

F. RONDINO, P. REALE, V. ORSETTI, A. SANTONI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute,
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica
Centro Ricerche Frascati, Roma

M. OTTAVIANI

Dipartimento SBAI, "La Sapienza" Università di Roma
Via del Castro Laurenziano 7, Roma
Dipartimento di Tecnologie Energetiche
Centro Ricerche Casaccia, Roma

A. RUFOLONI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Sezione Superconduttività
Centro Ricerche Frascati, Roma

L. DELLA SETA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Produzione, Conversione e Uso Efficiente dell'Energia
Laboratorio Sviluppo Processi Chimici e
Termofluidodinamici per l'Energia
Centro Ricerche Casaccia, Roma

**CRESCITA DI NANOFILI DI SILICIO
SU CARBON PAPER MEDIANTE CVD
CATALIZZATA DA NANOPARTICELLE DI RAME**

RT/2020/13/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

F. RONDINO, P. REALE, V. ORSETTI, A. SANTONI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute,
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica
Centro Ricerche Frascati, Roma

M. OTTAVIANI

Dipartimento SBAI, "La Sapienza" Università di Roma
Via del Castro Laurenziano 7, Roma
Dipartimento di Tecnologie Energetiche
Centro Ricerche Casaccia, Roma

A. RUFOLONI

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare
Sezione Superconduttività
Centro Ricerche Frascati, Roma

L. DELLA SETA

Dipartimento Tecnologie Energetiche
Divisione Produzione, Conversione e Uso Efficiente dell'Energia
Laboratorio Sviluppo Processi Chimici e
Termofluidodinamici per l'Energia
Centro Ricerche Casaccia, Roma

CRESCITA DI NANOFILI DI SILICIO SU CARBON PAPER MEDIANTE CVD CATALIZZATA DA NANOPARTICELLE DI RAME

RT/2020/13/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina www.enea.it

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

CRESCITA DI NANOFILI DI SILICIO SU CARBON PAPER MEDIANTE CVD CATALIZZATA DA NANOPARTICELLE DI RAME

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

Riassunto

Nell'ambito dello studio di nuovi materiali anodici per migliorare le prestazioni 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. In questo rapporto verrà messo in evidenza come l'ottimizzazione dei parametri di crescita sia un passaggio cruciale per crescere nanofili con la morfologia idonea per il loro utilizzo come materiale anodico nelle batterie. In particolare, vengono mostrati i risultati ottenuti sulla morfologia e struttura dei nanofili variando opportunamente parametri di flusso, pressione del gas precursore e durata della crescita. I campioni ottenuti sono stati analizzati mediante Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) e X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ottenendo importanti informazioni morfologiche sulla dimensione dei nanofili e sulla loro struttura. I nanofili così ottenuti verranno poi caratterizzati elettrochimicamente per il loro utilizzo come anodi.

Parole chiave: chemical vapour deposition, nanofili di silicio, batterie a litio

Abstract

In the research field of new anodic materials for improving the Li-ion batteries performance, we have grown silicon nanowires on carbon paper substrate by Cu-catalysed Chemical Vapour Deposition (CVD) method. In this report, great effort is aimed at the optimization of the growth parameters to obtain nanowires with a morphology suitable for their application as anodes in lithium ion batteries. In particular, recent results on the morphology and structure of Si nanowires obtained changing the flux and pressure of the precursor gas and the growth time are shown. The samples are analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in order to obtain fundamental information on the dimension and structure of nanowires. Then the samples will be electrochemically characterized for their use as anodes.

Key words: chemical vapour deposition, silicon nanowires, lithium ion batteries

INDICE

1. Introduzione

2. Crescita di nanofili di Si mediante CVD

2.1 Funzionalizzazione del substrato

2.2 Apparato sperimentale per la crescita

2.3 Caratterizzazione dei nanofili

3. Risultati sperimentali e Discussione

3.1 Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili

3.2 Caratterizzazione dei nanofili mediante TEM e XPS

4. Conclusioni

Ringraziamenti

Bibliografia

1 Introduzione

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

Attualmente, l'attenzione è rivolta allo sviluppo di materiali e nuovi 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 per l'anodo, perchè data la sua elevata capacità teorica di circa 10 volte quella della grafite (4.200 mAhg^{-1} contro 370 mAhg^{-1} della grafite usata nelle batterie commerciali), potrebbe portare ad un incremento della densità di energia ³.

Il silicio bulk ha rivelato grandi limiti dovuti essenzialmente alla polverizzazione dell'elettrodo durante i cicli di carica e scarica; infatti l'elevato aumento di circa il 320% del volume delle particelle di silicio conseguente all'alligazione di litio ne provoca la frattura, con conseguente perdita di contatto elettrico e in ultima analisi perdita di capacità dell'elettrodo.

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 microstrutturato. 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.

Nonostante queste incoraggianti premesse, ancora oggi le celle che utilizzano come elettrodo nanofili di silicio non raggiungono livelli ottimali e soddisfacenti 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 ⁴.

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.

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 ⁵. 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 CP (Toray TGP-H-090) è un substrato molto leggero formato da fibre carboniose che raggiunge uno spessore di circa 0.3 mm. Rispetto ad altri substrati, la sua struttura porosa permette di crescere i nanofili su tutto il volume e quindi di ottenere elevate quantità di silicio disponibile come materiale anodico per l'applicazione nel campo delle batterie a litio ⁶.

A tale scopo, in passato è stato osservato che il diametro dei nanofili influenza le prestazioni dell'elettrodo in termini di vita di ciclo ed in particolare nanofili con diametro di circa 70 nm hanno una ciclabilità superiore

rispetto a quelli con diametro di circa 400 nm ⁷. Per questo motivo, abbiamo ritenuto di dover approfondire l'effetto dei principali parametri della crescita CVD, quali flusso e pressione del gas silano e durata, per essere in grado di ottimizzare la morfologia dei nanofili prodotti.

In questo lavoro verrà mostrato come i parametri di sintesi influenzano la morfologia dell'elettrodo a base di silicio attraverso studi di microscopia elettronica a scansione (SEM) 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.

2 Crescita di nanofili di Si mediante CVD.

La CVD è il metodo più comunemente utilizzato per ottenere nanofili di silicio con morfologia controllata ⁵. 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 silano. Generalmente come metallo viene utilizzato l'oro che, attraverso il meccanismo del vapour liquid solid (VLS), facilmente catalizza la crescita dei nanofili [5,8-9]. In questo caso, ponendo la temperatura del substrato a circa 360 °C, si formano gocce di una lega eutettica Si/Au. Infatti, il gas precursore, esposto alla temperatura del substrato, si dissocia con la formazione di atomi di silicio che tendono a diffondere preferenzialmente nel liquido e nucleare all'interfaccia solido - liquido; ne risulta una crescita unidirezionale che porta alla formazione dei "fili" (vedere Fig.1). Diversamente dalla maggior parte degli approcci riportati in letteratura, presso il Laboratorio FSN-TECFIS-MNF dell'ENEA C.R. Frascati preferiamo utilizzare il rame come catalizzatore che, a differenza dell'oro, 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 abbastanza complesso e, piuttosto che con un meccanismo VLS, si crede che a temperature inferiori a 800 °C la crescita avvenga principalmente mediante un meccanismo denominato Vapour Solid Solid (VSS) ¹⁰. La quantità dei nanofili cresciuta viene determinata pesando il campione prima e dopo la sintesi mediante una microbilancia (Sartorius SECURA 125-1S).

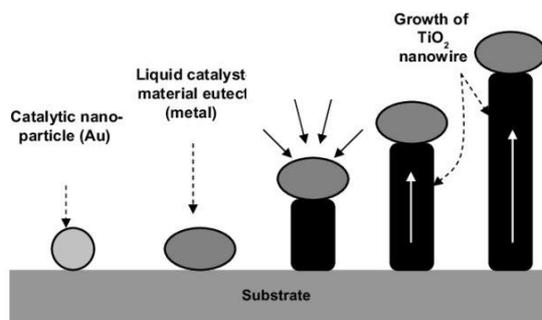


Figura 1. Schema del meccanismo VLS.

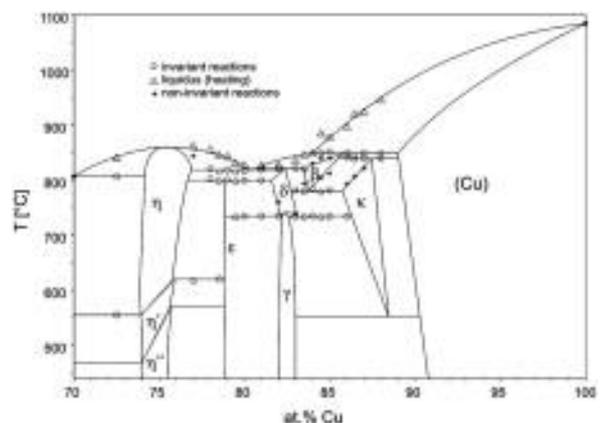


Figura 2. Diagramma di fase Cu/Si.

2.1 Funzionalizzazione del substrato

Di seguito verrà descritto in maniera dettagliata la procedura di funzionalizzazione del substrato perché è un passaggio cruciale per la crescita dei nanofili mediante CVD.

Nel nostro caso, 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 alcuno 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 misurati mediante Dynamic Light Scattering (DLS). Per depositare le nanoparticelle disperse è stato utilizzato un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medico adattato per i nostri scopi (ClennyA). In Fig.3 viene mostrato uno schema del sistema.

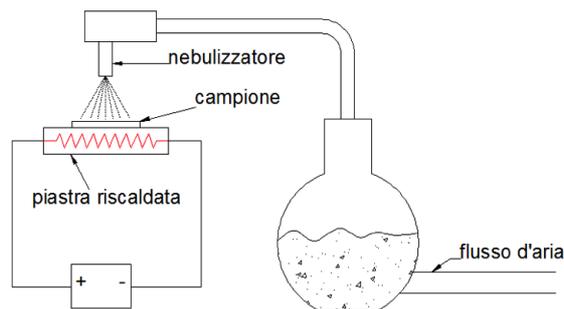


Figura 3. Schema del nebulizzatore utilizzato per la funzionalizzazione.

In questo procedimento di deposizione, mediante l’azione di un flusso di aria, la dispersione colloidale inserita nell’apposita ampolla viene trasformata in un aerosol 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 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 riproducibile e uniforme su tutta la superficie del substrato è stato necessario realizzare mediante stampante 3D (CUBEPRO) un apposito ugello a singola apertura con diametro di circa 0.8cm. L’analisi mediante SEM (non mostrata in questo rapporto) ha evidenziato essenzialmente la presenza di nanoparticelle

di rame da circa 40nm, ma anche di agglomerati per lo più di 300nm di diametro ed eccezionalmente agglomerati di rame di grandi dimensione (1-2micron) che provengono dalla dispersione iniziale.

2.2 Apparato sperimentale per la crescita

Come già descritto in altri lavori ^{11,12}, la crescita dei nanofili mediante CVD avviene in un tubo di quarzo inserito all'interno di un forno (modello Lenton) che può raggiungere la temperatura di 1200 °C. Per ottenere un apparato 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 Fig.4. Il substrato funzionalizzato con le nanoparticelle di rame viene introdotto all'interno del tubo di quarzo mediante un portacampioni 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 (circa 600°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.

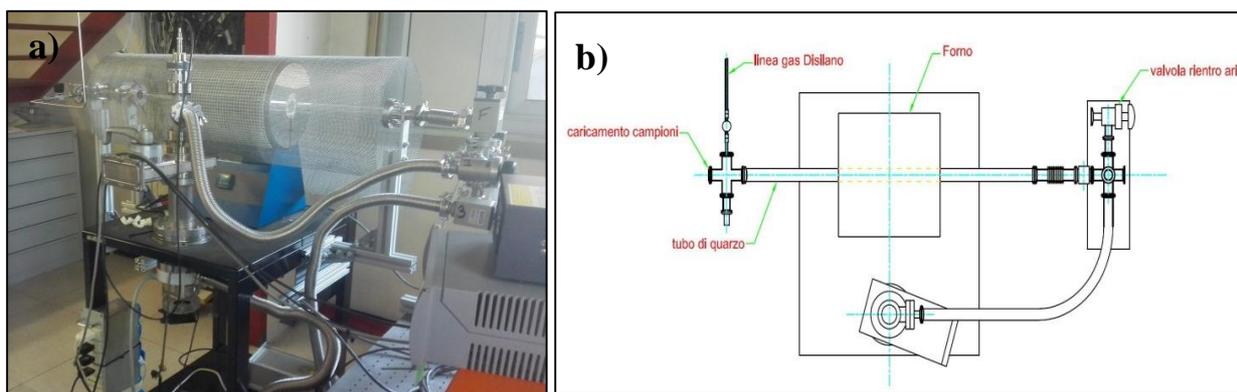


Figura 4. Foto a) e schema b) del forno dedicato alla crescita dei nanofili mediante CVD.

2.3 Caratterizzazione dei nanofili

Tutti i campioni sono stati analizzati morfologicamente mediante SEM (SEM, HR-FEGSEM LEO 1525 e Tescan Vega 3 with LaB6 source), con contestuale acquisizione di microanalisi elementare, EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). L'indagine TEM è stata eseguita presso il Bernal Institute dell'Università di Limerick in Irlanda con un microscopio elettronico a trasmissione (TEM, JEOL JEM-2100F field emission microscope) equipaggiato con una camera CCD (Gatan Ultrascan CCD) e detector EDAX Genesis EDS.

Per l'analisi TEM i nanofili sono stati rimossi dal substrato di carbon paper immergendoli in etanolo in vasca ad ultrasuoni per almeno 2h. Successivamente una goccia di sospensione di nanofili viene posta su una griglia di oro per l'analisi TEM.

Gli spettri XPS sono stati acquisiti in un sistema di analisi in Ultra-Alto Vuoto (UHV) mediante una sorgente Al-K α non monocromatizzata (PSP) ed un analizzatore CLAM2 (VG) operante a pass energy costante.

3 Risultati sperimentali e Discussione

3.1 Ottimizzazione dei parametri di crescita e caratterizzazione morfologica dei nanofili.

Con l'intenzione di ottenere nanofili con una morfologia ottimale per il loro utilizzo come elettrodi nelle batterie al litio, sono stati variati opportunamente i parametri di crescita. Di seguito, verranno mostrate differenti morfologie di nanofili ottenute variando pressione (P) e flusso del gas (F) insieme con la durata della crescita (t), mantenendo la temperatura del substrato costante. La temperatura del substrato viene mantenuta a 620°C, molto inferiore a quella dell'eutettico Si/Cu che è di 803 °C. E' stato già dimostrato che anche a temperature inferiori dell'eutettico è possibile crescere nanofili con una elevata densità mediante il meccanismo Vapour Solid Solid (VSS)^{5,8,12}. Tutti i campioni che verranno mostrati sono stati ottenuti funzionalizzando il substrato di carbon paper con 3ml di dispersione di rame da 4*10⁻³g/L utilizzando sempre la stessa procedura descritta nel paragrafo precedente.

In tabella 1 vengono riportate le sintesi dei nanofili avvenute in differenti condizioni di crescita.

Recentemente, abbiamo mostrato che utilizzando un flusso ed una pressione del gas precursore di 6sccm e 2 Torr, rispettivamente, la durata di crescita doveva essere di almeno 12 minuti per ottenere nanofili uniformemente distribuiti sul substrato con diametro di circa 300 nm e lunghezze di alcuni micron (CP47 in tabella 1)¹². In Fig. 5 riportiamo l'immagine SEM di nanofili con queste caratteristiche morfologiche che denomineremo TYP1. Effettuando una più accurata indagine morfologica è stata individuata anche la presenza di uno strato di silicio di qualche micron tra il substrato e i nanofili attribuito probabilmente ad una durata di crescita maggiore di quella necessaria per la crescita mediante CVD⁶. Questo strato potrebbe essere una delle cause della drastica perdita di capacità, dopo pochi cicli di carica/scarica, osservata, in passato, nelle celle elettrochimiche¹².

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 crescere nanofili mediante CVD. Vengono anche riportati per i singoli campioni diametro (dia) dei nanofili e strato di silicio presente (Si) tra substrato CP e nanofili.

Campione	T (°C)	P(Torr)	F (sccm)	t (minuti)	dia (nm)	Spessore strato Si
CP47	620	2	6	12	300	>1µm
CP63	620	0.5	3	30	200-300	>1µm
CP65	620	1	3	30	200-300	>1µm
CP66	620	1.5	3	30	200-300	>1µm
CP77	620	0.5	1	30	200-300	≤1µm
CP78	620	0.5	1	15	200-300	≤1µm
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

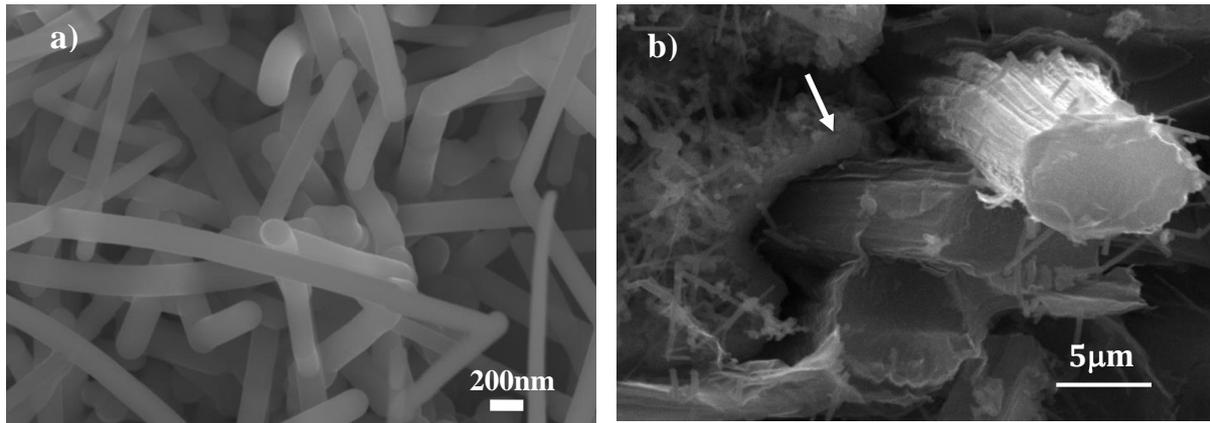


Figure 5. Nanofili di Si di diametro di circa 300nm cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 6 sccm e 2 Torr a); lo strato di Si di circa qualche micron è indicato con una freccia nella figura b).

Quindi, per diminuire contemporaneamente sia il diametro dei nanofili che lo spessore di questo strato abbiamo ridotto sistematicamente il flusso e la pressione del silano. Come riportato in Tab.1, è stato dimezzato il flusso del gas da 6sccm a 3sccm riducendo contemporaneamente anche la pressione del silano nel tubo durante la crescita. In queste condizioni la durata della crescita è stata circa raddoppiata a 30 minuti. Con una durata di crescita di circa 30 minuti ed un flusso del gas silano di 3sccm abbiamo variato la pressione del gas precursore da 1 a 0.5 Torr mantenendo flusso del gas e durata della crescita sempre costanti (CP63,65,66). In queste condizioni otteniamo nanofili con un diametro variabile da 200 nm a 300 nm con lunghezze di circa 2µm. Quindi non osserviamo una sostanziale differenza con i nanofili precedentemente descritti della TYP1.

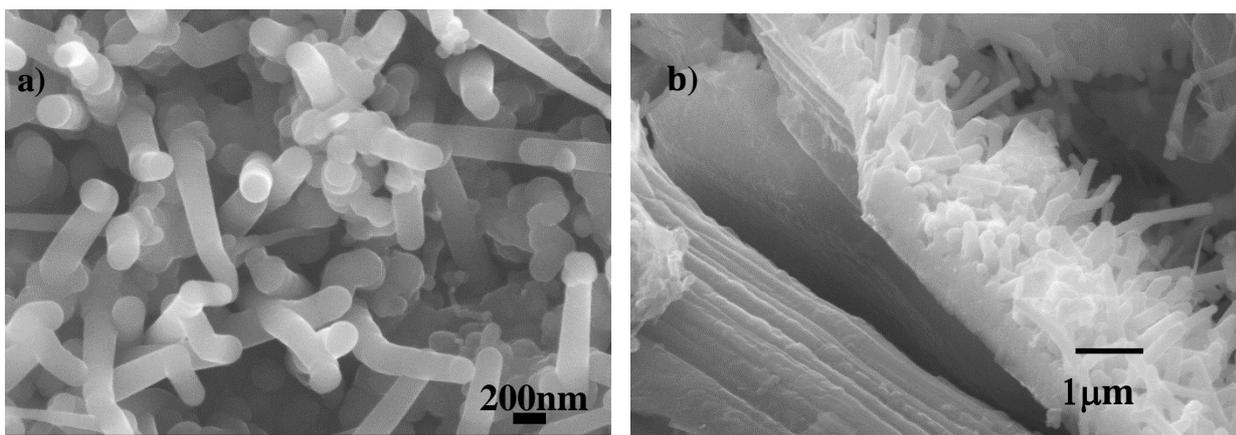


Figura 6. Immagini SEM di nanofili di Si di diametro tra 200- 300nm cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 1 Torr per una durata di circa 30 minuti; lo strato di Si di circa 1 µm b).

Seguendo questa procedura, si sono 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'area del substrato con un diametro sempre nel range tra 200nm e 300nm come mostrato in Fig. 6. In questo caso, abbiamo osservato una diminuzione dello strato di Si tra il substrato ed i nanofili; si passa da uno spessore maggiore di 1 μm come nella TYP1 a uno strato di circa 1 μm . Questa tipologia di nanofili verrà indicata come TYP2.

Fissate le condizioni di flusso e pressione del silano (1 sccm e 0.5 torr rispettivamente), abbiamo variato l'altro parametro, la durata della crescita. Cercando di diminuire contemporaneamente sia il diametro che lo spessore dello strato di silicio che si interpone tra il substrato e i nanofili, abbiamo ridotto gradualmente il tempo di crescita da 30' fino a 4', come riportato in Tab.1 (CP77,78,79,85,80).

La tabella e l'analisi SEM mostrata in Fig.7 mostrano chiaramente che con una durata della crescita ridotta a 8' il diametro dei nanofili passa da 300 nm a circa 80 nm. Inoltre 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 la dimensione delle nanoparticelle di rame utilizzate come catalizzatore e lo strato di Si difficilmente rilevabile mediante SEM.

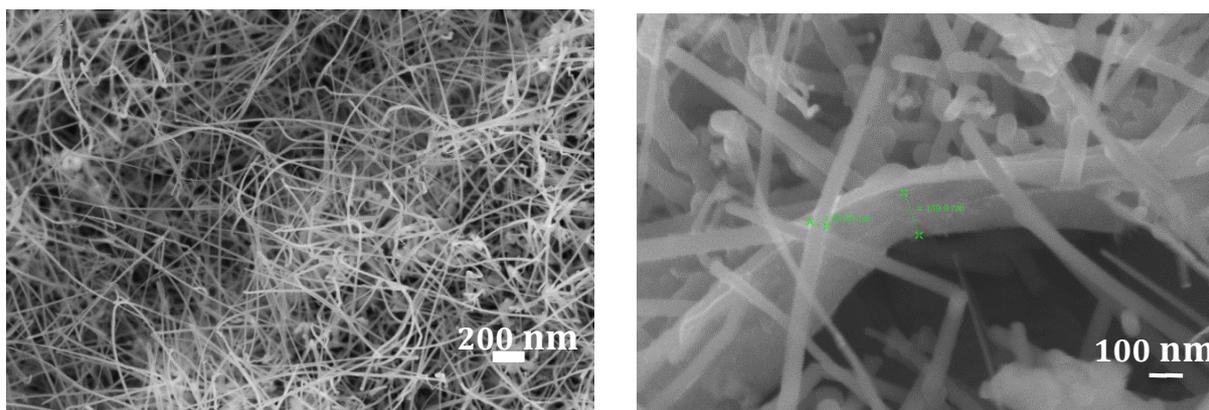


Figura 7. Immagini SEM di nanofili di Si da 80nm di diametro cresciuti mediante CVD con flusso e pressione del gas rispettivamente a 1 sccm e 0.5 Torr per una durata di circa 8 minuti; lo strato di Si di circa 200nm b).

3.2 Caratterizzazione dei nanofili mediante TEM e XPS.

Come già specificato 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 Fig.8. L'analisi TEM è stata effettuata su due distinte tipologie di nanofili, TYP1 e TYP3, in cui i parametri di crescita erano stati variati in maniera significativa e le immagini SEM avevano già mostrato una evidente differenza nel diametro dei nanofili (300nm per TYP1 e 80nm per TYP3). In entrambi i casi è presente la tipica struttura con core cristallino delle dimensioni delle nanoparticelle di rame utilizzate come catalizzatore ed una shell amorfa la cui dimensione dipende essenzialmente dalla durata della crescita. Questa duplice morfologia è considerata fondamentale 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 serve come supporto meccanico ².

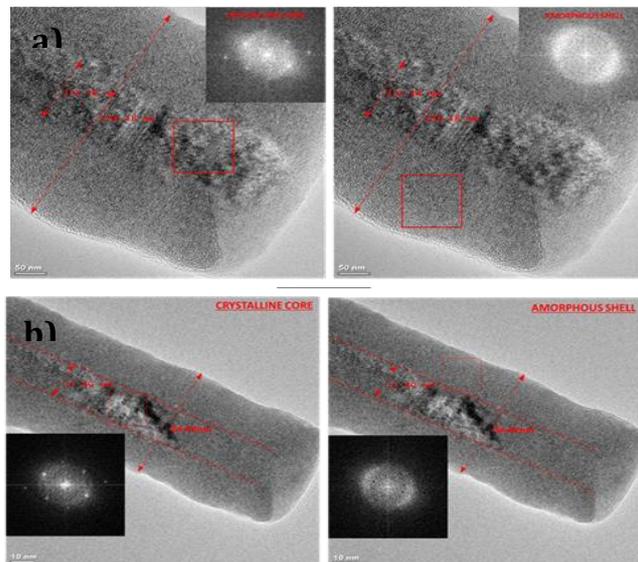


Figura 9. Immagini TEM di nanofili della TYP1 a) e della TYP3 b).

Inoltre un'ulteriore indagine mediante immagini STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) ed analisi EDXS (Energy Dispersive X-ray Analysis) conferma la presenza della particella metallica di rame in cima al nanofilo (Fig. 9).

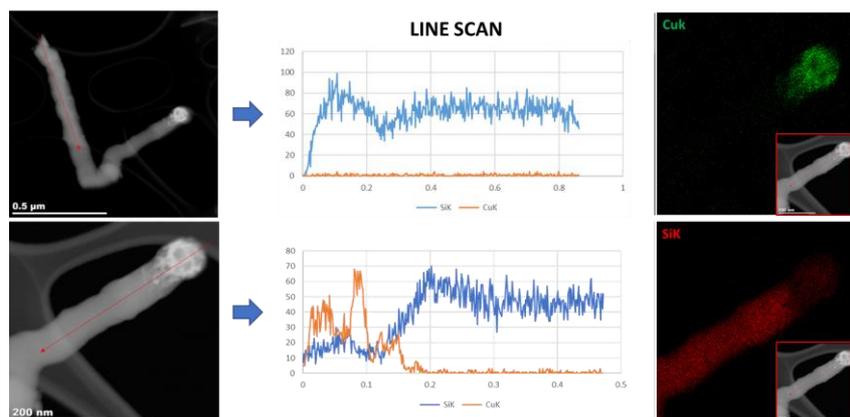


Figura 10. Analisi TEM del nanofilo di silicio.

Un'ulteriore indagine mediante spettroscopia elettronica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) e spettroscopia Auger ha permesso di confermare la composizione dei nostri nanofili.

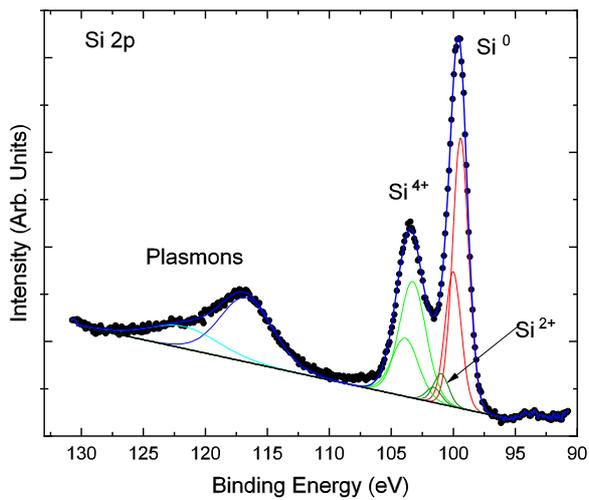


Figura 11. Spettro di fotoemissione XPS del livello di core Si 2p del campione CP97.

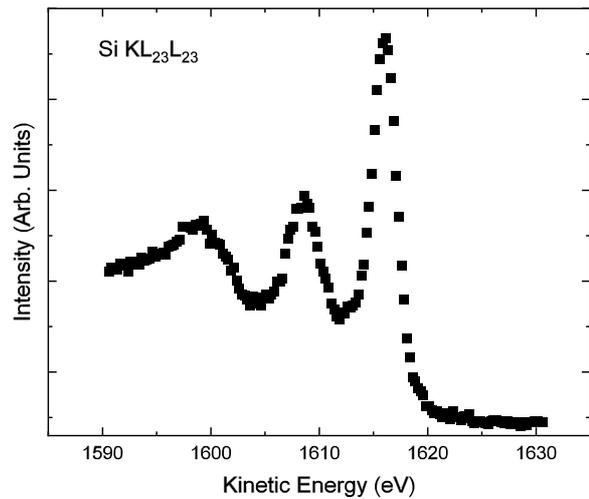


Figura 12. Spettro Auger del campione CP97.

L'indagine SEM del campione CP97 (vedi Tab.1) mostra la presenza di fili di circa 50 nm molto densi sulla superficie del CP. 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, SiO₂ e di un subossido SiO_x¹³ con stato di ossidazione (II). La Fig. 11 mostra la riga di fotoemissione del livello di core del Si2p. Nello spettro XPS 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. Dalla figura si ricava che la riga di fotoemissione del livello di core del Si2p è caratterizzata da due strutture a 99.4 eV e 103.3 eV, che sono assegnate rispettivamente al Si e a SiO₂. Un'altra struttura è visibile a circa 17.3 eV dal Si ed è assegnata al plasmon di volume del Si. In Fig.11 è mostrato anche il best fit ottenuto per questo spettro. Oltre alle strutture attribuite a Si e SiO₂ 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 plasmon di volume dovuto a SiO₂. La Fig.12 mostra lo spettro Auger del SiKLL. In accordo con la forma di riga del Si2p, 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 KL2,3L2,3 pari a 1616 eV. Questi valori concordano con dati in letteratura per un film di Si¹⁴.

4. Conclusioni

In questo lavoro sono stati cresciuti nanofili di silicio mediante crescita CVD su substrati di carbon paper per utilizzarli come anodi in batterie Li-ione. In particolare, abbiamo studiato l'influenza dei parametri di crescita sulla morfologia e struttura dei nanofili. Questa indagine ha permesso di ottimizzare le condizioni sperimentali di crescita per ottenere nanofili di Si con la morfologia ottimale per il loro utilizzo come elettrodi nelle batterie ed eliminare lo strato di silicio tra i nanofili ed il substrato. Gli anodi di Si nanostrutturato così ottenuti sono stati caratterizzati morfologicamente mediante immagini SEM e TEM, ed un'ulteriore analisi spettroscopica

mediante XPS. Successivamente questi nanofili verranno caratterizzati elettrochimicamente come anodi in batterie Li ione.

Ringraziamenti

Questo lavoro è stato compiuto nell'ambito delle attività "Ricerca Sistema Elettrico" finanziato dal Ministero dello Sviluppo Economico. Si ringrazia il Dott. Pier Paolo Prosini e la Dott.ssa Rosa Maria Montereali per il proficuo contributo alla discussione dei risultati. Inoltre gli autori ringraziano e il Dott. Killian Stokes, Dott. Hugh Geaney e Prof. Kevin M. Ryan dell'Università di Limerick per il loro fondamentale supporto alla caratterizzazione morfologica dei nanofili di silicio, in particolare per l'analisi TEM.

Bibliografia

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, 31–35, (2008).
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, 491–495, (2009).
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, 3370–3374, (2009).
4. M.-H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, et al., "Silicon nanotube battery anodes", *Nano Lett.*, 9, 3844–3847, (2009).
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, 2681–2702, (2009).
6. E. Peled, D. B. Tow, A. Merson, et al., "Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies", *J. Power Sources*, 97–98, 52–57, (2001).
7. A. Gohier, B. Laik, J-P Pereira-Ramos, C.S. Cojocar, P. Tran-Van, "Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 203, 135–139, (2012).
8. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", *Appl. Phys. Lett.*, 4, 89–90, (1964).
9. M.R. Zamfir, H.T. Nguyen, E. Moyen, Y.H. Lee, D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review", *J Mater Chem A*, 1, 9566–9586, (2013).
10. G. A. Bootsma and H. J. Gassen, "A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium", *J. Cryst. Growth*, 10, 223–227, (1971).
11. 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 ENEA-MISE RdS/2017.
12. 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*, AIP Conf. Proc. 2145, <https://doi.org/10.1063/1.5123571>, (2018)
13. F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, "Microscopic Structure of the SiO₂/Si Interface", *Phys. Rev. B.*, 38, 6084–6096, (1988).
14. E. Paparazzo, M. Fanfoni, E. Severini, "Studies on the Structure of the SiO_x/SiO₂ Interface", *Appl Surf Sci.* 56–8, 866–872, (1992).

ENEA
Servizio Promozione e Comunicazione
www.enea.it

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati
settembre 2020