



Ricerca di Sistema elettrico

## Erosione chimica di schiuma di rame per crescita autocatalitica di nanofili di silicio

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

## EROSIONE CHIMICA DI SCHIUMA DI RAME PER CRESCITA AUTOCATALITICA DI NANOFILI DI SILICIO

F. Rondino<sup>1</sup>, V. Orsetti<sup>1</sup>, A. Rufoloni<sup>2</sup>, M. Ottaviani<sup>3</sup>, A. Santoni<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ENEA FSN-TECFIS-MNF

<sup>2</sup> ENEA FSN-COND

<sup>3</sup> Università di Roma Sapienza, ENEA DTE-PCU-SPCT

Dicembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi - Accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 CRESCITA SU CU.....	4
2.1 STUDIO MEDIANTE XPS E SEM DEL SUBSTRATO DI CU FOAM.....	5
2.2 CRESCITA DI NANOFILI DI SI SU CU FOAM.....	6
2.3 CU GRID.....	7
3 CONCLUSIONI.....	8
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	8

## Sommario

Il corrente accordo di programma prevede una parte dedicata allo studio di nuovi materiali anodici nanostrutturati da utilizzare nelle batterie Li-ione. In questo trimestre, in base alla continuazione del lavoro effettuato nel periodo precedente, si è concentrato lo studio sui substrati di Cu.

In questo rapporto sono presentati i risultati ottenuti nella sintesi Chemical Vapour Deposition (CVD) di nanofili di Si cresciuti su rame, in forma rispettivamente di Cu “foam” (poroso) e di griglia sottile senza catalizzatore.

Gli studi di X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) e SEM hanno permesso di stabilire la presenza di uno spesso strato di contaminante sulla superficie del rame poroso che impedisce la crescita di nanostrutture e che è stato identificato come  $\text{Cu}^{2+}$  nella forma di  $\text{CuCO}_3$  e possibilmente  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

I substrati di Cu preparati con un etching chimico e utilizzati per la crescita CVD di nanofili hanno mostrato la presenza di nanostrutture superficiali.

## 1 Introduzione

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

Nel periodo Ottobre 2017-Settembre 2018 ci siamo concentrati sullo studio della crescita di nanofili di Si su tipi diversi di carbon paper (CP) che sono stati poi utilizzati come anodi in cella elettrochimica. I substrati di CP sono stati dapprima caratterizzati con X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in modo da determinarne l'esatta composizione e poi osservati tramite Scanning Electron Microscopy (SEM). Nell'ottica di un ulteriore alleggerimento dell'architettura della cella, abbiamo parallelamente iniziato lo studio della crescita di nanofili di Si (SiNW, Si nanowires) direttamente su substrati di rame. La crescita su Cu permetterebbe di ottenere il materiale anodico attivo direttamente sull'elettrodo conduttore. Studi preliminari sono stati effettuati su Cu foam, che, analogamente al CP possiede una struttura microporosa. Nel trimestre Ottobre-Dicembre 2018 sono continuati gli studi sui substrati di Cu foam e anche su una struttura a griglia con passo dell'ordine del millimetro. Il Cu foam è stato analizzato mediante XPS e SEM. I substrati di Cu sottoposti ad una procedura efficace di etching chimico messa a punto nel periodo precedente hanno permesso la crescita di nanostrutture di Si in autocatalisi, ovvero senza l'uso di catalizzatore metallico aggiunto.

## 2 Crescita su Cu

La descrizione delle tecniche e apparati sperimentali utilizzati per la caratterizzazione e crescita di nanofili di silicio sono descritte nel rapporto PAR2017 (Ottobre 2017-Settembre 2018).

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

Studi XPS precedenti [1] hanno dimostrato che la superficie di Cu foam presenta Cu fondamentalmente nello stato di ossidazione  $2^+$  e che un etching chimico con acido nitrico risulta più efficace che con acido acetico in quanto il Cu risulta più vicino ad uno stato metallico ( $\text{Cu}^0$ ). La caratterizzazione XPS riportata in [1] è stata ulteriormente approfondita tramite la misura dell'emissione Auger LMM del Cu ottenuto dopo i diversi attacchi chimici. Combinando insieme le informazioni sulla posizione di Cu LMM e Cu  $2p_{3/2}$  si può ottenere un quadro più chiaro dello stato di ossidazione del Cu mediante un diagramma di Wagner [2].

La Fig. 2 mostra il Wagner plot per il Cu riprodotto da Ref. [2] sul quale sono riportati in ordinata i valori dell'energia cinetica  $E_k$  della transizione Auger Cu LMM e la binding energy  $E_b$  del Cu  $2p_{3/2}$  sull'ascissa misurati sui campioni di Cu Foam. L'incrocio delle coppie di rette blu, rosse e verdi indica la posizione sul diagramma dei nostri campioni. La coppia di rette rossa indica il Cu foam "as inserted" e l'incrocio cade in una zona vicina a  $\text{CuCO}_3$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . La coppia blu indica il Cu foam dopo etching in  $\text{HNO}_3$  e l'incrocio cade vicino al Cu metallico. In ultimo la coppia verde indica il Cu foam dopo etching in acido acetico e la zona d'incrocio cade in una zona vicina a  $\text{CuCN}$ . I dati ottenuti con XPS permettono di interpretare la morfologia

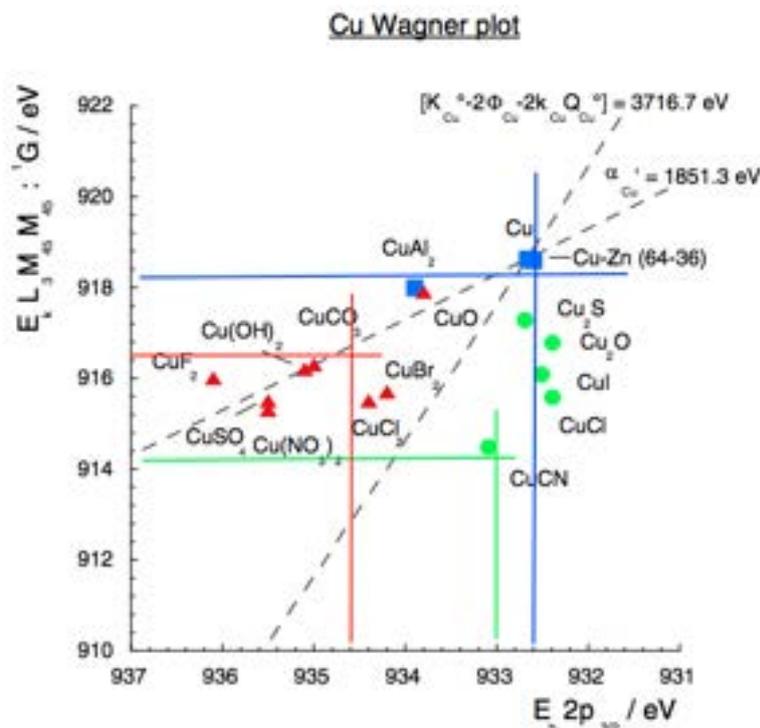


Fig. 2. Diagramma di Wagner ricavato dalla Ref. 2

osservata al SEM. In Fig. 3a e 3b si vede rispettivamente la superficie del Cu foam attaccato con  $\text{HNO}_3$  e quella attaccata con acido acetico.

Nel caso di etching in  $\text{HNO}_3$  la foto SEM (Fig.3a) mostra una superficie libera da contaminanti che mostra i

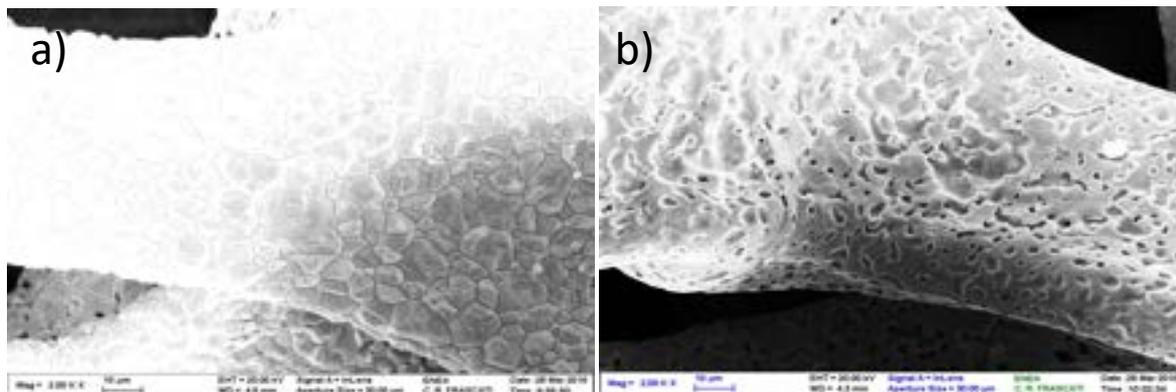


Fig. 3. Immagine SEM di etching del Cu foam. a)  $\text{HNO}_3$ ; b) acido acetico. Scala 10µm.

grani. L’immagine SEM (Fig.3b) ottenuta dopo l’etching in acido acetico indica una superficie ancora ricoperta da uno spesso strato di contaminante che è stato attaccato in parte dall’acido e in alcuni punti lascia intravedere la sottostante presenza dei grani. Sulla base di questi risultati si è deciso quindi di applicare al Cu foam l’etching chimico con  $\text{HNO}_3$ .

## 2.2 Crescita di nanofili di Si su Cu foam

La crescita di nanofili di Si su rame avrebbe il vantaggio tecnologico di avere l’anodo direttamente sul contatto elettrico. Per questa ragione abbiamo esplorato in via preliminare la possibilità di crescita di nanostrutture su questo metallo. Come riportato in letteratura [3], l’uso del Cu come substrato inoltre permetterebbe di evitare la deposizione del precursore nanofasico Cu (o altro metallo) semplificando drasticamente il processo di sintesi. In questo caso il Cu substrato agirebbe da catalizzatore e il processo di crescita è definito avvenire in autocatalisi.

Il processo di autocatalisi richiede la superficie di Cu non contaminata e possibilmente nanostrutturata per poter innescarsi. Queste proprietà si possono ottenere mediante un etching opportuno come è stato descritto nel Par. 2.1. Il risultato di un etching in  $\text{HNO}_3$  1:5 è visibile in Fig. 4, dove, come sappiamo dall’analisi XPS, la superficie di Cu foam è libera da contaminanti e presenta una struttura a gradini (steps) nelle cui irregolarità (kinks) è possibile che si inneschi il processo di autocatalisi.

In Fig. 5 a e b sono riportate le immagini SEM della superficie di Cu foam trattato in  $\text{HNO}_3$  1:1 (Cu18) ed esposto a crescita CVD in autocatalisi. Il campione mostra la presenza di una struttura “corallina” formata

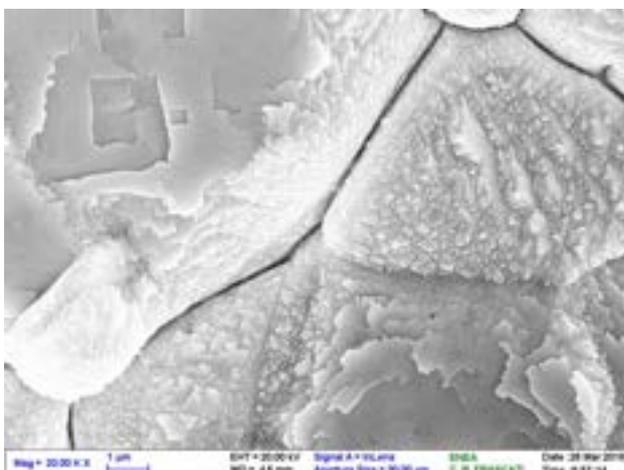
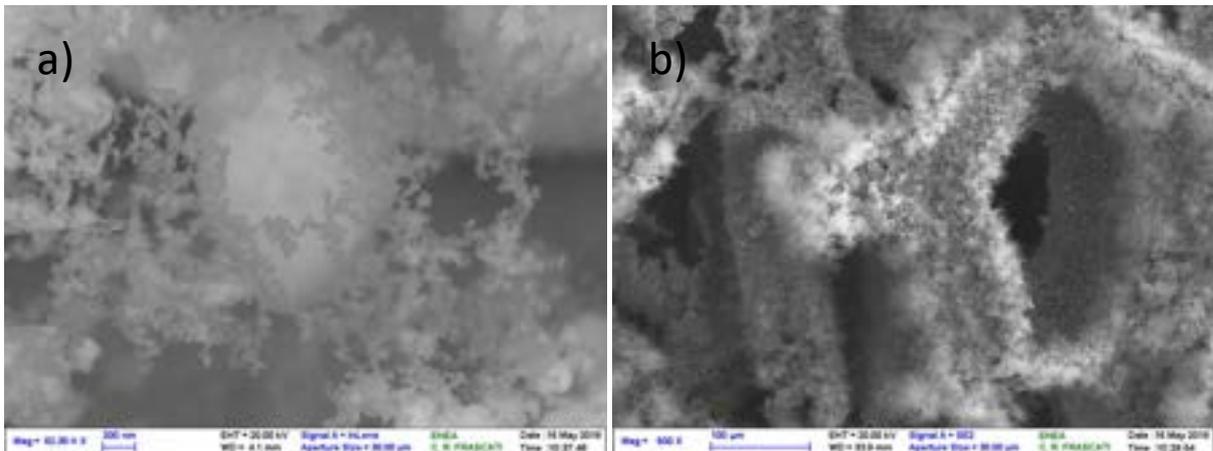


Fig. 4. Immagine SEM di Cu foam dopo un etching in  $\text{HNO}_3$ . Scala 1 µm.

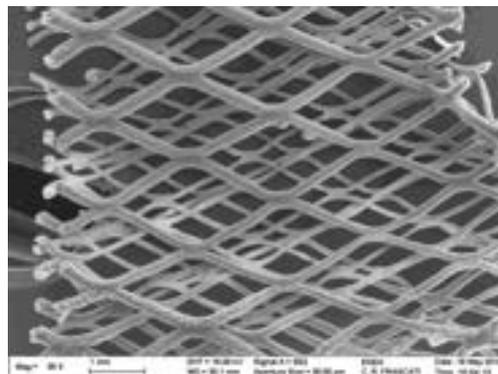
da nanostrutture di diametro inferiore ai 50nm con uno spessore stimato a qualche  $\mu\text{m}$ . Ulteriori studi sono in corso per meglio caratterizzare questa superficie.



**Fig. 5 a e b: immagine SEM di Cu18; a) Reference bar is 200 nm; b) bar is 100  $\mu\text{m}$**

### 2.3 Cu grid

Nel paragrafo precedente sono stati spiegati i potenziali vantaggi nell'utilizzo del Cu come substrato per l'anodo nanostrutturato di Si e si sono mostrati i promettenti risultati ottenuti su Cu foam. Il Cu foam



**Fig. 6: immagine SEM della griglia di Cu. La scala di riferimento è 1 mm.**

standard ottenibile attualmente in commercio ha uno spessore minimo di 2.5 mm e quindi risulta abbastanza voluminoso e pesante per l'impiego in una cella litio-ione. Per cercare un'alternativa a questo svantaggio pur mantenendo i benefici del Cu, è stata scelta come substrato una griglia di Cu. Una griglia infatti può essere scelta in una vasta gamma di spessori e maglie (mesh) che ben si possono adattare ai requisiti per avere un elettrodo ottimale. In Fig. 6 si vede una foto SEM della griglia utilizzata. Le dimensioni delle maglie sono dell'ordine dei 2 mm.

Le Fig. 7 a e b mostrano la morfologia della griglia osservata con il SEM dopo un etching 1:1 HNO<sub>3</sub> e crescita CVD in autocatalisi. I risultati sono simili a quelli ottenuti con il Cu foam. La griglia appare ricoperta da uno strato di Si assemblato in una struttura “corallina”, granulosa con granuli di circa 200 nm.

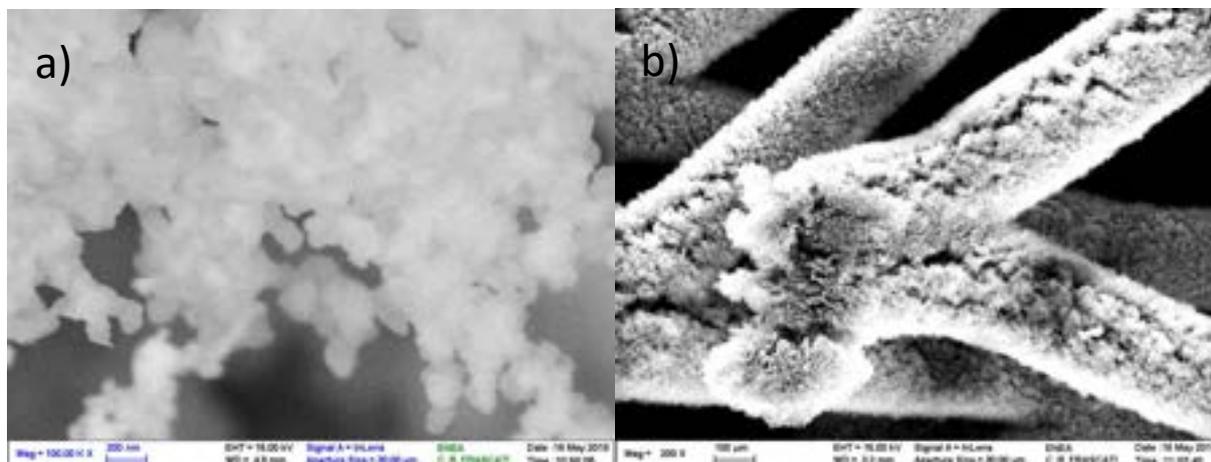


Fig. 7 a e b: immagine SEM di Cu19; La scala di riferimento è: a) 200 nm; b) 100 µm

I risultati illustrati sono promettenti e ulteriori studi sono in progresso per ottimizzare la morfologia delle superfici.

### 3 Conclusioni

In questo trimestre sono stati sintetizzati anodi nanostrutturati per batterie Li-ione mediante crescita CVD in autocatalisi su substrati di rame nella forma porosa (foam) e di grid. I substrati sono stati investigati con spettroscopia XPS e microscopia SEM. Nel caso del rame poroso, l’analisi XPS ha mostrato la presenza di uno strato di contaminante sulla superficie di Cu foam attribuibile a CuCO<sub>3</sub> e Cu(OH)<sub>2</sub> che è stato rimosso con l’applicazione di un attacco chimico a base di HNO<sub>3</sub>. In questo modo è possibile ottenere una superficie di Cu metallico. Nei campioni trattati con etching a base di HNO<sub>3</sub>, la microscopia SEM ha permesso di identificare la presenza sulla superficie di steps e kinks che si ritiene siano alla base della crescita CVD di nanostrutture in autocatalisi osservata mediante SEM. La stessa tecnica di attacco chimico ha portato alla crescita di analoghe nanostrutture su un substrato di Cu a forma di griglia.

### 4 Riferimenti bibliografici

1. 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/PAR2107
2. G. Moretti, “The Wagner plot and the Auger parameter as tools to separate initial- and final-state contributions in X-ray photoemission spectroscopy”, Surface Science. 618 (2013) 3–11.
3. S. Jing, H. Jiang, Y. Hu, C. Li, “Directly grown Si nanowire arrays on Cu foam with a coral-like surface for lithium-ion batteries”, Nanoscale. 6 (2014) 14441–14445.