



Ricerca di Sistema elettrico

## Sintesi Rapida e Scalabile di Anodi a Base di Nanofili di Si per Batterie Li-ione Avanzate

M. Pasquali, M. Ottaviani, F. A. Scaramuzzo



SAPIENZA  
UNIVERSITÀ DI ROMA

SINTESI RAPIDA E SCALABILE DI ANODI A BASE DI NANOFILI DI Si PER BATTERIE LI-IONE AVANZATE

M. Pasquali, M. Ottaviani, F.A. Scaramuzzo

Laboratorio di Elettrochimica Applicata del Dipartimento SBAI "Sapienza" Università di Roma, Via del Castro Laurenziano 7, Roma

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

Work package: *WP1- Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA 57 - Sintesi di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come anodo in batterie litio-ione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Proisini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNIROMA1 per una attività di ricerca dal titolo: *"Realizzazione di nanostrutture ibride silicio-carbonio da utilizzare come elettrodi in batterie agli ioni di litio."*

Responsabile scientifico ENEA: Dr.ssa Paola Gislon

Responsabile scientifico UNIROMA1: Prof. Mauro Pasquali

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 MATERIALI E APPARATI SPERIMENTALI.....	8
2.2 RISULTATI.....	11
2.2.1 <i>Analisi delle Condizioni di Crescita</i> .....	11
2.2.2 <i>Caratterizzazione Morfologica dei Nanofili di Si</i> .....	13
2.2.3 <i>Caratterizzazione Elettrochimica</i> .....	16
3 CONCLUSIONI.....	18
4 PREVISIONE DI ATTIVITÀ FUTURE.....	20
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

## Sommario

In questo rapporto sono riportate le attività portate avanti sulla base dell'accordo di Collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria dell'Università "La Sapienza" di ROMA, per una attività di ricerca dal titolo: "Rapida e scalabile sintesi di anodi a base di nanofili di Si per batterie Li-ione avanzate". In questo rapporto tecnico viene descritto un metodo di sintesi innovativo, rapido e semplificato per la produzione di anodi composti da nanofili di silicio su un supporto carbonioso. Nel corso di questa annualità è stato iniziato anche un lavoro di caratterizzazione di un substrato alternativo, *graphene foam* con peso estremamente ridotto, molto adatto per la crescita di una fitta rete di nanofili di silicio, che però si è rivelato estremamente fragile e per questo accantonato in questo momento.

Nel corso dell'annualità sono state messe a punto una procedura alternativa per la deposizione del catalizzatore metallico mediante elettrodeposizione e una tecnica di crescita rapida e scalabile senza solventi per la sintesi di nanofili di silicio (Si NW). La crescita, visti i promettenti risultati da un punto di vista elettrochimico ottenuti nell'annualità precedente, è stata eseguita sempre su substrati di *carbon paper* (CP). Per aumentare la bagnabilità del CP, sono stati applicati due differenti trattamenti: 1) trattamento al plasma ( $H_2$ ,  $O_2$ ) per 2 min e 2) trattamento termico a 500 °C in aria. L'elettrodeposizione ha mostrato di essere una tecnica adatta per la deposizione di differenti catalizzatori (Cu e Sn) e di favorire una penetrazione profonda delle nanoparticelle di catalizzatore all'interno delle fibre di CP.

Il fenilsilano (PS) è stato utilizzato come precursore per la crescita di Si NWs, catalizzata dalle nanoparticelle di Cu o Sn che, come detto, erano state depositate precedentemente sul CP. Grazie all'utilizzo di una tecnica senza solventi e alla regolazione dei parametri di crescita è stato possibile ridurre il tempo di reazione da 2h a soli 20 minuti. Con una piccola quantità (0.2 ml) di fenilsilano, come precursore, è stato possibile ottenere quantità di silicio fino a 1.3 mg cm<sup>-2</sup> usando il catalizzatore di Cu e fino a 1.5 mg cm<sup>-2</sup> con il catalizzatore di Sn. L'aumento della temperatura di reazione (da 460°C a 490°C) ha determinato la crescita di una rete di nanofili di Si maggiormente densa e un aumento della lunghezza dei fili stessi. L'aumento della temperatura ha contribuito inoltre a ridurre la formazione indesiderata di nanosfere di Si amorfo. Test galvanostatici preliminari sono stati eseguiti sia sui campioni catalizzati da Cu che su quelli catalizzati da Sn. Tali verifiche preliminari hanno mostrato prestazioni non soddisfacenti per i campioni cresciuti con il catalizzatore di Cu (circa 1.9 mAh cm<sup>-2</sup> in media) e prestazioni più promettenti per quelli ottenuti con il catalizzatore di Sn

(circa  $3.3 \text{ mAh cm}^{-2}$  in media). Le più scarse prestazioni dei Si NWs ottenuti con nano-goccioline di Cu possono probabilmente essere attribuite al basso carico di nanofili di Si. D'altra parte, le buone prestazioni dei nanofili di Si catalizzati da Sn possono essere attribuite alla maggiore densità di nanofili e all'attività elettrochimica dello Sn che dà un contributo alla capacità complessiva dell'elettrodo. Tenendo conto di quanto già riportato nel rapporto della precedente annualità (Report ENEA Rds/PAR 2017/154), la capacità dei campioni di nanofili di Si catalizzato con Sn può essere ragionevolmente stimata sottraendo circa il 30% dalla capacità totale che equivale al contributo capacitivo del substrato carbonioso. Mediante tale approssimazione la capacità specifica del campione catalizzato Sn può essere stimata pari a circa  $2800 \text{ mAh g}^{-1}$  nel primo ciclo e circa  $2260 \text{ mAh g}^{-1}$  nei cicli successivi.

## 1 Introduzione

Le batterie agli ioni di litio (LIBs) sono molto diffuse, ampiamente utilizzate per i dispositivi elettronici portatili e attraenti per il nuovo mercato emergente dei veicoli elettrici [1, 2]. Tuttavia, per promuovere soprattutto la mobilità elettrica, sono necessarie batterie ad elevata densità di energia [3]. L'elevata densità di energia può essere ottenuta aumentando la capacità specifica della batteria [4]. Gli elementi del gruppo IV come Si, Ge e Sn possono formare leghe ad alto contenuto di litio. Pertanto, sono considerati i candidati ideali per sostituire gli anodi a base di carbonio comunemente utilizzati nelle LIBs commerciali attualmente in uso [5]. Questi elementi hanno infatti la capacità di "immagazzinare" un elevato numero di ioni  $\text{Li}^+$ : ad esempio, la completa litiazione ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ) per il silicio corrisponde ad una capacità teorica specifica di  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ , mentre alla fase  $\text{Li}_{4.25}\text{X}$ , in cui X è Ge o Sn, corrispondono capacità gravimetriche teoriche rispettivamente di  $1625 \text{ mAh g}^{-1}$  e  $994 \text{ mAh g}^{-1}$  (Fig.1). Queste capacità risultano pertanto significativamente superiori alla capacità della grafite ( $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ) come si può vedere dalla Fig. 1. Purtroppo, però il meccanismo di alligazione provoca un forte aumento di volume, nel caso del silicio circa il 300%, che induce forti sollecitazioni meccaniche e può portare a fratture e alla polverizzazione del materiale [6]. L'uso di materiali nanostrutturati, e in particolare i nanofili (NWs), è una delle soluzioni più promettenti per evitare questo problema [7, 8]. Molti lavori in letteratura riportano il miglioramento delle prestazioni di Si NWs rispetto ai materiali di dimensioni micrometriche. Questo risultato è dovuto principalmente alla morfologia NW che è in grado di tollerare meglio l'espansione del volume e la contrazione dovuta al processo di carica e scarica [9-12]. Il design dell'elettrodo può anche aiutare ad aumentare la densità di energia. Ad esempio, la rimozione di parti inattive dell'elettrodo (come leganti e additivi conduttivi utilizzate negli elettrodi *slurry-based*) riduce il peso dell'elettrodo e aumenta la densità di energia complessiva. La scelta di un substrato poroso su cui far crescere i nanofili permette di ancorarli saldamente ed evitare l'uso di qualsiasi legante. I candidati ideali per la crescita senza leganti di Si NWs sono i tessuti in fibra di carbonio: altamente porosi, economici e molto conduttivi. Grazie alla loro elevata porosità, le fibre di carbonio possono ospitare reti molto dense di nanofili [4, 13, 14].

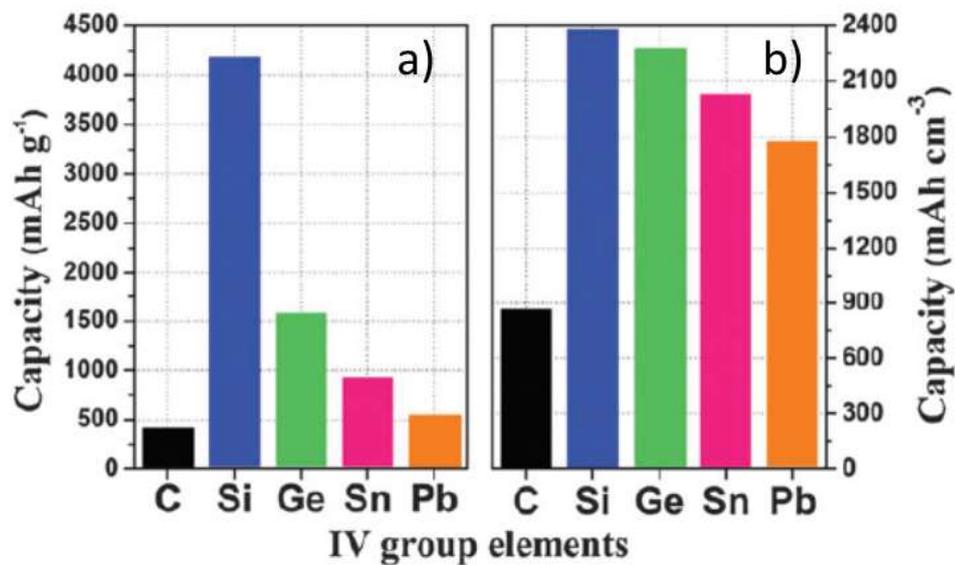


Figura 1: Comparazione delle capacità gravimetriche a) e volumetriche b) in corrispondenza delle fasi completamente litiate del C ( $\text{LiC}_6$ ), Si ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ), Ge ( $\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$ ) e Pb ( $\text{Li}_{4.25}\text{Pb}$ ) [27].

La crescita diretta di Si NWs sul substrato è in generale eseguita secondo il meccanismo vapor-liquid-solid (VLS) o vapor-solid-solid (VSS) a seconda del catalizzatore metallico e della temperatura utilizzata. La crescita avviene mediante VSS quando la temperatura di lavoro è inferiore alla temperatura eutettica della lega catalizzatore metallico-Si [15, 16]. La scelta del catalizzatore non influenza solo il meccanismo di crescita, ma anche i costi e le prestazioni. L'uso di Cu o Sn al posto di Au può ad esempio essere una strategia per ridurre il costo dell'elettrodo [17, 18]. Lo Sn può inoltre contribuire alla capacità totale dell'elettrodo in quanto elettrochimicamente attivo nella finestra del potenziale di lavoro del Si [19]. La tecnica più utilizzata per la crescita senza leganti dei Si NWs è la deposizione chimica in fase di vapore (CVD), che ha il vantaggio di avere un forte controllo dei parametri di crescita e una variabilità che consente di ottenere nanostrutture di Si con morfologie anche differenti da nanofili [14,16]. Tuttavia, molti studi riportano la formazione competitiva di una fase amorfa indesiderata che può influenzare le prestazioni elettrochimiche degli elettrodi [14, 20, 21]. La crescita tramite CVD è inoltre eseguita con attrezzature costose (è richiesto un elevato vuoto) e i precursori utilizzati, come il gas silano, hanno molti problemi di sicurezza. Queste sono le ragioni principali che limitano la scalabilità di questa tecnica. Un'altra tecnica di crescita, usata per ottenere Si NWs, si basa su l'uso di una soluzione contenente il precursore di silicio (*solution-based*). In questa tecnica la crescita avviene all'interno di un mezzo che può essere in fase liquida o in fase di vapore. Come con CVD, la crescita può avvenire mediante VLS o VSS, a seconda del catalizzatore. I

diversi approcci *solution-based* possono essere classificati in base al fluido utilizzato. L'uso di un fluido supercritico (SCF) consente di utilizzare il fluido al di sopra del suo punto critico; la sintesi colloidale adotta la fase liquida del solvente ad alto punto di ebollizione (HBS) e la *solvent vapor growth* (SVG) la fase vapore dell'HBS [15]. L'uso di fluidi supercritici (SCF) ha però una resa limitata e utilizza un sistema di vuoto costoso, inoltre la sintesi colloidale è limitata nello spazio e in questo sistema la crescita dei NWs non può essere eseguita direttamente sul substrato [22].

Al contrario, molti studi indicano il metodo solvent vapor growth (SVG) come molto versatile per la crescita di Si NWs. Tale tecnica permette di ottenere nanofili sia di Si che di Ge, con un contenuto di materiale controllabile. I nanofili possono essere cresciuti mediante diversi catalizzatori metallici disposti in diverse architetture [23-26]. Il protocollo SVG standard richiede circa 2 ore per il degassamento del solvente, l'aumento della temperatura, la crescita di NW e il raffreddamento del sistema a temperatura ambiente [28]. Di seguito verrà illustrato un protocollo senza utilizzo di solventi con un tempo di reazione più breve nella procedura di crescita rispetto allo standard SVG. La riduzione del tempo di reazione può rappresentare un vantaggio economico nella sintesi su larga scala. La procedura senza solventi si è dimostrata adatta alla crescita di Si NWs con diversi catalizzatori metallici (Cu e Sn). Nel rapporto tecnico sarà descritta sia l'ottimizzazione della procedura di deposizione del metallo catalizzatore che dei parametri di crescita (come la migliore posizione all'interno del pallone di reazione e la temperatura di crescita più favorevole). Saranno inoltre riportati i test elettrochimici preliminari eseguiti su Si NWs sintetizzati con l'uso di catalizzatori di Cu e Sn.

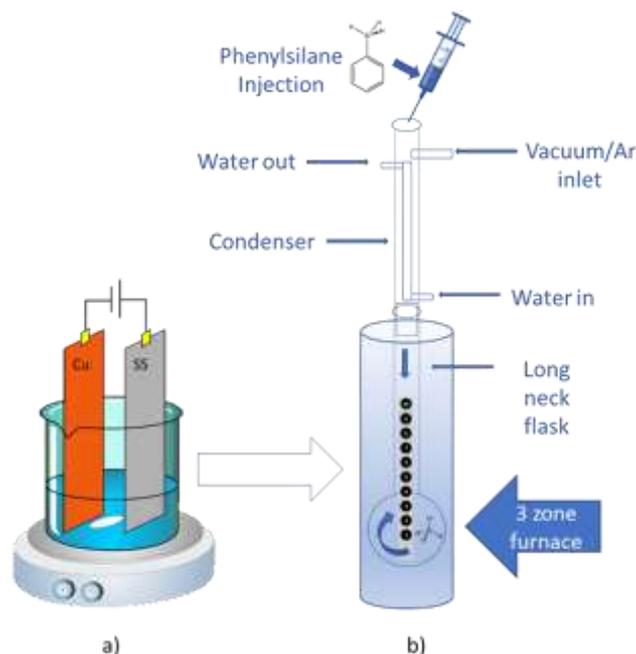
## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Materiali e apparati Sperimentali

Come substrato conduttivo per la crescita dei Si NWs sono stati utilizzati dischi di carbon paper (CP) di 10 mm di diametro (Toray TGP-H-090), spessi 0.28 mm. Al fine di migliorare la bagnabilità della superficie del CP sono stati esaminati due diversi trattamenti: a) trattamento al plasma di 2 minuti usando un plasma H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> nelle seguenti condizioni sperimentali: vuoto 70 mTorr, 50W RF, 27.5 centimetricubi standard minuto (sccm) di O<sub>2</sub> e 6.4 sccm di H<sub>2</sub> e b) processo termico a 500°C in aria per 3 ore usando un forno a tre zone. Nel rapporto tecnico il CP trattato al plasma sarà indicato come "CP<sub>p</sub>" e il CP trattato termicamente come "CP<sub>b</sub>". La deposizione dei catalizzatori metallici (Cu e Sn) è

stata eseguita per elettrodeposizione usando una soluzione a pH 4 da acido metansolfonico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) e idrossido di sodio ( $\text{NaOH}$ ) con 10 mM di  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{SnCl}_2$  rispettivamente (Fig.2a).

L'elettrodeposizione è stata eseguita con una corrente di 60 mA per 8 secondi (modalità normale) oppure, con modalità pulsata di 2 secondi di deposizione e 5 secondi di riposo ripetuta 4 volte. Un agitatore magnetico a 1200 giri al minuto è stato usato per mantenere la soluzione in movimento in modo da minimizzare l'evoluzione dell'idrogeno. Il metodo ad impulsi ha ridotto notevolmente l'agglomerazione delle nanoparticelle di catalizzatore e ha garantito una distribuzione uniforme del catalizzatore sulle fibre di CP. Dopo l'elettrodeposizione, i substrati sono stati conservati in dry-box con atmosfera di Ar per minimizzare l'ossidazione del materiale. La sintesi di Si NWs è stata condotta secondo il protocollo SVG senza solvente all'interno di un pallone di vetro, utilizzando la fase di vapore del precursore (Fig.2b). Il precursore di silicio scelto è il fenilsilano (Fluorochem, purezza 97%). Un porta-campioni, in grado di contenere 10 anodi contemporaneamente, è stato posizionato verticalmente all'interno di un pallone Pyrex a fondo rotondo (100mL) collegato a un condensatore ad acqua, a sua volta collegato a una linea vuoto-gas inerte (linea Schlenk). Prima della crescita, il sistema è stato degassato per 30 minuti a 125°C sottovuoto (circa 100 mTorr) per garantire la rimozione di qualsiasi umidità dal sistema.



**Figura 2: a) Rappresentazione schematica del sistema per l'elettrodeposizione e b) del sistema per la Solvent-free VG.**

Il sistema è stato purificato con Ar e riscaldato fino alla temperatura di crescita. La crescita è stata effettuata a 460°C e 490°C per 20 min. Per quanto riguarda i substrati, sono stati utilizzati sia CPb

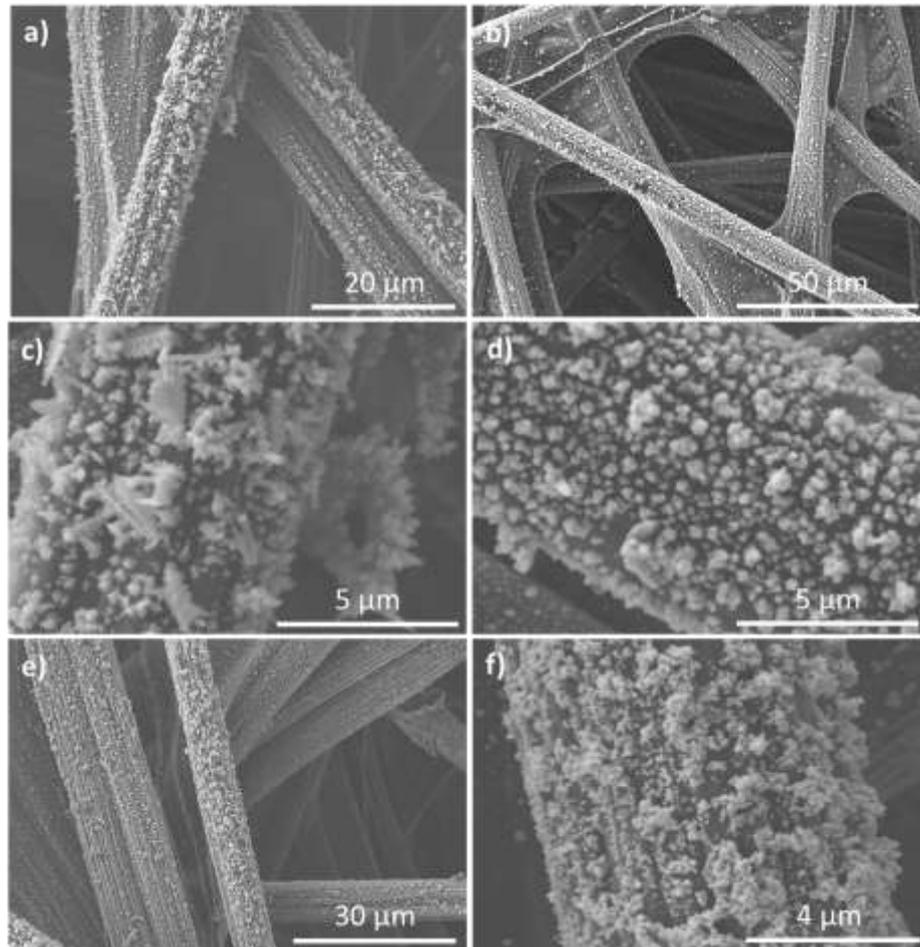
che CPp. La reazione è stata effettuata sotto flusso costante di Ar, iniettando due differenti quantità (0.1-0.2 ml) di precursore organometallico (fenilsilano, PS).

Il peso dei Si NWs è stato determinato con precisione misurando la massa del campione, prima e dopo la crescita, utilizzando una microbilancia (Sartorius Ultra-Microbalance SE2).

la microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata utilizzata per l'analisi morfologica dei campioni, utilizzando un sistema Hitachi SU-70 a 5 kV. L'analisi mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è stata usata per la determinazione della struttura morfologica ed è stata eseguita con un microscopio JEOL JEM-2100F ad emissione di campo a 200 kV, dotato di telecamera Gatan Ultrascan CCD e rilevatore EDAX Genesis EDS. Per l'indagine TEM, i SiNWs sono stati rimossi dal substrato CP mediante sonicazione in etanolo (3h) e depositati su griglie TEM d'oro (Agar Scientific). L'elettrodo composto da Si NWs su CP è stato testato elettrochimicamente in due celle tipo Swagelok, assemblate in dry-box con atmosfera di Ar. Litio metallico è stato utilizzato come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento ed un foglio di polipropilene (Celgard 2325) è stato utilizzato come separatore. Etilen carbonato/dimetilene carbonato 1:1 LiPF<sub>6</sub> 1M è stato impiegato come soluzione elettrolitica (Solvionic). I cicli di carica-scarica galvanostatica sono stati effettuati utilizzando un ciclatore Biologic MPG-2 e i test effettuati in un intervallo potenziale di 0.005 - 1.0 V contro Li/Li<sup>+</sup>. Il primo ciclo di carica/scarica è stato effettuato a C/20 mentre i cicli successivi sono stati eseguiti a C/10.

## 2.2 Risultati

### 2.2.1 Analisi delle Condizioni di Crescita



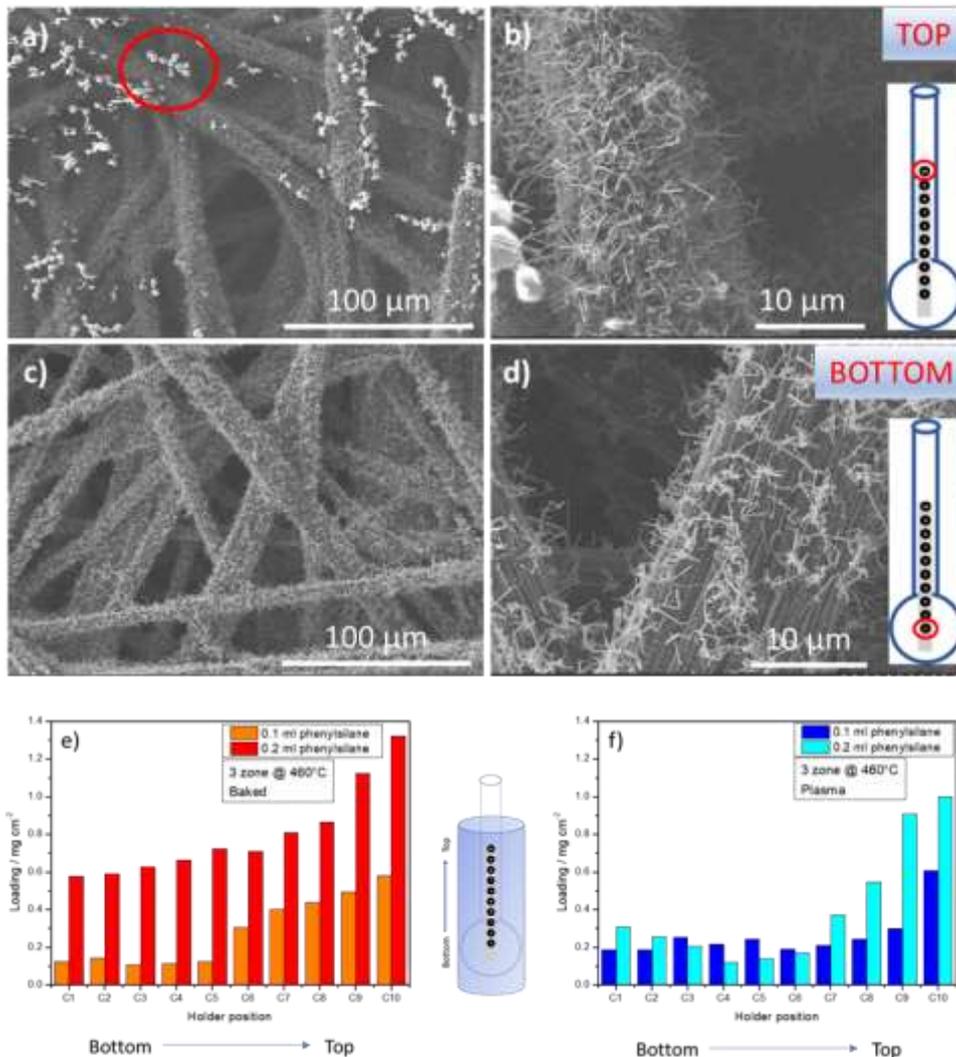
**Figura 3: a) Immagine SEM delle nanoparticelle di Cu elettro-depositate su CP<sub>b</sub>. b) Immagine SEM delle nanoparticelle di Cu elettro-depositate su CP<sub>p</sub>. c) Immagine SEM a più alto ingrandimento delle formazioni dendritiche delle nanoparticelle di Cu elettro-depositate su CP<sub>b</sub>. d) Immagine SEM a più alto ingrandimento delle nanoparticelle di Cu elettro-depositate su CP<sub>p</sub>. e) Immagine SEM delle particelle di Cu elettro-depositare (modalità pulsata) su CP<sub>b</sub>. f) Immagine SEM a più alto ingrandimento delle nanoparticelle di Cu elettro-depositare (modalità pulsata) su CP<sub>b</sub>. Le formazioni dendritiche risultano fortemente ridotte.**

Le immagini SEM sono state utilizzate per valutare l'effetto dei due diversi trattamenti per migliorare la bagnabilità del substrato di CP prima dell'elettrodeposizione. Come mostrato in Fig.3 a) e b) entrambi i trattamenti del substrato hanno garantito una deposizione omogenea delle nanoparticelle del catalizzatore metallico. Le immagini SEM ad alta risoluzione presentate nella Fig. 3 c) e d) rivelano la formazione di Cu dendritico su CP<sub>b</sub>. Questa formazione di Cu dendritico è invece assente sul CP<sub>p</sub>.

Dopo queste osservazioni, è stato deciso di abbandonare l'elettrodeposizione in modalità normale per la deposizione di nanoparticelle di Cu su CP<sub>b</sub> ed è stata effettuata l'elettrodeposizione pulsata al fine di ridurre la formazione dendritica del Cu sul substrato di CP trattato termicamente [30]. Dalla Fig. 3 e) ed f) è chiaro che la modalità pulsata ha permesso una forte riduzione della formazione dendritica delle nanoparticelle di Cu sulle fibre CP. Le figure 4 a), b), c) e d) mostrano i Si NWs ottenuti su entrambi i substrati utilizzando 0.2 ml di precursore (fenilsilano PS). La crescita dei nanofili è stata effettuata a 460°C utilizzando Cu come catalizzatore. Aumentando la quantità di PS, è stata osservata una maggiore massa di Si NW nella parte superiore del supporto sia usando nanoparticelle Cu che di Sn. È ragionevole attribuire questa tendenza alla diversa quantità della fase di vapore del precursore nelle diverse sezioni del pallone a causa della forma del pallone stesso. Le differenti temperature che si hanno verticalmente lungo il forno possono anche esse contribuire alla crescita dei Si NWs. Si nota, infatti, una differenza in base alla posizione dei campioni: la crescita è più densa e omogenea per i campioni posti nella parte superiore del supporto rispetto ai campioni situati nella parte inferiore. Tuttavia, soprattutto nei campioni posti in posizione elevata è stata riscontrata una maggiore formazione di Si amorfo (a-Si) sferuliforme, come mostrato in Fig.4 a) e b). Queste sfere di a-Si, di diametro micrometrico, possono influenzare negativamente le prestazioni della batteria, determinando una forte perdita di capacità dell'elettrodo dopo un numero basso di cicli di carica e scarica. La formazione di sfere di a-Si è un fenomeno indesiderato che è stato riscontrato nel nuovo protocollo di crescita senza solvente ed è ancora oggetto di studio e ancora non completamente compreso.

Nelle figure 4 e) e f) è mostrata la dipendenza del carico in funzione della posizione per CP<sub>b</sub> e CP<sub>p</sub> usando 0.1 ml e 0.2 ml di PS. Il CP<sub>b</sub> ha dimostrato un andamento del loading più uniforme. Inoltre, raddoppiando la quantità di precursore (da 0.1 ml a 0.2 ml) il valore medio del carico raddoppia efficacemente (da circa 0.6 mg cm<sup>-2</sup> a circa 1.3 mg cm<sup>-2</sup>). Questo può essere un aspetto interessante che può permettere di ottenere una certa quantità di Si NWs regolando la quantità del precursore. Per quanto riguarda il CP<sub>p</sub>, si è notato che, nelle posizioni più basse, non c'è differenza sul carico aumentando la quantità di precursore, mentre si ha un sensibile aumento del carico nelle posizioni da 8 a 10. Sulla base dello studio sul pretrattamento del substrato e la crescita dipendente dalla posizione dei Si NWs, il lavoro è proseguito utilizzando solo le posizioni nella parte superiore del supporto (posizione da 6 a 10). Al fine di crescere dieci campioni alla volta, sono stati posti all'interno del pallone due supporti simmetrici. La crescita è stata effettuata utilizzando 0.2 ml di

fenilsilano per 20 min, ed è stato studiato l'effetto dell'aumento della temperatura a 490°C su due diversi catalizzatori (Cu e Sn).

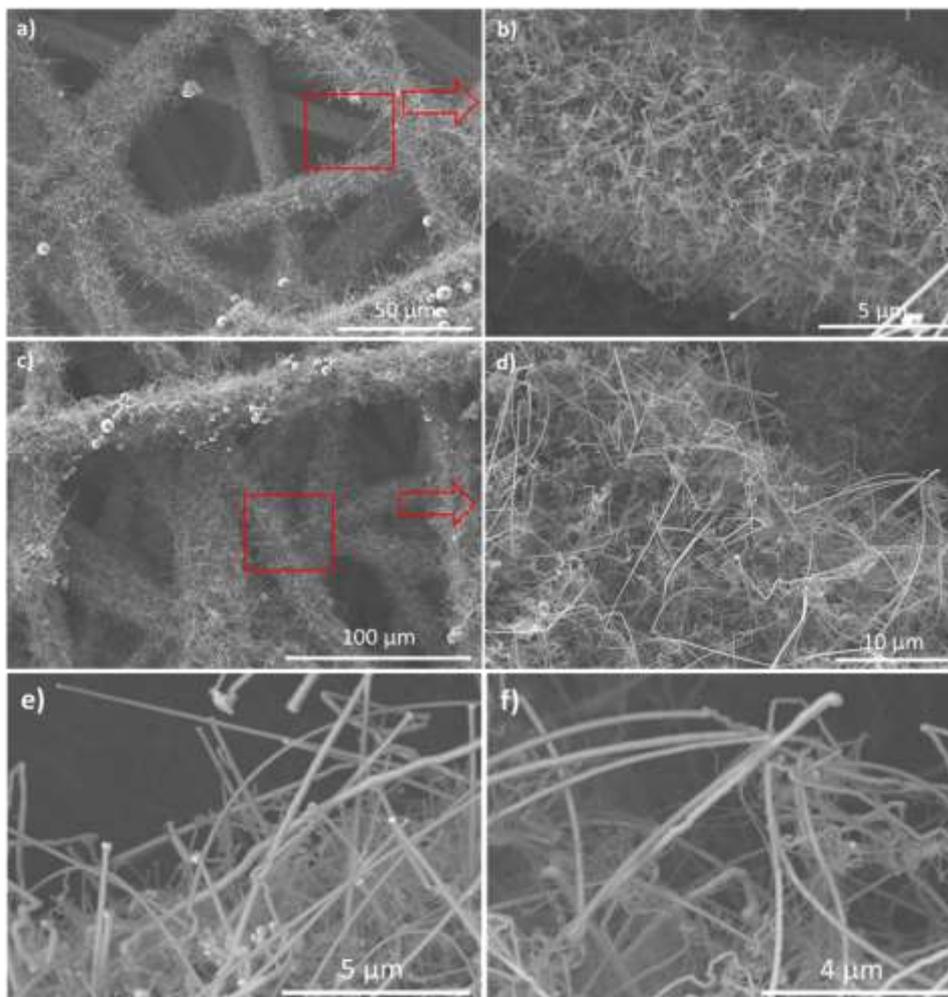


**Figura 4:** Immagini SEM a basso ingrandimento a) e ad alto ingrandimento b) di Si NWs (catalizzatore di Cu) su CP<sub>b</sub> per la posizione superiore del porta-campioni. All'interno del cerchio rosso è evidenziata la formazione di a-Si. Immagini SEM a basso ingrandimento c) e alto ingrandimento d) di Si NWs (catalizzatore di Cu) su CP<sub>b</sub> per la posizione inferiore del porta-campioni. e) Andamento del carico in base alla posizione per il CP<sub>b</sub> per 0,1 ml di fenilsilano (arancio) e per 0,2 ml di fenilsilano (rosso). f) Dipendenza del carico dalla posizione per il CP<sub>p</sub> per 0,1 ml di fenilsilano (ciano) e per 0,2 ml di fenilsilano (blu).

### 2.2.2 Caratterizzazione Morfologica dei Nanofili di Si

Le dimensioni e la morfologia dei Si NWs sono state valutate utilizzando il SEM e il TEM. La Figura 5 mostra le immagini dei Si NWs cresciuti a 490°C utilizzando come catalizzatore Cu (Fig. 5 a) e b)) e Sn (Fig. 5 c) e d)). Confrontando la Fig. 5 a) con la Fig. 5 c) è possibile notare che, per i Si NWs catalizzati con Cu, l'aumento di temperatura ha portato ad una riduzione della quantità di sfere di a-Si, rispetto al campione catalizzato con Sn. Per quanto riguarda la crescita dei fili si osserva la formazione di una rete di Si NWs più densa (Fig.5 d)) per i fili catalizzati con Sn rispetto a quelli con

Cu (Fig.5 b)). Questo effetto potrebbe anche essere una conseguenza del carico aumentato per i campioni con catalizzatore di Sn ( $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ ) rispetto a quelli catalizzati con Cu ( $0.9 \text{ mg cm}^{-2}$ ).



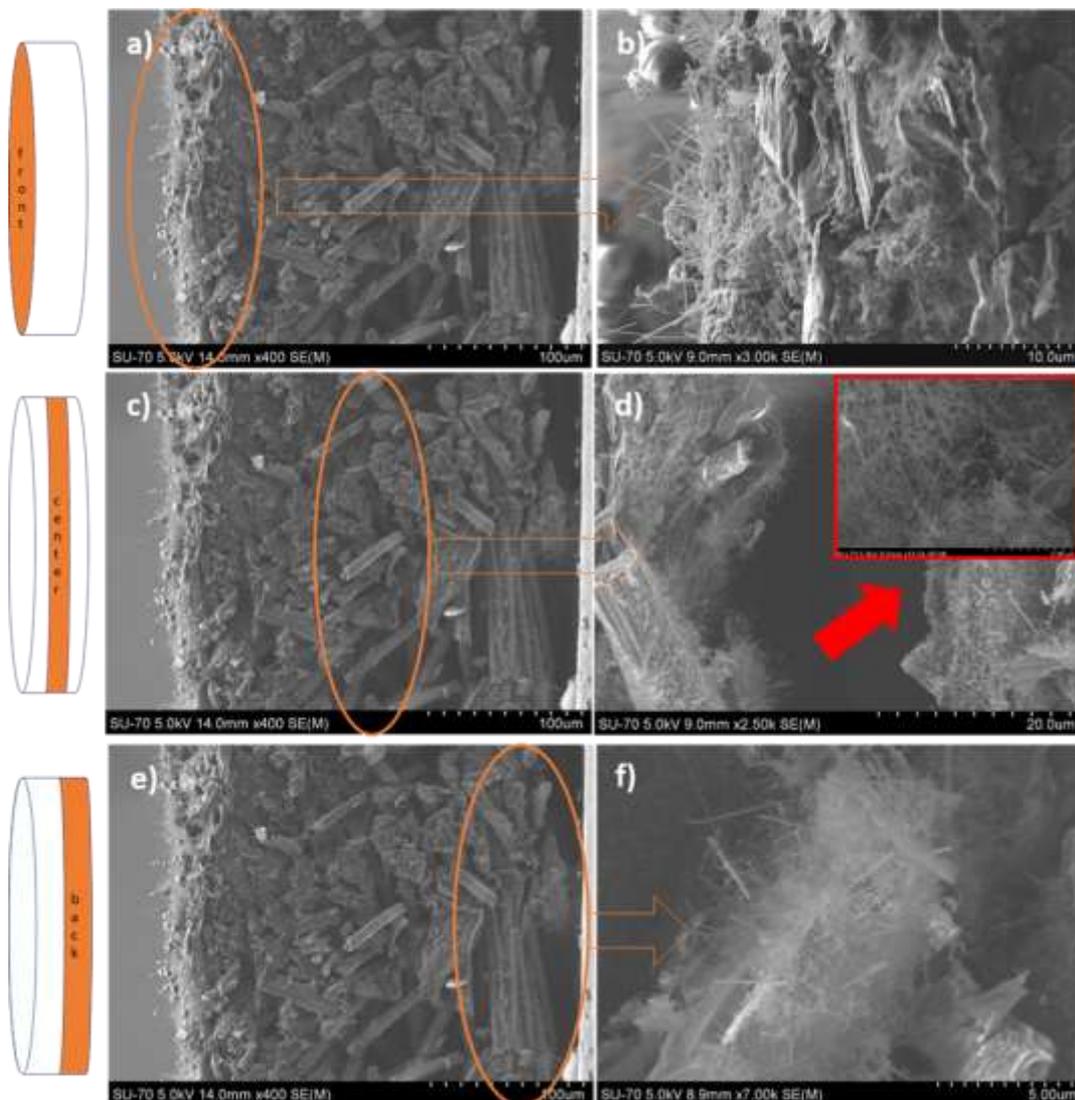
**Figura 5: Immagini SEM della crescita a 490°C con catalizzatore di Cu a) e b) e con catalizzatore di Sn c) e d). Immagini SEM ad alta risoluzione della crescita a 490°C con catalizzatore di Cu e) e con catalizzatore di Sn f).**

Analizzando le immagini SEM ad alta risoluzione (Fig.5 e) e f) si può osservare che la lunghezza e i diametri dei Si NWs sono molto simili per entrambi i catalizzatori. La rete di Si NWs è composta da nanofili di diverse forme: dritti o attorcigliati con lunghezza e diametro variabile. I nanofili dritti mostrano diametri maggiori (circa 100 nm) rispetto a quelli curvati (10-30 nm). Per il catalizzatore di Cu l'effetto dell'aumento di temperatura ha determinato un aumento della lunghezza dei nanofili (da 200-300 nm a oltre 1 μm). L'aumento della temperatura ha prodotto anche un aumento del numero di nanofili attorcigliati.

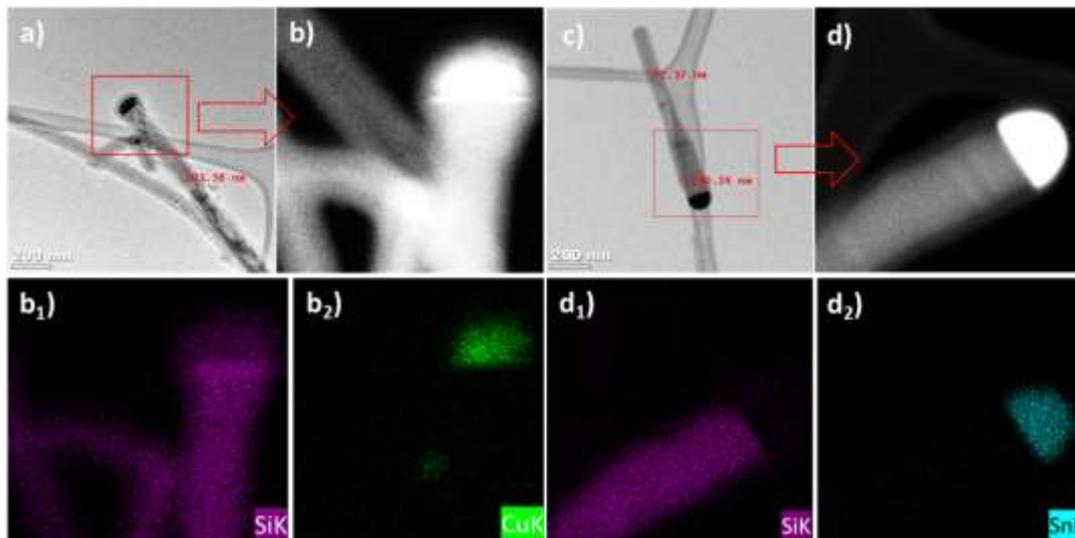
L'analisi SEM in sezione trasversale (Fig. 6) ha mostrato una penetrazione profonda delle nanoparticelle di catalizzatore all'interno delle fibre di CP che ha determinato una crescita densa di

NWs non solo nella faccia anteriore del substrato direttamente esposto al flusso di nanoparticelle, ma anche nella parte molto profonda del substrato e nella parte posteriore.

La Figura 7 a) e c) mostra le immagini TEM di un singolo Si NW cresciuto usando rispettivamente il catalizzatore Cu e Sn. Il diametro dei Si NWs varia tra 100 e 130 nm. La Figura 7 b) e d) mostra la punta dei Si NWs e la corrispondente mappa elementare per il campione catalizzato da Cu (b1 e b2) e quello catalizzato da Sn (d1 e d2). L'EDX ha confermato la presenza del catalizzatore metallico sulla testa del Si NW, come previsto dalla teoria del meccanismo VLS/VSS.



**Figura 6: Immagini SEM (sezione trasversale) della crescita di Si NWs con catalizzatore di Cu a 490°C. a) Vista frontale e b) dettaglio della superficie anteriore. c) Vista centrale e d) dettaglio della superficie centrale. Nella inserzione dettaglio della crescita nella parte più interna e profonda del substrato di CP. e) Vista posteriore e f) dettaglio della superficie posteriore.**

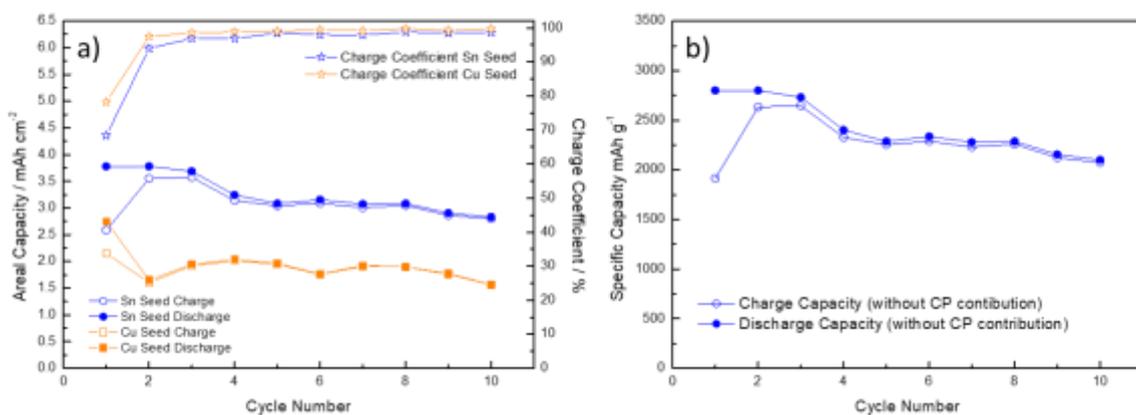


**Figura 7:** a) Immagine HRTEM di un singolo Si NWs catalizzato da Cu, con diametro di circa 100 nm. b) STEM e mappa elementare della punta del Si NWs catalizzato da Cu e (b1 e b2) corrispondente EDX per Si e Cu. c) Immagine HRTEM di un singolo Si NWs catalizzato da Sn, con diametro compreso tra 72 nm e 130 nm. d) STEM e mappa elementare della punta del Si NWs catalizzato da Sn e (d1 e d2) corrispondente EDX per Si e Sn.

### 2.2.3 Caratterizzazione Elettrochimica

Test galvanostatici preliminari (cicli di carica e scarica) sono stati effettuati su celle preparate sia con campioni cresciuti con il catalizzatore di Cu che su quelli cresciuti con catalizzatore di Sn. La Figura 8 a) mostra l'evoluzione della capacità e dell'efficienza coulombica corrispondente durante i primi 10 cicli di entrambe le tipologie di campioni. L'elettrodo preparato con Cu ha esibito una capacità di scarica iniziale di  $2.74 \text{ mAh cm}^{-2}$  e una capacità di prima carica di  $2.15 \text{ mAh cm}^{-2}$  con un'efficienza di circa il 78%. La capacità è scesa a  $1.6 \text{ mAh cm}^{-2}$  al secondo ciclo ed è rimasta costante a questo valore nei cicli successivi. La perdita di capacità al decimo ciclo è di circa il 43%. Il campione catalizzato da Sn ha mostrato una capacità di scarica iniziale di  $3.78 \text{ mAh cm}^{-2}$ . Tale capacità è leggermente diminuita nel ciclo successivo, con un'efficienza coulombica di circa il 68%. Nel secondo e nel terzo ciclo, la capacità di scarica è rimasta pressoché costante, mentre si è osservato un aumento sostanziale della capacità di carica, con conseguente aumento dell'efficienza coulombica. Al quarto ciclo sia la carica che la scarica si sono ridotte a circa  $3.2 \text{ mAh cm}^{-2}$ . Nei cicli successivi la capacità di scarica e quella di carica hanno mostrato dei valori molto vicini, determinando un'efficienza coulombica circa pari al 95%. Al decimo ciclo la perdita di capacità era circa il 25%. In entrambi i campioni il basso valore dell'efficienza coulombica al primo ciclo è correlato alla formazione del SEI.

Il valore più elevato per il campione catalizzato con Cu ha dimostrato che la formazione del SEI avviene con un'energia relativamente bassa rispetto all'altro campione. Analizzando queste prove galvanostatiche preliminari e considerando che il CP contribuisce a circa il 30% della capacità totale dell'elettrodo, così come riportato nel precedente rapporto tecnico, le prestazioni dei Si NWs catalizzati con Cu non sembrano essere adatte per lo sviluppo di LIBs ad alta densità energetica. Ciò può essere correlato al basso carico osservato per questi campioni (circa  $0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ ) rispetto a quello dei campioni catalizzati con Sn (circa  $0.9 \text{ mg cm}^{-2}$ ). Per quanto riguarda lo Sn si deve inoltre osservare che tale materiale risulta elettrochimicamente attivo nella finestra di lavoro dell'elettrodo e che quindi può contribuire alla capacità totale. In Figura 8 b) è riportato l'andamento della capacità specifica dei SiNWs catalizzati da Sn, sottraendo un 30% della capacità totale. Secondo tale stima, si osserva una capacità al primo ciclo di  $2800 \text{ mAh g}^{-1}$  e una capacità media di circa  $2260 \text{ mAh g}^{-1}$  nei cicli successivi.



**Figura 8: a) Capacità per  $\text{cm}^2$  di carica e scarica dei NWs (blu) catalizzati da Sn e dei NWs (arancione) catalizzati da Cu per i primi 10 cicli. b) Capacità specifica di carica e scarica dei Si NWs catalizzati da Sn senza il contributo del substrato (stimato al 30% della capacità totale).**

In Figura 9 vengono mostrati i profili di tensione dei Si NWs catalizzati con Sn e la corrispondente capacità differenziale al primo ciclo a) e b) e al secondo ciclo c) e d). I picchi osservati nelle curve di capacità differenziale corrispondono ai plateaux presenti nei profili di tensione. Tre picchi catodici ( $c_{1\text{Si}}$ ,  $c_{2\text{Si}}$  e  $c_{3\text{Si}}$ ) sono rilevati a valori di tensione inferiori a  $0.2 \text{ V}$  e corrispondono alla litiazione del Si cristallino.

Due di questi ( $c_{2\text{Si}}$  e  $c_{3\text{Si}}$ ) si trovano al di sotto di  $0.1$  e sono molto nitidi, indicando una regione a due fasi (in cui il processo di lega avviene a un valore di tensione costante per la regola delle fasi di Gibbs [31]). Il picco catodico  $c_{3\text{Si}}$  può essere attribuito alla completa litiazione del silicio, che

generalmente si verifica al di sotto di 50mV [31, 32]. Tuttavia, questi due picchi catodici si sovrappongono a quelli del CP e non sono facilmente distinguibili da essi [13]. Nel secondo ciclo, i picchi (Fig.9 d)) sono più ampi indicando il processo di amorfizzazione del Si cristallino [31]. Il picco catodico a circa 0.45 V ( $c1_{Sn}$ ) può essere attribuito all'attività dello Sn [33]. Nella regione anodica il picco  $a1_{Si}$  e  $a2_{Si}$  può essere attribuito al cambiamento di fase da  $Li_xSi$  a Si amorfo [34], mentre il picco  $a3_{Si}$  può essere parzialmente dovuto all'attività del substrato di CP [13]. Tutti gli altri tre picchi superiori a 0.55 V possono essere associati al catalizzatore Sn [33]. Dopo il primo ciclo, l'intensità dei picchi anodici del Si diminuisce, mentre quella dei due picchi catodici aumenta a circa 0.15 e 0.1, probabilmente a causa di un effetto combinato dell'ordinamento della struttura del substrato indotto dal processo di litiazione e dall'amorfizzazione della struttura del Si [13].

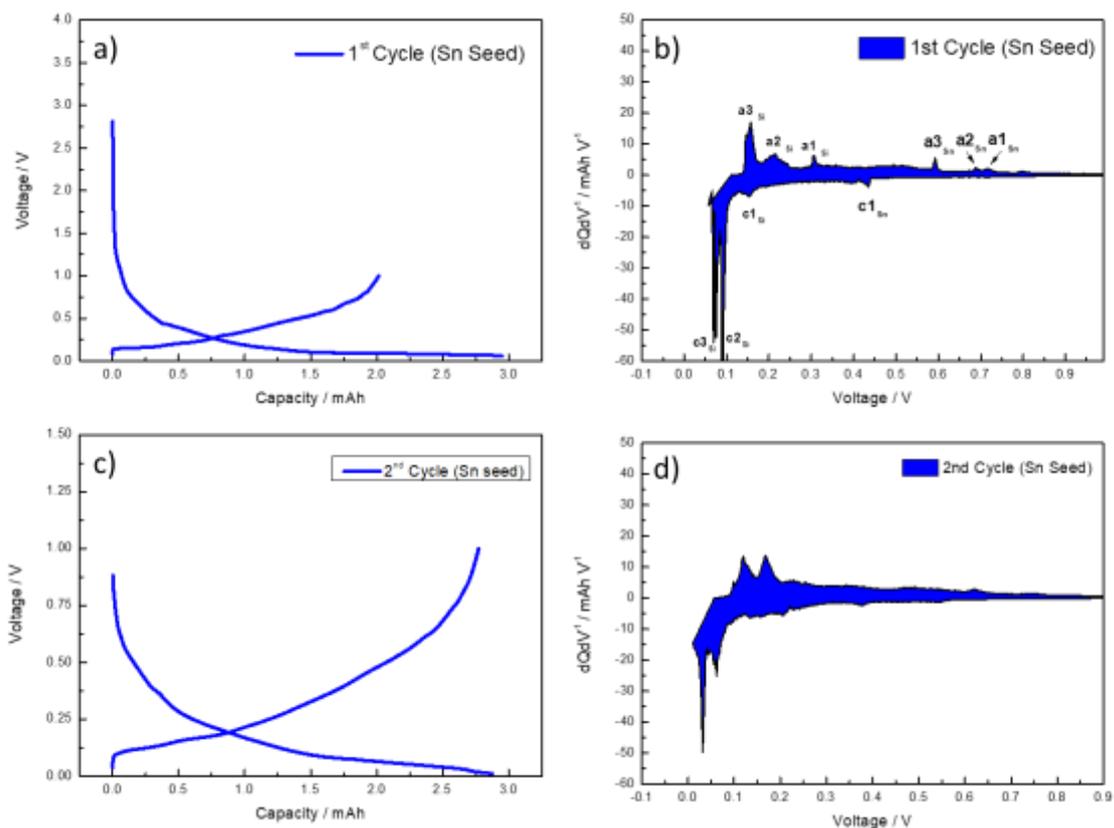


Figura 9: a) Profili di tensione in funzione della capacità dell'elettrodo dei campioni catalizzati da Sn per il primo ciclo e b) della corrispondente capacità differenziale vs. V. c) Profili di tensione in funzione della capacità dell'elettrodo di campioni catalizzati da Sn per il secondo ciclo e d) corrispondente capacità differenziale vs. V.

### 3 Conclusioni

In questo lavoro è stato mostrato come la bagnabilità del substrato di CP utilizzato per la crescita dei Si NWs può essere facilmente migliorata mediante trattamento termico a 500°C in aria. Inoltre,

sia il Cu che lo Sn possono essere utilizzati come catalizzatori per la crescita e possono essere depositati sul CP per elettrodeposizione. È stato dimostrato che questa tecnica può garantire una penetrazione molto profonda delle nanoparticelle di catalizzatore all'interno delle fibre di CP. Dalle immagini SEM della sezione trasversale del substrato si può vedere infatti il catalizzatore sia sulla parte anteriore, direttamente esposta al flusso delle nanoparticelle durante l'elettrodeposizione, che nella parte centrale e posteriore. Regolando i parametri di crescita, sono state cresciute con successo dense reti di nanofili in soli 20 minuti utilizzando una tecnica priva di solventi. La crescita dei Si NWs è avvenuta nella fase vapore del precursore (PS). La crescita è stata possibile con entrambi i catalizzatori metallici. Carichi fino a  $1.3 \text{ mg cm}^{-2}$  per i Si NWs catalizzati con Cu e fino a  $1.5 \text{ mg cm}^{-2}$  per i Si NWs catalizzati con Sn sono stati ottenuti con una piccola quantità di precursore (0.2 ml). L'aumento della temperatura di crescita da  $460^\circ\text{C}$  a  $490^\circ\text{C}$  ha prodotto un aumento della densità e della lunghezza dei nanofili. Le immagini SEM hanno mostrato la formazione di una fitta rete Si NWs, composta da nanofili dritti o attorcigliati di lunghezza e diametro variabile. Inoltre, l'aumento della temperatura ha minimizzato la formazione di sfere a-Si che possono influenzare negativamente le prestazioni dell'elettrodo. Le immagini TEM per i campioni catalizzati da Cu e Sn mostrano rispettivamente nanofili con diametro di 100 nm e di 130 nm. L'analisi EDX mostra il catalizzatore metallico sulla punta dei nanofili in entrambi i casi, così come previsto dal meccanismo VLS/VSS. I test galvanostatici preliminari hanno mostrato una capacità molto bassa (circa 1.5 mAh in media) per l'elettrodo catalizzato con Cu rispetto a quello catalizzato con Sn (circa 2.5 mAh). La minore capacità del catalizzato con Cu rispetto al catalizzato con Sn può essere attribuita alla minore quantità di materiale attivo (circa  $0.2 \text{ mg cm}^{-2}$  vs  $0.9 \text{ mg cm}^{-2}$  per Cu e Sn, rispettivamente) e all'attività elettrochimica dello Sn che può contribuire alla capacità complessiva. Tuttavia, l'elettrodo catalizzato con Cu ha mostrato un valore migliore dell'efficienza al primo ciclo indicando un minore consumo di energia per la formazione del SEI. Ponendo l'attenzione sulle prestazioni dei campioni catalizzati con Sn e sottraendo il 30% della capacità totale, tenendo conto del contributo del CP (Report ENEA Rds/PAR 2017/154) è stata stimata una capacità di scarica specifica al primo ciclo di  $2800 \text{ mAh g}^{-1}$  e una capacità media di circa  $2260 \text{ mAh g}^{-1}$  nei cicli successivi. Alla luce di tali risultati si può dire che la tecnica di crescita sviluppata all'interno di questo lavoro rappresenta una tecnica veloce ed efficiente per la crescita di nanofili di Si. La semplicità di tale tecnica rappresenta una caratteristica molto vantaggiosa per l'applicazione a livello industriale. L'uso di Sn come catalizzatore crea inoltre un interessante *ensemble* dei diversi elementi che compongono l'elettrodo

(substrato, catalizzatore e materiale attivo) che possono contribuire coralmemente alle prestazioni della cella. Questo sistema potrebbe essere suscettibile di ulteriori miglioramenti al fine di produrre un anodo composito utile per la fabbricazione di LIBs ad alta densità di energia.

## 4 Previsione di attività future

La ricopertura dei nanofili di Si con uno strato di carbonio è una attività che pensiamo di esplorare nel prossimo anno.

Per la ricopertura si intende procedere con diverse tecniche: la Chemical Vapor Deposition (CVD), la magneto sputtering e la laser ablation.

Un altro argomento di studio che si intende portare avanti nel prossimo anno di lavoro è quello di utilizzare un substrato di carbonio, sul quale crescere i nanofili di silicio, meno fragile del CP; si è pensato di utilizzare un CP prodotto dalla Toray diverso da quello utilizzato finora o dei carbon cloth.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] Siqin Xiong, Junping Ji, and Xiaoming Ma. Environmental and economic evaluation of remanufacturing lithium-ion batteries from electric vehicles. *Waste Management*, 102:579–586, 2020.
- [2] Kostiantyn Turcheniuk, Dmitry Bondarev, Glenn G. Amatucci, and Gleb Yushin. Battery materials for low-cost electric transportation. *Materials Today*, 2020.
- [3] Ying Qi, Guang Wang, Sheng Li, Tiefeng Liu, Jingxia Qiu, and Huaming Li. Recent progress of structural designs of silicon for performance-enhanced lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, page 125380, 2020.
- [4] Yong Lu, Qiu Zhang, and Jun Chen. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance. *Science China Chemistry*, 62(5):533–548, 2019.
- [5] Michal Osiak, Hugh Geaney, Eileen Armstrong, and Colm O’Dwyer. Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(25):9433–9460, 2014.
- [6] Dequan Liu, Zheng jiao Liu, Xiuwan Li, Wenhe Xie, Qi Wang, Qiming Liu, Yujun Fu, and Deyan He. Group IV a element (si, ge, sn)-based alloying/dealloying anodes as negative electrodes for full-cell lithium-ion batteries. *Small*, 13(45):1702000, 2017.
- [7] Wei Tao, Ping Wang, Ya You, Kyusung Park, Cao-Yu Wang, Yong-Ke Li, Fei-Fei Cao, and Sen Xin. Strategies for improving the storage performance of silicon-based anodes in lithium-ion batteries. *Nano Research*, pages 1–11, 2019.
- [8] Lei Xu, Wei Liu, Yubing Hu, and Langli Luo. Stress-resilient electrode materials for lithium-ion batteries: strategies and mechanisms. *Chemical Communications*, 2020.
- [9] Chil-Hoon Doh, Ju-Seok Kim, Bong-Soo Jin, and Seong-In Moon. Lithium alloying potentials of silicon as anode of lithium secondary batteries. In *Proceedings of International Meeting on Lithium Batteries*. (June 27–July 2, 2010, Montreal, Canada). Abstr, volume 42, 2010.
- [10] MN Obrovac and VL Chevrier. Alloy negative electrodes for li-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23):11444–11502, 2014.
- [11] Maziar Ashuri, Qianran He, and Leon L Shaw. Silicon as a potential anode material for li-ion batteries: where size, geometry, and structure matter. *Nanoscale*, 8(1):74–103, 2016.
- [12] Yang Yang, Wei Yuan, Wenquan Kang, Yintong Ye, Qiqi Pan, Xiaoqing Zhang, Yuzhi Ke, Chun Wang, Zhiqiang Qiu, and Yong Tang. A review on silicon nanowire-based anodes for next-generation high- performance lithium-ion batteries from a material-based perspective. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(4):1577– 1594, 2020.
- [13] Emanuel Peled, Fernando Patolsky, Diana Golodnitsky, Kathrin Freedman, Guy Davidi, and Dan Schneier. Tissue-like silicon nanowires-based three-dimensional anodes for high-capacity lithium ion batteries. *Nano letters*, 15(6):3907–3916, 2015.
- [14] M Ottaviani, F Rondino, M Moreno, L Della Seta, P Gislou, V Orsetti, A Rufoloni, A Santoni, PP Prosini, and M Pasquali. Cu-catalyzed si-nws grown on “carbon paper” as anodes for li-ion cells. In *AIP Conference Proceedings*, volume 2145, page 020010. AIP Publishing LLC, 2019.

- [15] Hugh Geaney, Emma Mullane, and Kevin M Ryan. Solution phase synthesis of silicon and germanium nanowires. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(33):4996–5007, 2013.
- [16] V Schmidt, JV Wittemann, and U Gösele. Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical reviews*, 110(1):361–388, 2010.
- [17] Fang-Wei Yuan, Hong-Jie Yang, and Hsing-Yu Tuan. Seeded silicon nanowire growth catalyzed by commercially available bulk metals: broad selection of metal catalysts, superior field emission performance, and versatile nanowire/metal architectures. *Journal of Materials Chemistry*, 21(36):13793–13800, 2011.
- [18] Jessica L Lensch-Falk, Eric R Hemesath, Daniel E Perea, and Lincoln J Lauhon. Alternative catalysts for vss growth of silicon and germanium nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 19(7):849–857, 2009.
- [19] Emma Mullane, Hugh Geaney, and Kevin M Ryan. Size controlled growth of germanium nanorods and nanowires by solution pyrolysis directly on a substrate. *Chemical Communications*, 48(44):5446–5448, 2012.
- [20] Jeong-Hyun Cho and S Tom Picraux. Enhanced lithium-ion battery cycling of silicon nanowire anodes by template growth to eliminate silicon underlayer islands. *Nano letters*, 13(11):5740–5747, 2013.
- [21] Jeong-Hyun Cho, Xianglong Li, and S Tom Picraux. The effect of metal silicide formation on silicon nanowire-based lithium-ion battery anode capacity. *Journal of Power Sources*, 205:467–473, 2012.
- [22] Hsing-Yu Tuan and Brian A Korgel. Importance of solvent-mediated phenylsilane decomposition kinetics for high-yield solution-phase silicon nanowire synthesis. *Chemistry of Materials*, 20(4):1239–1241, 2008.
- [23] Hugh Geaney, Tadhg Kennedy, Calum Dickinson, Emma Mullane, Ajay Singh, Fathima Laffir, and Kevin M Ryan. High density growth of indium seeded silicon nanowires in the vapor phase of a high boiling point solvent. *Chemistry of Materials*, 24(11):2204–2210, 2012.
- [24] Emma Mullane, Tadhg Kennedy, Hugh Geaney, Calum Dickinson, and Kevin M Ryan. Synthesis of tin catalyzed silicon and germanium nanowires in a solvent–vapor system and optimization of the seed/nanowire interface for dual lithium cycling. *Chemistry of Materials*, 25(9):1816–1822, 2013.
- [25] Killian Stokes, Hugh Geaney, Grace Flynn, Martin Sheehan, Tadhg Kennedy, and Kevin M Ryan. Direct synthesis of alloyed  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  nanowires for performance-tunable lithium-ion battery anodes. *ACS nano*, 11(10):10088–10096, 2017.
- [26] Tadhg Kennedy, Michael Bezuidenhout, Kumaranand Palaniappan, Killian Stokes, Michael Brandon, and Kevin M Ryan. Nanowire heterostructures comprising germanium stems and silicon branches as high-capacity li-ion anodes with tunable rate capability. *ACS nano*, 9(7):7456–7465, 2015.
- [27] Cheol-Min Park, Jae-Hun Kim, Hansu Kim, and Hun-Loon Sohn. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews*, 39(8):3115-3141, 2010.
- [28] Emma Mullane, Tadhg Kennedy, Hugh Geaney, and Kevin M Ryan. A rapid, solvent-free protocol for the synthesis of germanium nanowire lithium-ion anodes with a long cycle life and high-rate capability. *ACS applied materials & interfaces*, 6(21):18800–18807, 2014.
- [29] Shafaat Ahmed and Hariklia Deligianni. Zinc thin films plating chemistry and methods, January 12 2016. US Patent 9,234,291.

- [30] Rui Zhang, Xiang Chen, Xin Shen, Xue-Qiang Zhang, Xiao-Ru Chen, Xin-Bing Cheng, Chong Yan, Chen-Zi Zhao, and Qiang Zhang. Coralloid carbon fiber-based composite lithium anode for robust lithium metal batteries. *Joule*, 2(4):764–777, 2018.
- [31] Li-Feng Cui, Riccardo Ruffo, Candace K Chan, Hailin Peng, and Yi Cui. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano letters*, 9(1):491–495, 2009.
- [32] MN Obrovac and Leif Christensen. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(5):A93, 2004.
- [33] Tadhg Kennedy, Emma Mullane, Hugh Geaney, Michal Osiak, Colm O’Dwyer, and Kevin M Ryan. High-performance germanium nanowire-based lithium-ion battery anodes extending over 1000 cycles through in situ formation of a continuous porous network. *Nano letters*, 14(2):716–723, 2014.
- [34] Fengjuan Miao, Rui Miao, Wenyi Wu, Wanjuan Cong, Yu Zang, and Bairui Tao. A stable hybrid anode of graphene/silicon nanowires array for high performance lithium-ion battery. *Materials Letters*, 228:262–265, 2018.