichel con il cloruro ferrico.

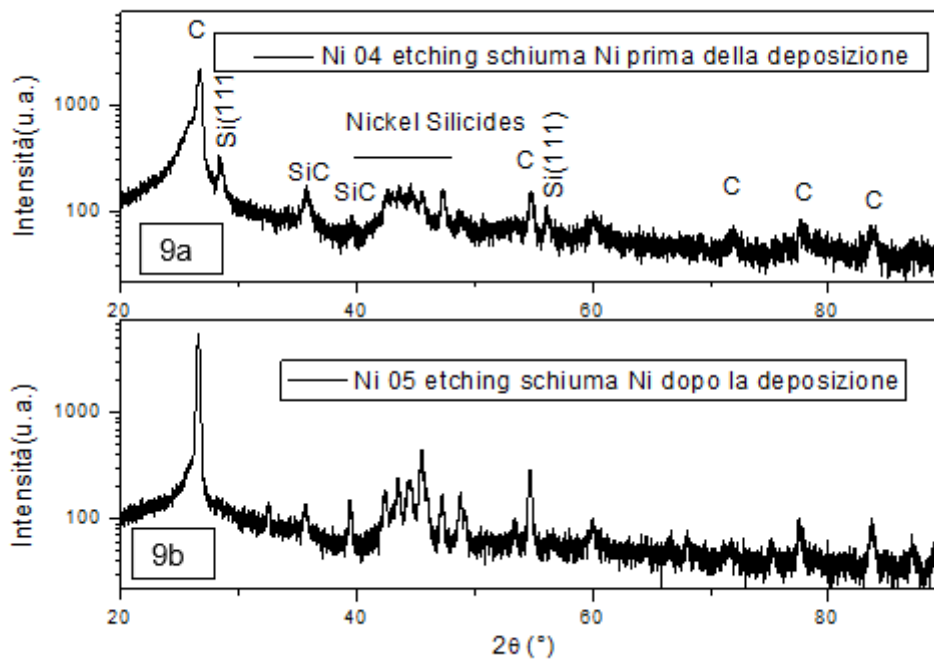
Si è quindi pensato di alterare l'ordine dei processi, rimuovendo prima il nichel subito dopo la deposizione dei nanowalls, per poi depositare silicio e successivamente un secondo strato di nanowalls per contenere il tutto, cercando di intrappolare il silicio all'interno di strutture di grafite. In Figura 9a e b sono quindi mostrate le curve XRD di due campioni di questo tipo (Ni 04 e Ni 05).

In 9a (Ni 04) prima si è depositato uno strato di nanowalls, poi si è eliminata la schiuma di nichel con attacco chimico, si è depositata la struttura a silicio e infine un nuovo strato di nanowalls.

Osserviamo che durante il processo di crescita dei nanowalls, il silicio reagisce col carbonio dando luogo alla formazione di  $\text{SiC}$ . Evidentemente la temperatura del substrato è stata eccessiva. (Incidentalmente si osservano anche dei siliciuri, probabilmente causati dalla presenza di residui di nichel da etching incompleto in questo campione)

Viceversa, in 9b (Ni 05) si è prima depositata lo strato di nanowalls, poi di silicio, seguito da uno strato finale di nanowalls e poi si è eliminato il substrato di schiuma di nichel come ultimo passaggio. Questa seconda procedura è risulta essere più semplice perché tutti i passaggi sono effettuati su substrati meccanicamente stabili. Purtroppo, il Si risulta ineramente consumato e convertito in  $\text{NiSi}_2$  durante il processo di attacco chimico del nichel.

In conclusione, mentre in figura 9a è evidente che un certo contenimento del silicio è possibile, in figura 9b il picco è completamente scomparso, mostrando che il percorso da seguire è quello di effettuare la rimozione del nichel subito dopo la deposizione del primo strato di carbonio. Occorre però un migliore controllo di processo per evitare la formazione di composti del silicio ( $\text{SiC}$  e  $\text{NiSi}_2$ )



**Figura 9. a) Spettro XRD dei campione cresciuto con la tecnica del CVD termica su schiuma di nichel dopo la rimozione della schiuma, b) rimozione delle schiuma di nichel alla fine**

In ultimo dal confronto dei picchi principali di silicio nei campioni in cui abbiamo formato il composito con 3D grafene e 3D nanowalls (rispettivamente IGNI81(Fig. 3(b)) e nichel 04(Fig. 9(a))) si può notare che, mentre nel campione cresciuto con la solo tecnica CVD il picco è formato solo da silicio, nel secondo campione, dove le nanoparticelle di silicio sono state successivamente ricoperte con la tecnica Plasma Enhanced, si nota che in parte il silicio ha reagito col nichel. Tuttavia, la prima struttura risulta troppo fragile e non può essere utilizzata in un dispositivo. La soluzione è ottimizzare la crescita dei CNWs evitando la formazione di fasi spurie. In figura 10 abbiamo rappresentato gli spettri dei CNW durante i successivi passaggi per l'ottimizzazione della procedura di crescita degli elettrodi: dopo la crescita su nichel, dopo la separazione e dopo la formazione di un composito col silicio.

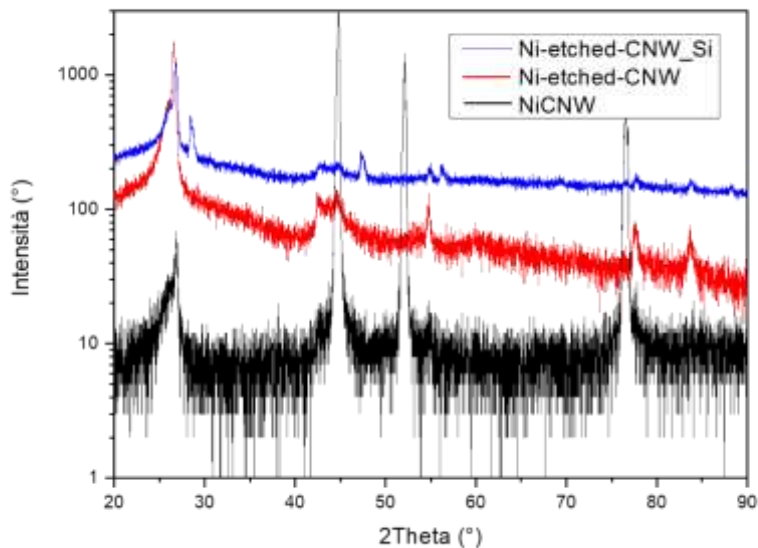


Figura 10. Tre tipici spettri dopo la crescita, dopo la separazione e dopo la formazione del composito col silicio.

## 4 Conclusioni e prossime attività

Concludiamo questo rapporto tecnico sottolineando che ci sono ottime prospettive di riuscire a realizzare il contenimento del silicio all'interno di nanostrutture di carbonio 3D cresciute sopra schiume sacrificali di nichel, ma è necessario elaborare i processi di fabbricazione, migliorando il controllo termico e meccanico dei campioni durante il processo di crescita dei nanowalls. Il grafene 3D presenta invece delle importanti criticità di tipo meccanico difficilmente colmabili per arrivare ad elettrodi (anodi) di interesse pratico.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CVD	Chemical vapour deposition
HFCVD	Hot filament chemical vapour deposition
XRD	X ray diffraction
SEM	Secondary emission microscopy
FEG	Field emission gun
CNW	Carbon nanowalls

## 6 Bibliografia

[1] Fabrication of 3D monolithic graphene foam/polycaprolactone porous nanocomposites for bioapplications, Neda Bahremandi Tolou, Hamidreza Salimijazi, Theodoros Dikonimos, Giuliana Faggio, Giacomo Messina, Alessio Tamburrano, Annalisa Aurora, Nicola Lisi, Journal of Materials Science volume 56, pages5581–5594(2021)

[2] Report RdS/PTR(2019)/092

[3] Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure, N. Lisi, R. Giorgi, M. Re, T. Dikonimos, L. Giorgi, E. Salernitano, S. Gagliardi, F. Tatti, Carbon 49 (2011) 2134 –2140

[4] Plasma Enhanced Hot Filament CVD Growth of Thick Carbon Nanowall Layers, AIP Conference Proceedings Volume 1873, 2 August 2017, Article number 020006, Marco Natali, Daniele Passeri, Marco Rossi, Theodoros Dikonimos and Nicola Lisi