



Ricerca di Sistema elettrico

Crescita e caratterizzazione morfologica di nanofili di silicio su vari substrati

P. Reale, F. Rondino, M. Ottaviani, L. Silvestri, M. Moreno, A. Rufoloni, A.
Santoni

CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DI NANOFILI DI SILICIO SU VARI SUBSTRATI.

P. Reale¹, F. Rondino¹, M. Ottaviani³, L. Silvestri⁴, M. Moreno⁴, A. Rufoloni², A. Santoni¹

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

Dicembre 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: LA17 - Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione 2

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Procini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 SINTESI DI NANOFILI DI SI MEDIANTE CVD.	5
2.1 FUNZIONALIZZAZIONE DEL SUBSTRATO CON IL METALLO CATALIZZATORE.....	6
2.2 APPARATO SPERIMENTALE PER LA CRESCITA	7
2.3 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI NANOFILI CRESCIUTI SU CARBON PAPER.	8
2.4 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI NANOFILI CRESCIUTI SU CARBON PAPER.	8
2.5 EFFETTO DELLA CICLAZIONE SULLA MORFOLOGIA DEI NANOFILI.	10
3 CRESCITA DI NANOFILI SU SUPPORTI DI RAME.....	13
4 CONCLUSIONI.....	14
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15

Sommario

La tecnica Chemical Vapour Deposition (CVD) è stata applicata per crescere nanostrutture di silicio quali elettrodi per batterie litio ione. In questa annualità, è stata consolidata la tecnica di crescita di nanofili su substrati di carbon paper funzionalizzato con catalizzatore metallico a base di nanoparticelle di rame ed inoltre è stata approfondita la possibilità di crescere nanostrutture di silicio direttamente su supporti di rame. A tale fine sono state prese in considerazione varie tipologie di substrato: è stata riconsiderata la schiuma (foam), la rete (grid) ed inoltre sono state effettuate prove con lamine sottili di rame rugoso. I campioni prodotti sono stati tutti caratterizzati sotto il profilo della morfologia mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). La caratterizzazione elettrochimica ha riguardato gli elettrodi cresciuti su substrati di Carbon Paper, per i quali è in corso lo studio delle condizioni per ottenere una maggiore stabilità della ciclazione.

1 Introduzione

Nonostante i problemi tecnologici associati al processo di alligazione del litio con il silicio, quest'ultimo rimane oggetto di grandissimo interesse e di molteplici studi scientifici per i valori estremamente elevati di capacità ($4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; $2400 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$) ed energia ($\approx 800 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$) che in teoria consente di raggiungere in una batteria litio ione.

Un elettrodo di silicio bulk, infatti, può erogare questa straordinaria capacità nel corso della prima scarica, ma, a causa dell'aumento di volume subito pari a circa il 320%, l'elettrodo subisce fratture, se non completa polverizzazione, e le conseguenti perdite di contatto elettrico determinano l'incapacità di procedere alla completa ricarica dell'elettrodo, che smette così di ciclare nel corso di pochissimi cicli.

Le nanostrutture di silicio hanno sicuramente una maggiore capacità di assorbire gli stress meccanici indotti dalle variazioni di volume ed il loro uso, infatti, ha migliorato le performance delle celle rispetto al silicio bulk o micro-strutturato [1-4]. In questo contesto, la crescita di nanostrutture con morfologia filare sembrerebbe essere una promettente strategia in quanto non solo queste sono in grado di sopportare le variazioni di volume ma, se cresciute sul portacorrente, garantiscono anche continuità elettrica nell'elettrodo, senza l'impiego di additivi conduttori e binder.

Malgrado queste incoraggianti premesse, ancora oggi le celle che utilizzano come elettrodo nanofili di silicio non raggiungono livelli ottimali e soddisfacenti livelli di prestazioni, e il controllo e la stabilizzazione della formazione dell'interfase solido elettrodo-elettrolita (Solid Electrolyte Interphase, SEI) durante la ciclazione richiede indubbiamente ulteriori ricerche.

La nostra attività di ricerca è finalizzata alla produzione, allo studio e all'ottimizzazione di elettrodi a base di nanofili di silicio, nell'ottica di superare gli attuali limiti tecnologici per applicazione in batteria litio ione [5-6].

La strategia sintetica scelta è la crescita di nanofili di silicio direttamente su substrati di carbon paper (CP) mediante la CVD (Chemical Vapour Deposition) 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) tendano a depositarsi sul substrato dando avvio alla crescita della struttura filare attraverso l'utilizzo di un metallo catalizzatore precedentemente depositato.

Il carbon paper è un substrato molto leggero formato da fibre carboniose che formano una struttura porosa nella quale i nanofili possono crescere in tutto il volume, ottenendo elevate quantità di silicio disponibile come materiale anodico per l'applicazione nel campo delle batterie a litio. Nelle scorse annualità è stato effettuato uno studio volto a selezionare il carbon paper più idoneo, ed è stato scelto il Toray TGP-H-090 che è privo di trattamenti superficiali, ha uno spessore di circa 0.3 mm ed un peso di circa $13.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

L'effetto dei principali parametri della crescita CVD, quali la durata ed il flusso e la pressione del gas silano, sono stati investigati, allo scopo di essere in grado di ottimizzare la morfologia dei nanofili prodotti (diametro di 70 nm, lunghezza di 1-2 μm , senza depositare uno strato compatto sul substrato superiore a 200nm).

In questa annualità la procedura di crescita su substrati di carbon paper è stata consolidata e migliorata grazie all'impiego di una dispersione di nanoparticelle di rame commerciale nella fase di deposizione del catalizzatore. In questo modo sono stati preparati molteplici elettrodi indirizzati alla caratterizzazione elettrochimica. Nello stesso tempo è stata valutata nuovamente l'ipotesi (già presa in considerazione nel 2018) di depositare nanostrutture di silicio su substrati di rame. L'interesse per substrati di questo tipo deriva dal fatto che il rame è il portacorrente d'elezione utilizzato nei dispositivi commerciali ed essendo anche il catalizzatore utilizzato per la deposizione potrebbe esserci un vantaggio nella produzione industriale.

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 denominato "vapour-liquid-solid" (VLS), agiscono per formare nanofili [7-10]. 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 "filì" (vedere Fig.1).

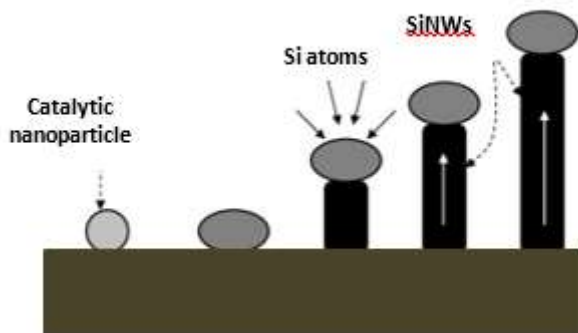


Figura 1. Schema del meccanismo VLS

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 piuttosto complesso e, piuttosto che con un meccanismo VLS, si assume che la crescita osservata a temperature molto inferiori (600°C) avvenga principalmente mediante un meccanismo di crescita denominato "vapour-solid-solid (VSS)" [11].

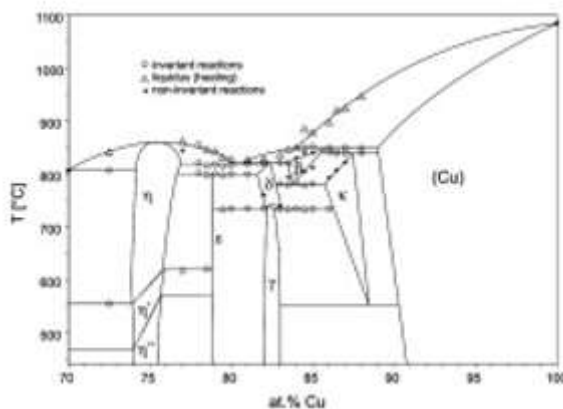


Figura 2. Diagramma di fase del sistema rame—silicio.

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. Nelle scorse annualità, una pasta di nanoparticelle di rame da 40nm di diametro disperse in etanolo al 60% in peso (PlasmaChem) veniva diluita per aggiunta di ulteriore etanolo e sottoposta ad ultrasuoni ad alta potenza (BRANSON 450) per ottenere una sospensione che purtroppo ancora presentava aggregati metallici di grandi dimensioni (fino ad 1-2µm) che poi si ritrovavano negli elettrodi causando l'occasionale presenza tra i nanofili di micrometriche isole di silicio bulk. In questa annualità è stata impiegata una sospensione già pronta di nanoparticelle di diametro pari a 50nm (Nanoshel,

CAS 7440-50-8, 30ppm in etanolo) che ha consentito di conseguenza una copertura di catalizzatore ed una crescita di silicio più omogenea sul substrato.

Per depositare le nanoparticelle disperse è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medicale 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 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 carbon paper 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.

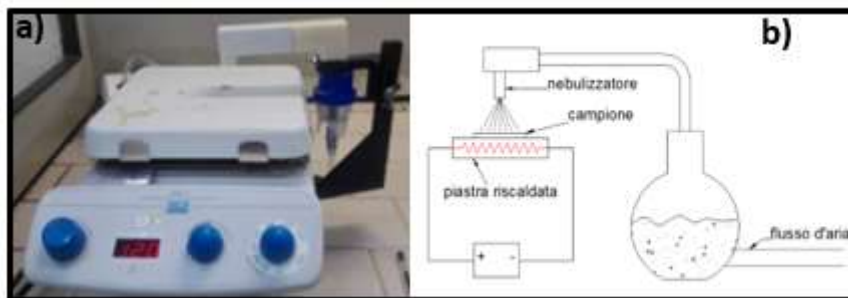


Figura 3. Foto a) e schema b) del sistema di nebulizzazione adattato per depositare da sospensioni colloidali nanoparticelle di metallo.

2.2 Apparato sperimentale per la crescita

Come già descritto nelle precedenti annualità [12-13], 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.

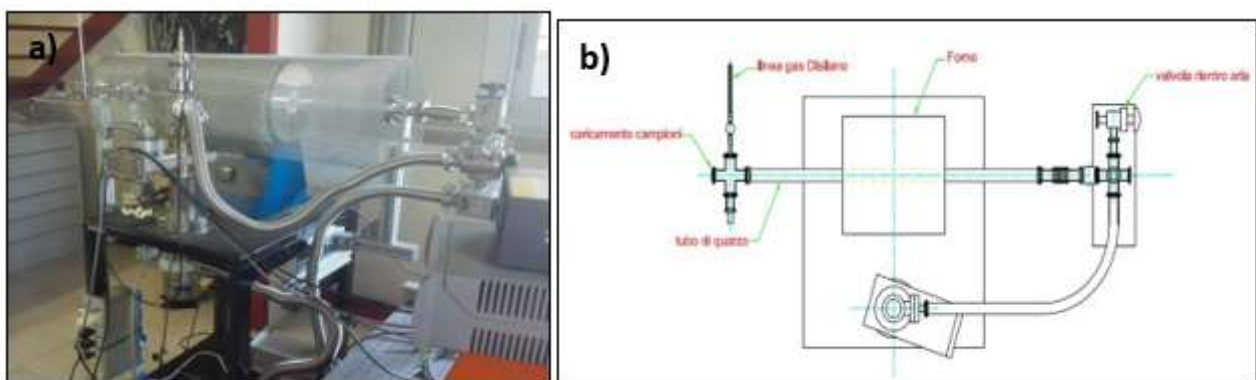


Figura 4. Foto e schema del forno dedicato alla crescita dei nanofili mediante CVD.

Il substrato funzionalizzato con le nano-particelle 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 (620°C), viene introdotto il gas silano. La pressione del gas precursore desiderata viene raggiunta e mantenuta poi costante per tutto il tempo di crescita dalla linea di pompaggio parallela che viene azionata solo durante la sintesi. I parametri di pressione (P) e flusso del gas (F) come pure la durata della crescita (t) e la temperatura del substrato sono frutto degli studi di ottimizzazione degli scorsi anni.

2.3 Caratterizzazione morfologica dei nanofili cresciuti su Carbon Paper.

Date le condizioni di sintesi (620°C, 8 minuti, flusso di silano di 1scm alla pressione di 0,5Torr), i nanofili ottenuti sono della tipologia III descritta e caratterizzata nel precedente rapporto. Le immagini SEM confermano la formazione di nanofili ancor più uniformemente distribuiti su tutta l'aerea del substrato, senza la creazione di alcun aggregato. Il diametro dei nanofili è nel range tra 50nm e 70nm come mostrato in Figura 5. Lo strato di Si tra il substrato ed i nanofili risulta sempre largamente inferiore ai 100nm.

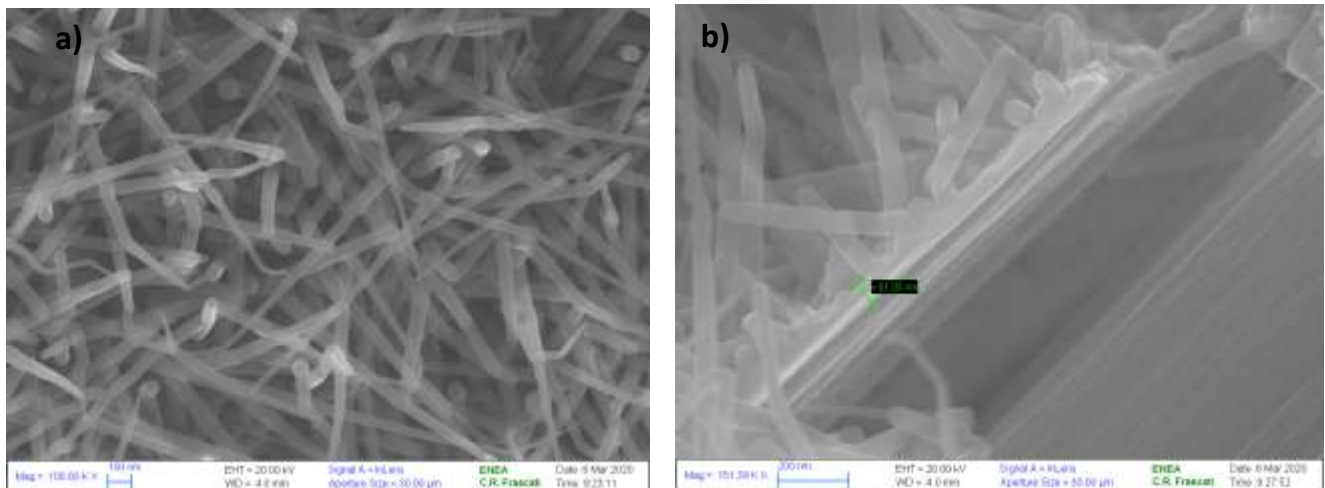


Figura 5. Nanofili di Si di diametro tra 50-70nm cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 0.5 Torr per una durata di circa 8 minuti; lo strato di Si di circa 60nm b).

2.4 Caratterizzazione elettrochimica dei nanofili cresciuti su Carbon Paper.

I test elettrochimici sono stati eseguiti a C / 20, ovvero 210 mA/g (Si). Al fine di valutare l'intero processo elettrochimico di alligazione del litio nei nanofili, è stato dapprima esplorato un intervallo di potenziale esteso da 0.005 a 0.9V.

Un tipico profilo di tensione è riportato nella figura 6. La stessa figura riporta anche il profilo di tensione rispetto alla capacità erogata per il substrato di solo carbon paper (CP), ciclato esattamente alla stessa densità di corrente. Come è possibile osservare, il carbon paper non è un substrato inattivo, ma contribuisce alla capacità erogata in misura significativa, in un caso come questo in cui è accessibile all'elettrolita, il carico di Silicio depositato non è elevato e la densità di corrente per centimetro quadrato è tale da produrre basse sovratensioni. Nonostante il contributo del CP, la capacità specifica dei nanofili supera quella teorica calcolata in base alla litiazione completa del silicio fino a $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Il profilo della tensione di prima scarica è caratterizzato da un iniziale breve processo a circa 0,32 V probabilmente dovuto alla decomposizione dell'elettrolita e alla formazione di SEI sulla superficie dell'elettrodo, quindi un processo centrato intorno a 200 mV ma che si sviluppa in una regione estesa fino a 120 mV, e un processo finale a basso potenziale. Successivamente, nel corso della carica è nuovamente possibile riconoscere due processi elettrochimici che si estendono al di sotto e al di sopra di 400 mV. Contrariamente a quanto avviene di solito, il profilo di tensione di prima scarica non è così nettamente diverso da quello dei cicli successivi. Gli elettrodi di silicio, anche se nanostrutturati, sono generalmente caratterizzati da un primo processo di alligazione in scarica in cui il silicio cristallino si trasforma in una fase Li_xSi amorfa ($x = 3,75$) ad una tensione media di 100-120mV, processo che non si verifica nei cicli successivi perché durante la carica il silicio non torna cristallino ma rimane amorfo. Il processo redox del primo ciclo osservato nella figura 6 oltre i 120mV è tipico della alligazione in un silicio amorfo, dimostrando ulteriormente la natura amorfa del silicio cresciuto nelle nostre condizioni sperimentali. Il processo quasi piatto che si verifica al di sotto di 100 mV potrebbe coinvolgere il nucleo cristallino ma potrebbe anche rappresentare una lega più profonda del guscio amorfo. Quest'ultima opzione è infatti supportata considerando che i profili di tensione dei cicli successivi presentano caratteristiche simili al primo.

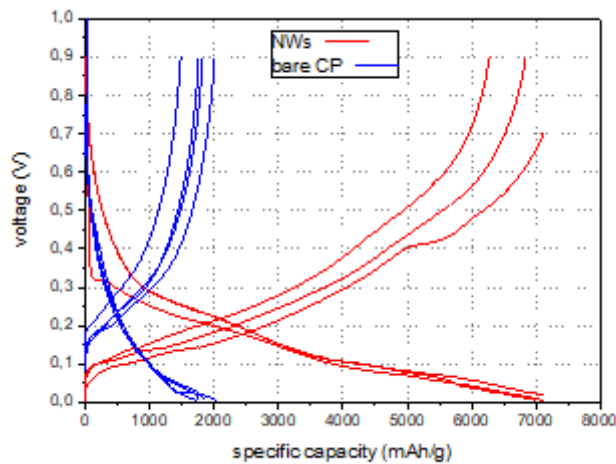
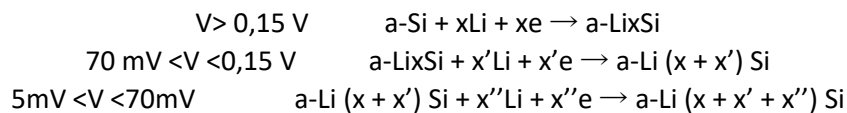
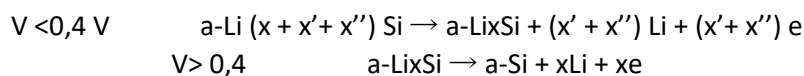


Figura 6. Profilo di tensione di tre cicli galvanostatici @ C / 20 per i SiNWs e, per confronto, per il solo supporto di carbon paper. Intervallo di tensione 0,005-0,9 V. Primo ciclo in grassetto.

Secondo gli studi pubblicati da Cui et al [14-16]., la lega di litio a guida elettrochimica in questo tipo di struttura può essere descritta come un processo in tre fasi:



mentre all'ossidazione la dealligazione avviene attraverso due fasi:



A bassissima tensione dopo la riduzione, potrebbe verificarsi anche la cristallizzazione della fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Come riportato in letteratura, le prestazioni elettrochimiche della cella possono essere migliorate limitando il range di tensione [17-18]. È noto come un cutoff superiore a 70 mV possa essere utile per evitare la formazione della fase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, a cui corrisponde una variazione di volume enorme e disomogenea. Inoltre, più il nucleo cristallino rimane intatto senza essere coinvolto nei processi redox, maggiormente i nanofili rimangono ancorati al substrato e raggiunti da un flusso di elettroni adeguato per tutta la loro lunghezza. Per verificare questo, elettrodi SiNW con carico simile (circa $0,9 \text{ mg cm}^{-2}$) sono stati ciclizzati all'interno di intervalli di tensione diverse: (a) 0,005 - 0,9 V, (b) 0,07 - 0,9 V e (c) 0,1-1,0 V. Le celle sono state ciclizzate a velocità C/20. La Figura 7 riporta la ciclizzazione galvanostatica di elettrodi SiNWs in diversi intervalli di tensione. La ciclizzazione nell'ampio range, fino a 5mV, è caratterizzata dalla capacità iniziale più alta, ma anche da un importante decadimento della prestazione nel corso dei cicli, circa il 4% per ciclo. Ciò non sorprende poiché viene sfruttata la massima capacità di alligazione del Si e quindi viene indotto uno stress estremo in ciascun nanofilo. Le sollecitazioni ripetute sulla ciclizzazione portano inevitabilmente al danneggiamento dell'elettrodo e alla perdita di prestazioni. Come previsto, l'aumento del cutoff anodico migliora notevolmente la stabilità dei cicli.

L'efficienza di carica è generalmente molto alta, a parte il primo ciclo. Come osservato nel profilo di tensione, vedere la figura 6, e sopra discusso, il primo processo che si verifica alla chiusura del circuito è la reazione parassita dell'elettrolita che si decompone a contatto con la superficie a basso potenziale dell'elettrodo. Questa reazione è stata osservata intorno a 0,3V e quindi si verifica qualunque sia il cutoff anodico, producendo la stessa capacità irreversibile per tutte le celle. Il risultato è che l'efficienza del primo ciclo appare essere una funzione inversa dell'estensione della finestra di tensione: 82% nella regione 0,1-1,0 V e 88% nella regione 0,005-0,9 V.

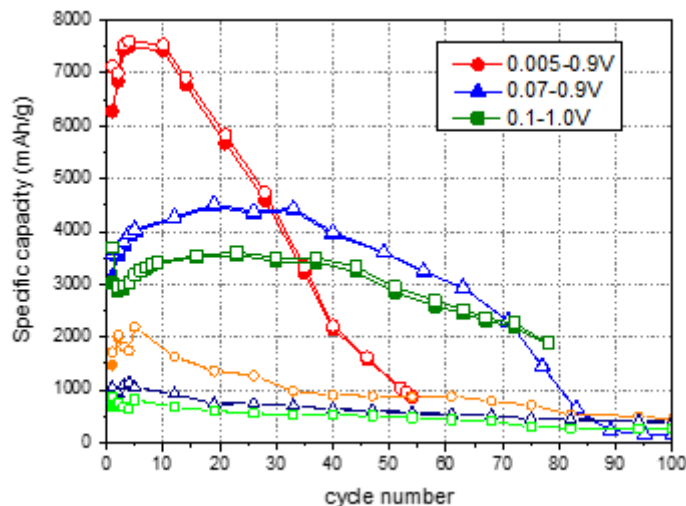


Figura 7. Capacità specifica per campioni SiNW e semplice carbon paper ciclati a C/20 all'interno di tre diverse finestre elettrochimiche. I cerchi indicano le celle ciclata nell'intervallo di tensione 0,005-0,9 V, rosso per SiNW e arancione per CP; i triangoli indicano le celle ciclata nell'intervallo di tensione 0,07-0,9 V, azzurro per SiNW e blu scuro per CP; il quadrato indica le celle ciclata nell'intervallo di tensione 0,1-1,0 V, verde oliva per SiNW e verde chiaro per CP. I simboli vuoti vengono utilizzati per la carica e i simboli pieni per la scarica.

Per confronto, la figura 7 riporta la prestazione galvanostatica dei soli supporti di carbon paper ciclati nello stesso intervallo di tensione e alla stessa densità di corrente utilizzata per gli elettrodi SiNWs. Come previsto, l'intervallo di tensione influisce anche sul contributo del carbon paper, infatti la capacità erogata nella regione di 0,005-0,9 V è circa il doppio di quella ottenuta nella finestra di tensione 0,1-1,0 V. Per quanto riguarda la stabilità della ciclazione, vale la pena notare che anche il supporto di solo CP soffre di un certo fading della capacità, tra lo 0,6-0,8% per ciclo, maggiore per il cutoff anodico più basso.

2.5 Effetto della ciclazione sulla morfologia dei nanofili.

Per valutare l'effetto dei cicli sui SiNW depositati su CP è stata condotta un'indagine di microscopia ex-situ. La Figura 8 mostra immagini SEM a basso ingrandimento di un elettrodo tal quale e altre due immagini acquisite dopo 10 e 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V. È chiaramente distinguibile una progressiva rottura delle fibre di carbonio e il distacco del materiale attivo dal substrato con conseguente perdita del contatto elettrico, fenomeno alla base della progressiva riduzione della capacità scambiata ciclo dopo ciclo.

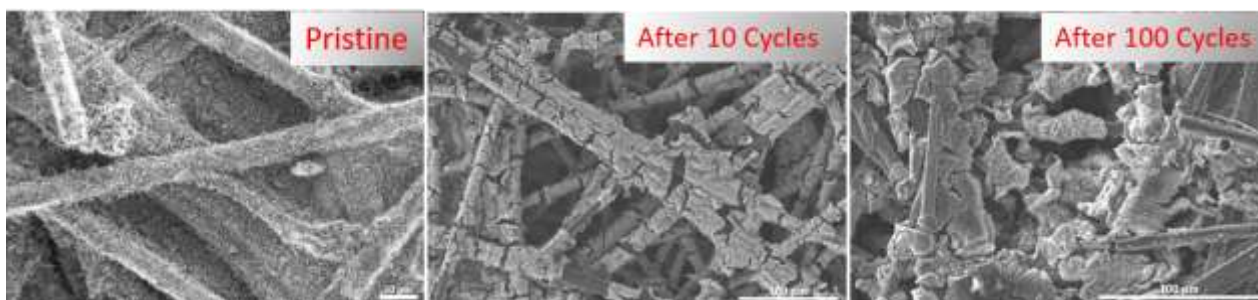


Figura 8. Immagini SEM a basso ingrandimento del campione incontaminato, dopo 10 cicli e dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V

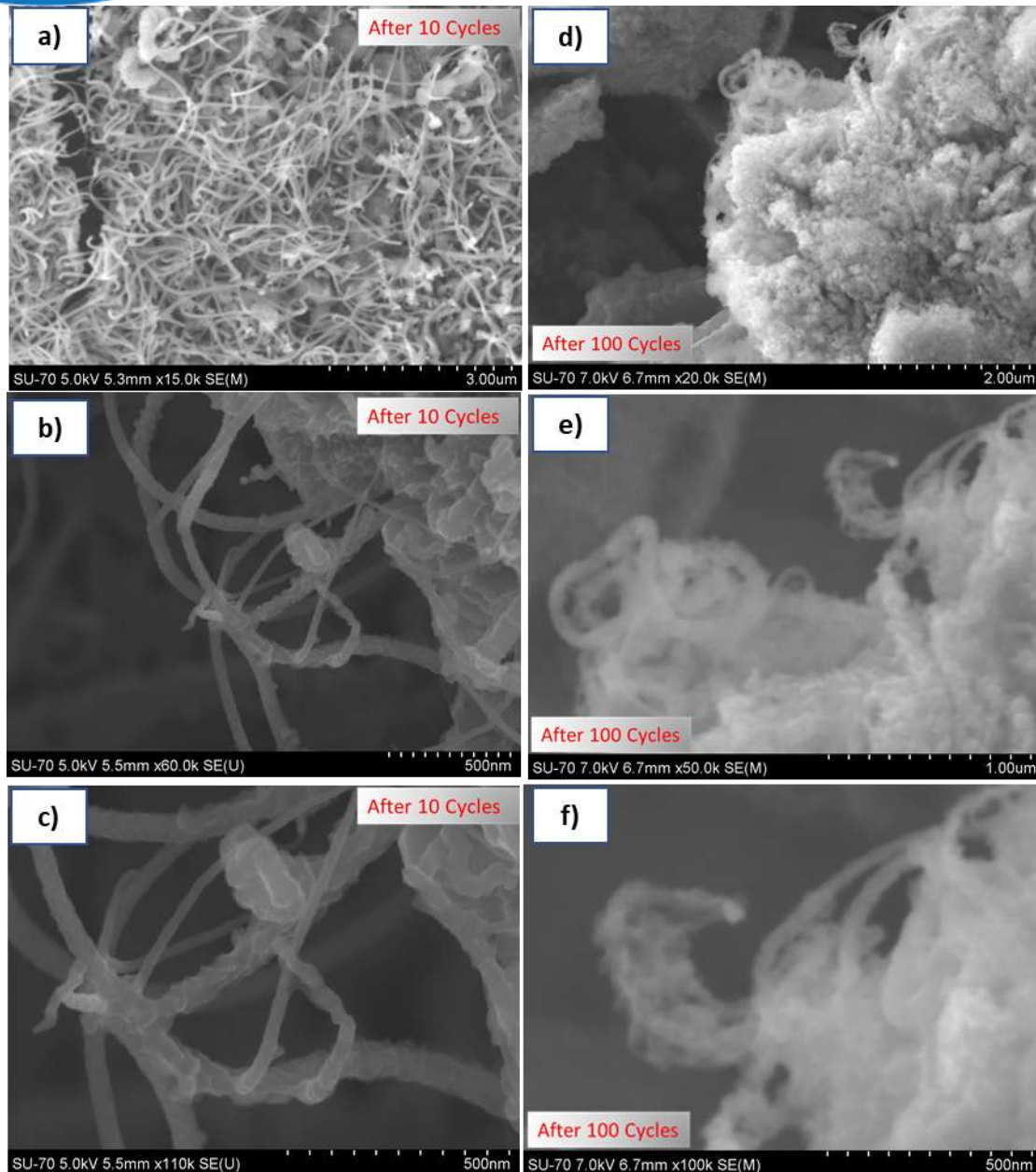


Figura 9. Immagini SEM ad alto ingrandimento di un elettrodo dopo 10 cicli (a), b), c)) e dopo 100 cicli (d), e), f)) galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V.

La Figura 9 mostra immagini SEM ad alto ingrandimento di un elettrodo dopo 10 e 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V. L'aspetto dei SiNWs cambia già al decimo ciclo a causa della variazione di volume indotta dall'alligazione: si creano globularità e coalescenze tra fili. Quando il centesimo ciclo è completato l'identità del singolo SiNW si perde e la massa dell'elettrodo ha un aspetto corallino.

La Figura 10 mostra le immagini TEM a risoluzione bassa (a) e c)) e alta (b) e d)) degli elettrodi dopo 10 e 100 cicli. Anche in questo caso è possibile osservare il cambiamento morfologico dei SiNWs. In particolare, la figura 10d, registrata dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V, mostra la dissoluzione del silicio e la formazione di pori. La formazione dei pori è una conseguenza diretta dell'espansione del volume durante il processo di litiazione. In fase di dealligazione, quando gli ioni Li vengono estratti dal Si ed il suo volume reticolare si contrae, il materiale non riacquista la stessa forma iniziale e questo determina la formazione di pori all'interno della struttura [19, 20]. I pattern SAED nell'inserto delle immagini HRTEM mostrati nelle Fig. 11 a) e b) hanno confermato la completa amorfizzazione del Si cristallino.

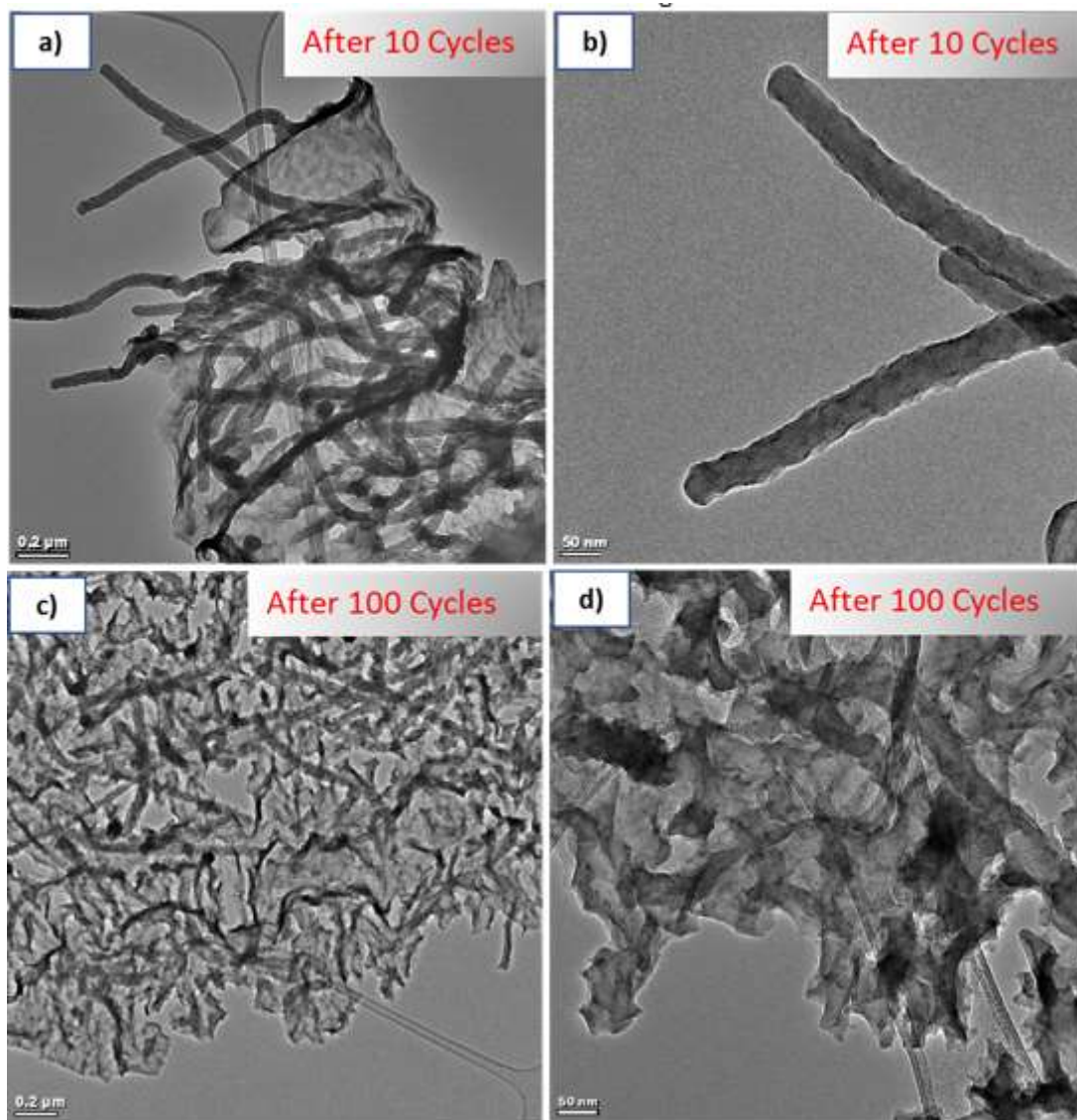


Figura 10. TEM a risoluzione bassa (a) e c) e alta (b) e d)) degli elettrodi dopo 10 e 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V.

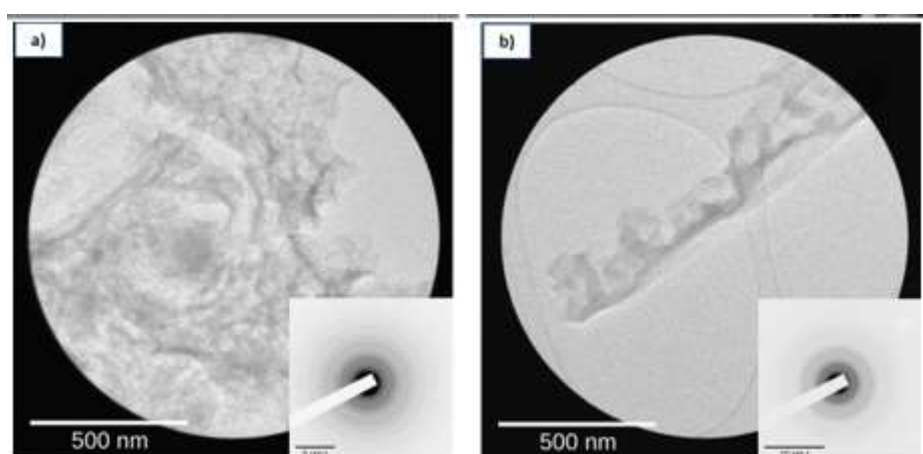


Figura 11. a) e b) HRTEM di SiNWs dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.005-0.9V.

Indagini sulle variazioni morfologiche subite da elettrodi ciclanti nell'intervallo 0.1-1.0V sono in corso per verificare l'effettivo beneficio di una alligazione meno profonda sulla stabilità morfologica.

3 Crescita di nanofili su supporti di rame.

L'interesse per substrati di rame deriva dal fatto che il rame è il portacorrente d'elezione utilizzato nei dispositivi commerciali ed essendo anche il catalizzatore utilizzato per la deposizione potrebbe esserci un vantaggio nella produzione industriale. Sono state dunque prese in considerazione varie tipologie di substrato: la schiuma (foam), la rete (grid) e lamine sottili di rame rugoso. La figura 12 riporta a confronto l'aspetto delle superfici come appare al SEM ad ingrandimenti moderati.

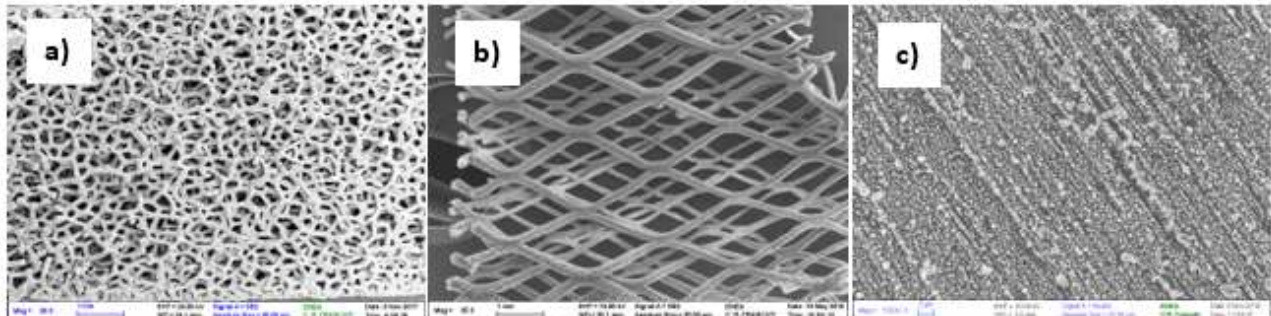


Figura 12. Microscopia elettronica a scansione dei tre substrati a confronto: a) Cu foam (~165mg-cm²), b) Cu grid (~8mg-cm²), c) lamina Cu rugoso.

La foam e la grid sono state oggetto di studi già nel 2018 [12]. Per i substrati di rame era stata messa a punto una procedura di etching in HNO₃ diluito con il duplice scopo di rimuovere lo strato superficiale di contaminanti (principalmente da CuCO₃, come da studi XPS), ed esporre una superficie pulita con una struttura a gradini (steps) nelle cui irregolarità (kinks) è possibile che si inneschi il processo di autocatalisi. La figura 13 a) evidenzia l'aspetto delle superfici a seguito dell'etching come appare al SEM ad ingrandimenti elevati.

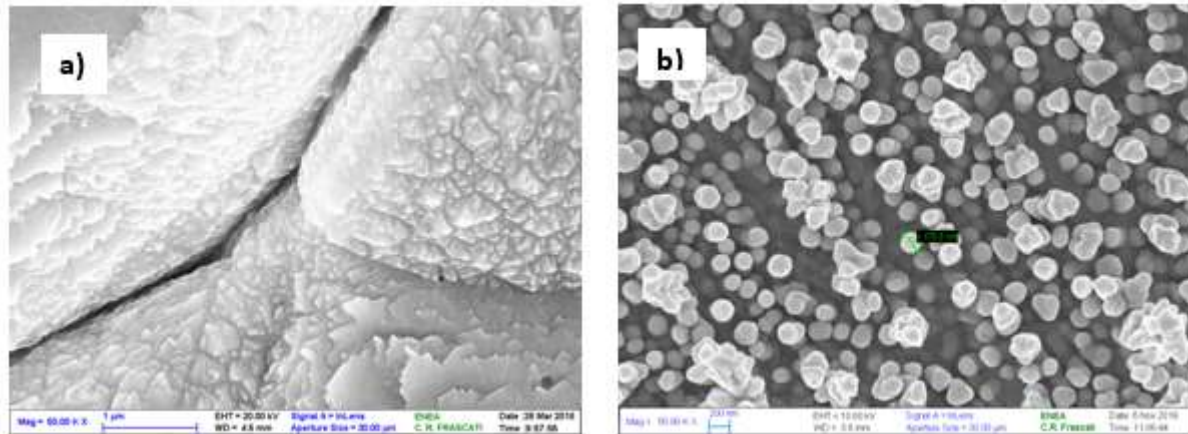


Figura 13. Ingrandimento delle superfici dei substrati a confronto: a) Cu foam dopo l'etching, b) lamina Cu rugoso.

Il confronto con la figura 13 b), mostra come la lamina di rame rugoso presenti di per sé le asperità necessarie ad innescare la crescita di nanostrutture di silicio, e che la dimensione di tali asperità è compresa tra i 100nm ed i 200nm.

L'esito delle crescite di silicio è in qualche misura inatteso. Infatti, mentre su foam e su grid la deposizione di Silicio ha prodotto morfologie nanostrutturate anche se di aspetto "corallino" (granuli di circa 200nm) piuttosto che nanofilare, la crescita su lamina rugosa non ha avuto esito positivo.

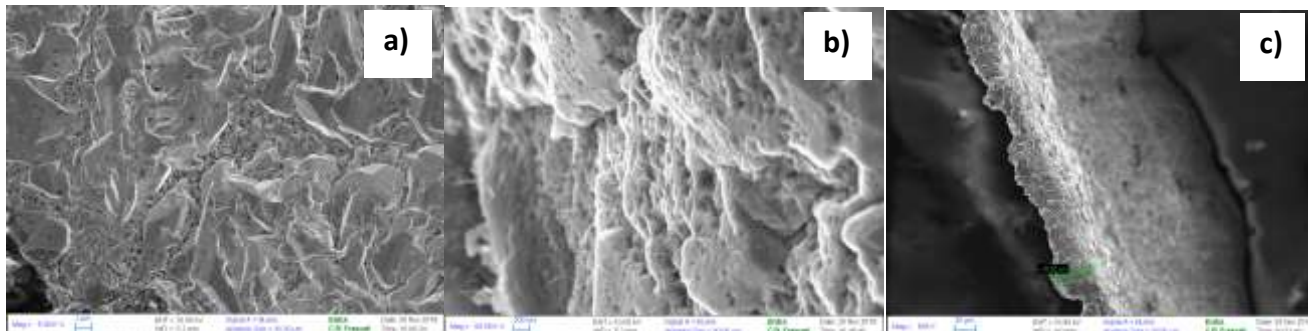


Figura 14. Immagine SEM della superficie (a e b) e di una sezione (c) del prodotto della crescita di silicio sul rame rugoso.

A parità di condizioni di deposizione, sulla lamina di rame rugoso non sono cresciute nanostrutture, ma si è verificato un completo plating su ambo le superfici del substrato. La figura 14 a) mostra la formazione di depositi massivi micrometrici di silicio che all'ingrandimento di figura 14 b) appaiono variamente porosi mentre di tanto in tanto fuoriescono sottili fili. Complessivamente il deposito ha uno spessore stimabile in 30-40 μm (figura 14c). Possiamo presumere che la densità di asperità del rame rugoso (figura 13b)) in grado di catalizzare la crescita del silicio sia dunque eccessiva e tale da promuovere una deposizione praticamente uniforme su tutta la superficie, in cui iniziali nanostrutture velocemente coalescono a formare un bulk poroso da cui i fili cresciuti più rapidamente possono eventualmente emergere.

In realtà l'assenza di nanostruttura non è l'unico inconveniente di tali elettrodi. Il substrato di rame rugoso, molto sottile, risente negativamente della presenza dell'idrogeno prodotto dalla decomposizione del silano, che viene adsorbito dal metallo provocandone l'infragilimento strutturale. Gli elettrodi tendono a sgretolarsi alla minima manipolazione.

Probabilmente l'adsorbimento di idrogeno e il conseguente infragilimento avvengono anche nella foam e nella grid, ma queste sono molto più spesse e quindi resistenti della lamina: la maglia della grid è nell'ordine dei 200 μm , mentre la lamina è spessa circa 15 μm .

La lamina di rame rugoso non è dunque un buon substrato, ma in realtà non lo sono neanche la foam e la grid a causa della loro grande massa relativamente a quella del silicio che può essere depositato in forma nanostrutturata.

4 Conclusioni

In questa annualità è stata ottimizzata la crescita di nanofili di silicio su carbon paper, in modo che non avvenisse la deposizione massiva di un film bidimensionale sull'intera superficie delle fibre, tale da costituire una fase bulk soggetta a critici stress volumetrici nel corso di pochi cicli di carica e scarica. L'obiettivo è stato raggiunto modulando i parametri di crescita, quali flusso e pressione del gas precursore silano e durata della crescita. Immagini SEM e TEM dimostrano l'ottenimento di Silicio con struttura core-shell cristallino-amorfo di diametro intorno a 70 nm, oltremodo adatti all'applicazione quali elettrodi nelle batterie Li-ione.

L'analisi del profilo di alligazione elettrochimica ha confermato la natura amorfa del Silicio costituente la parte esterna dei nanofili. Ridurre la finestra di tensione nella quale operare la ciclazione galvanostatica, ha dimostrato essere importante per migliorare la vita di ciclo dei nanofili.

Gli studi su elettrodi ciclati non sono ancora conclusi. Per il momento sono stati condotti su elettrodi che hanno subito la ciclazione galvanostatica nell'intervallo di tensione esteso, 0.005-0.9V. In questo caso è risultata evidente la perdita della morfologia core-shell nanofilare, con trasformazione in una morfologia "corallina" completamente amorfa.

Inoltre, sono stati condotti studi di crescita di nanofili mediante CVD su substrati commercialmente più diffusi a base di rame, tuttavia i risultati sono stati negativi. Infatti, la foam e la grid di rame sono substrati pesanti e non possono essere ricoperti con nanofili in misura tale da giustificare il loro impiego in termini di capacità complessiva. La lamina di rame rugoso, invece, non si presta alla crescita monodimensionale dei nanofili, in quanto si verifica una copertura bidimensionale del substrato, accompagnato da un inaccettabile infragilimento legato all'adsorbimento da parte del rame dell'idrogeno che si sviluppa nel corso della CVD.

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. M.R. Zamfir, H.T. Nguyen, E. Moyan, Y.H. Leeac, D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review", *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 9566
3. X.S. Qingliu W.J. Li, X. Xiao, A. Lott, W. Lu, B.W. Sheldon, J. Wu, "Silicon - Based Nanomaterials for Lithium - Ion Batteries: A Review", *Ad. Energy Mat.*, 2014, 4(1), 1300882
4. M.A. Rahman, G. Song, A.I. Bhatt, Y.C. Wong, and C. Wen, "Nanostructured Silicon Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 647–678
5. P. Proisini, F. Rondino, M. Moreno, C. Cento, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Pilloni, V. Orsetti, and A. Santoni, "Electrochemical Characterization of Cu-Catalysed Si Nanowires as an Anode for Lithium-Ion Cells" , *Journal of Nanomaterials*, (2020), 1-9.
6. F. Rondino, P. Reale, V. Orsetti, A. Santoni, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Della Seta - RT/2020/13/ENEA. Crescita di nanofili di silicio su carbon paper mediante CVD catalizzata da nanoparticelle di rame
7. 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.
8. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4 (1964), 89-90.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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/2018
13. F. Rondino, M. Ottaviani, A. Rufoloni, L. Della Seta, V. Orsetti, P. Reale, A. Santoni, "Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili di silicio". Report RdS/2019
14. 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.
15. 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.
16. C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, R.A. Huggins, Y. Cui, "Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires" *Journal of Power Sources* 189 (2009) 34–39
17. M. N. Obrovaca, and L. J. Krause, "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder", *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(2), A103-A108
18. E. Peled, F. Patolsky, D. Golodnitsky, K. Freedman, G. Davidi, D. Schneier, "Tissue-like Silicon Nanowires-Based Three-Dimensional Anodes for High-Capacity Lithium Ion Batteries, *Nano Lett.* 2015, 15, 3907–3916
19. Jang Wook Choi, James McDonough, Sangmoo Jeong, Jee Soo Yoo, Candace K Chan, and Yi Cui. Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures. *Nano letters*, 10(4):1409–1413, 2010.
20. Xiao Hua Liu, Yang Liu, Akihiro Kushima, Sulin Zhang, Ting Zhu, Ju Li, and Jian Yu Huang. In situ tem experiments of electrochemical lithiation and delithiation of individual nanostructures. *Advanced Energy Materials*, 2(7):722–741, 2012.