



# Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione

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

## NANOFILI DI SILICIO COME MATERIALE ANODICO PER BATTERIE LITIO-IONE

P. Reale<sup>1</sup>, L. Silvestri<sup>2</sup>, M. Ottaviani<sup>3</sup>, F. Rondino<sup>4</sup>, A. Santoni<sup>1</sup>

1. FSN-TECFIS-MNF, ENEA, C. R. Frascati

2 TERIN-PSU-ABI, ENEA, C.R. Casaccia

3. Bernal Institute, Department of Chemical Sciences, University of Limerick, V94 T9PX Limerick, Ireland

4. FSN-TECFIS-MNF, ENEA, C. R. Casaccia

Dicembre 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA30 – Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione 3*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosini, ENEA

## **INDICE**

|                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>SOMMARIO.....</b>                                                               | <b>3</b>  |
| <b>1 INTRODUZIONE .....</b>                                                        | <b>4</b>  |
| <b>1.1 LO STATO DELL'ARTE</b>                                                      |           |
| <b>1.2 L'ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTA NELLE SCORSE ANNUALITÀ</b>                     |           |
| <b>1.3 L'ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTA IN QUESTA ANNUALITÀ</b>                        |           |
| <b>2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....</b>                        | <b>6</b>  |
| <b>2.1 CRESCITA DEI NANOFILI DI SILICIO</b>                                        |           |
| <b>2.2 VERIFICA DELLA MORFOLOGIA DEI NANOFILI DI SILICIO</b>                       |           |
| <b>2.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTROCHIMICA DEI NANOFILI DI SILICIO</b>                |           |
| <b>2.4 ANALISI POST-MORTEM DI ELETTRODI CICLATI IN FUNZIONE DEL CUTOFF ANODICO</b> |           |
| <b>2.5 STUDI PRELIMINARI DI DEPOSIZIONE DI CARBONIO SU SI</b>                      |           |
| <b>2.5.1 DEPOSIZIONE DI CARBONIO SU WAFER DI SILICIO</b>                           |           |
| <b>2.5.2 CRESCITA DI CARBONIO SU NANOFILI DI SILICIO</b>                           |           |
| <b>3 CONCLUSIONI .....</b>                                                         | <b>13</b> |
| <b>4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>                                           | <b>14</b> |

## Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati proseguiti i lavori relativi alla Linea di attività LA4 del WP1 - "Nanofili di silicio come materiale anodico per batterie litio-ione".

Elettrodi a base di nanofili di silicio sono stati prodotti mediante la tecnica Chemical Vapour Deposition (CVD) su supporti di carbon paper. Sono stati confermati i parametri operativi di crescita citati nel precedente report [1]. Gli elettrodi sono stati impiegati per il completamento della caratterizzazione elettrochimica allo scopo di conoscere la stabilità delle ciclazioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente. È stato variato anche il cutoff anodico, verificando in ogni caso il contributo del carbon paper alla capacità erogata.

Analisi morfologiche post mortem sono state eseguite su elettrodi ciclanti a C/20 nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V, da confrontare con precedenti analisi condotte su nanofili soggetti ad alligazione profonda e ciclanti nell'intervallo 0.005-0.9V.

In parallelo si è studiato il processo di deposizione CVD del Carbonio con lo scopo ultimo di ricoprire i nanofili di silicio con un sottile strato di carbonio che contribuisca a produrre una migliore interfase iniziale, agevoli la conducibilità elettronica lungo i fili e parzialmente ostacoli la deformazione del silicio nel corso del processo di alligazione.

# 1 Introduzione

## 1.1 Lo stato dell'arte

Elettrodi a base di silicio sono da molti anni 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 ( $\sim 800 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) che in teoria consentono di raggiungere in una batteria litio ione.

Un elettrodo di silicio bulk, tuttavia, 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 microstrutturato [2-5]. 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.

## 1.2 L'attività di ricerca svolta nelle scorse annualità

La nostra attività di ricerca è finalizzata alla produzione, allo studio e all'ottimizzazione di elettrodi a base di nanofili di silicio ricoperti da un sottile strato di carbonio, nell'ottica di superare gli attuali limiti tecnologici per applicazione in batteria litio ione [6-7].

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. Immagini SEM e TEM hanno dimostrato l'ottenimento di fili di Silicio con struttura core-shell cristallino-amorfo di diametro intorno a 70 nm, oltremodo adatti all'applicazione quali elettrodi nelle batterie Li-ione. 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, è stata limitata ben al di sotto dei 100nm.

L'analisi del profilo di alligazione elettrochimica ha confermato la natura amorfa del Silicio costituente la parte esterna dei nanofili. La ciclazione nell'intervallo di tensione esteso, 0.005-0.9V, si è dimostrata tuttavia deleteria per il mantenimento della morfologia e delle prestazioni elettrochimiche. Analisi TEM hanno dimostrato la perdita della morfologia core-shell nanofilare, con trasformazione in una morfologia "corallina" completamente amorfa.

Ridurre la finestra di tensione nella quale operare la ciclazione galvanostatica, ha dimostrato essere importante per migliorare la vita di ciclo dei nanofili.

### 1.3 L'attività di ricerca svolta in questa annualità

In questa annualità, confermando i parametri sperimentali di crescita, sono stati prodotti elettrodi a base di nanofili di silicio mediante CVD su supporti di carbon paper allo scopo di completare la caratterizzazione elettrochimica e definire la stabilità delle ciclazioni galvanostatiche a differenti regimi di corrente. È stato variato anche il cutoff anodico, verificando in ogni caso il contributo del carbon paper alla capacità erogata.

Analisi morfologiche post mortem sono state eseguite su elettrodi ciclati a C/20 nell'intervallo di potenziale 0.07-0.9V, da confrontare con precedenti analisi condotte su nanofili soggetti ad alligazione profonda e ciclati nell'intervallo 0.005-0.9V.

In parallelo si è studiato il processo di deposizione CVD del Carbonio con lo scopo ultimo di ricoprire i nanofili di silicio con un sottile strato di carbonio che contribuisca a produrre una migliore interfase iniziale, agevoli la conducibilità elettronica lungo i fili e parzialmente ostacoli la deformazione del silicio nel corso del processo di alligazione.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Crescita dei nanofili di Silicio

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 [8-11]. 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 sulla goccia dando avvio alla crescita di una nanostruttura. 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 "fili" (vedere Fig.1). 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) [12].

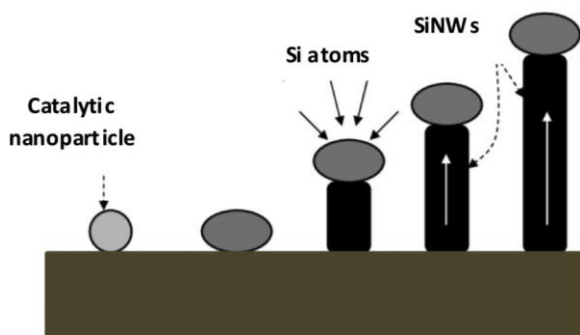


Figura 1. Schema meccanismo VLS

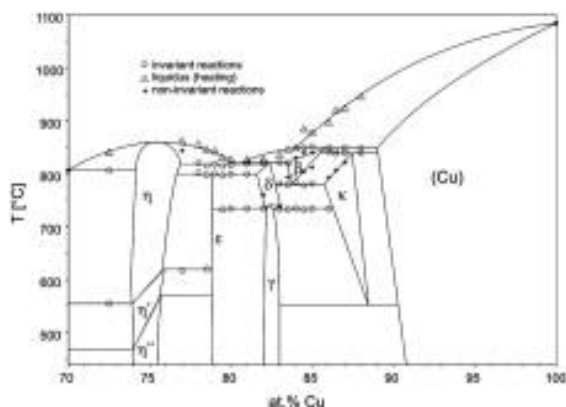


Figura 2. Diagramma di fase Si/Cu

Il processo di funzionalizzazione del substrato è uno step fondamentale per l'ottimizzazione della crescita dei nanofili. Diversamente da altri gruppi di ricerca, la funzionalizzazione con il rame viene fatta mediante nebulizzazione di

una soluzione colloidale di nanoparticelle di diametro medio pari a 50nm (Nanoshel, CAS 7440-50-8, 30ppm in etanolo), un processo che consente una copertura di catalizzatore ed una crescita di silicio omogenea sul substrato. La dispersione colloidale è inserita nell'ampolla di un nebulizzatore commerciale di tipo pneumatico per uso medico (ClennyA), e viene polverizzata dall'azione di un getto d'aria e depositata sul substrato di carbon paper 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.

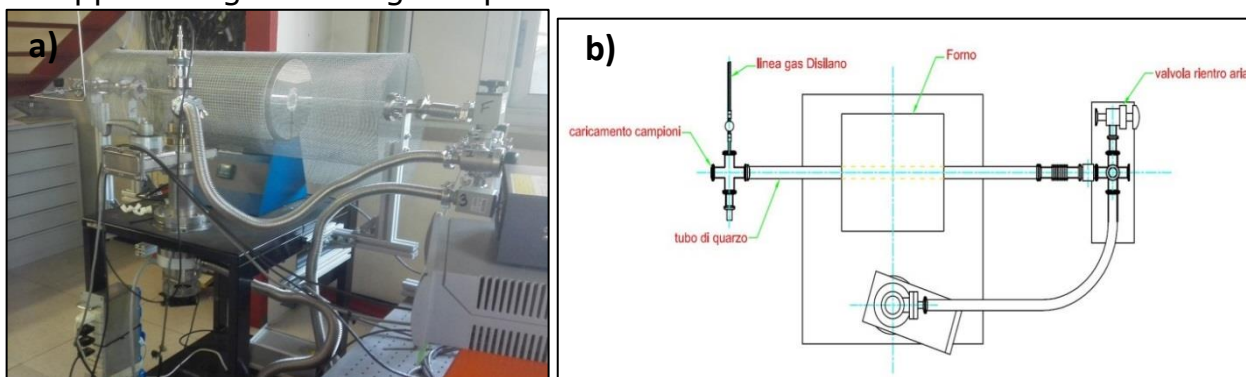


Figura 3. Foto e schema del forno dedicato alla crescita dei nanofili mediante CVD

Come descritto nelle precedenti annualità [1, 13-14], 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 con pompa turbo visibile in Figura 3.

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 (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.

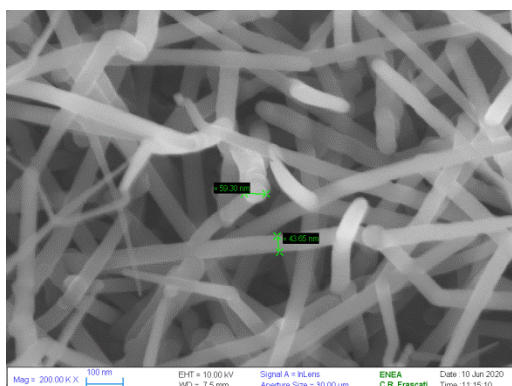


Figura 4. Immagine SEM di un elettrodo a base di nanofili di Silicio

## 2.2 Verifica della morfologia dei nanofili di Silicio

Date le condizioni di sintesi (620°C, 8 minuti, flusso di silano di 1sccm 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'area del substrato, senza la creazione di alcun aggregato. Il diametro dei nanofili è nel range tra 50nm e 70nm come mostrato in Figura 4. Lo strato di Si tra il substrato ed i nanofili risulta sempre largamente inferiore ai 100nm.

## 2.3 Caratterizzazione elettrochimica dei nanofili di Silicio

Nella scorsa annualità [1], la ciclazione nell'intervallo di tensione esteso, 0.005-0.9V, ha consentito di verificare il meccanismo di alligazione, ma ha anche dimostrato come sfruttare la massima capacità di alligazione del Si induca uno stress estremo in ciascun nanofilo, determinando un importante decadimento della prestazione nel corso dei cicli, circa il 4% per ciclo. Le sollecitazioni ripetute sulla ciclazione 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. Infatti 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.

Nella presente annualità è stata portata avanti una ulteriore caratterizzazione elettrochimica, volta a conoscere l'effetto di differenti regimi di corrente sulla stabilità delle ciclazioni galvanostatiche. È stato variato anche il cutoff anodico, verificando in ogni caso il contributo del carbon paper alla capacità erogata. In conseguenza sono state eseguite le seguenti ciclazioni galvanostatiche verso controelettrodi di Litio metallico a C/20, C/5 e 1C ovvero a correnti (sempre più alte) tali da scambiare la capacità teorica scambiata in 20, 5 e 1 ora, negli intervalli di potenziale 0.005-0.9V, 0.07-0.9V e 0.1-1.0V. L'elettrolita è una soluzione 1M di LiPF<sub>6</sub> in una miscela 1:1 in volume di etilen carbonato e dimetil carbonato.

Il substrato di carbon paper non è elettrochimicamente inerte nelle regioni di potenziale investigate, ma contribuisce sempre alla capacità, in ragione dell'intensità di corrente [1]. Per questo motivo misure gemelle sono state eseguite su substrati di carbon paper tal quali (privi di silicio) allo scopo di valutarne il contributo e sottrarlo analiticamente alla capacità erogata dagli elettrodi di SiNWs.

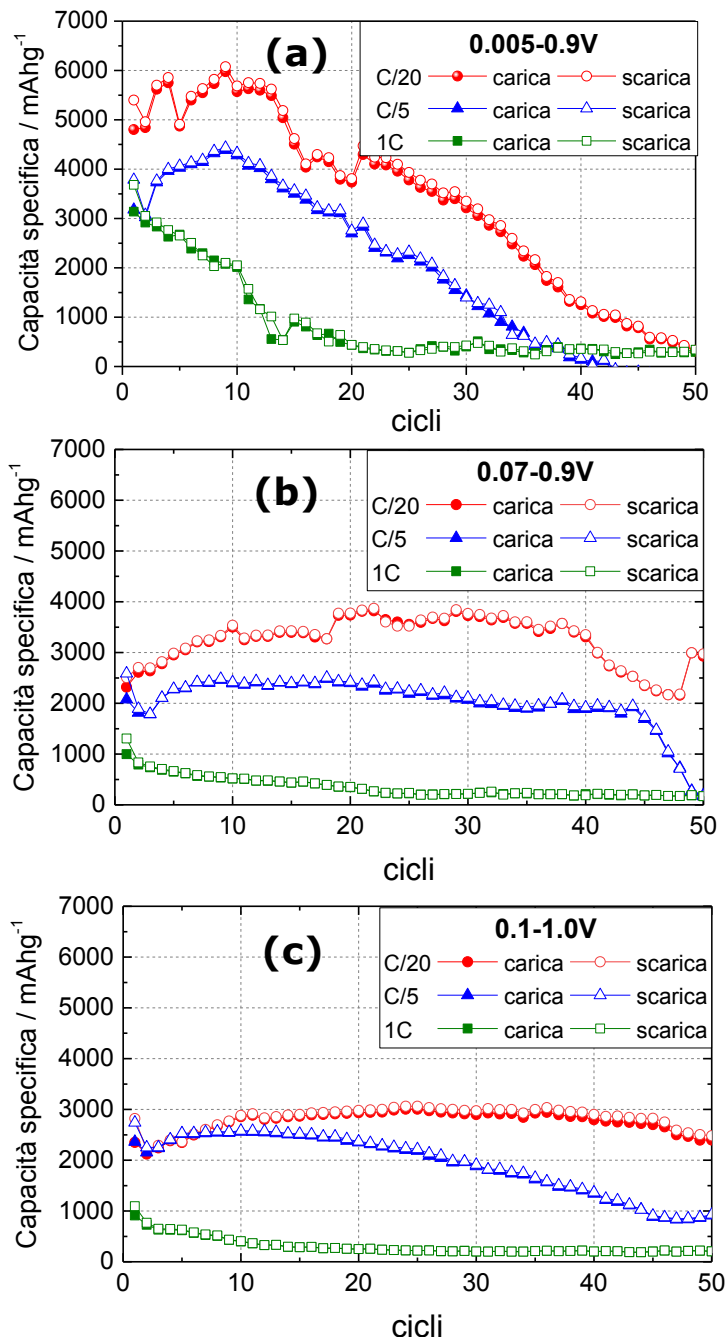


Figura 5: Capacità specifica per campioni SiNW ciclati a diverse correnti all'interno di tre diverse finestre elettrochimiche: (a) 0.005-0.9V, (b) 0.07-0.9V e (c) 0.1-1.0V

Le figure 5a, 5b e 5c riportano la capacità di carica e scarica del silicio nei vari intervalli di tensione esplorati, avendo sottratto analiticamente il contributo del

substrato di carbon paper a ciascuna densità di corrente. I cicli sono stati eseguiti a C/20, C/5 e 1C. In tutti gli intervalli di potenziale, appare evidente come per effetto dell'aumentare delle sovratensioni al crescere della intensità di corrente, la capacità scambiata dai SiNWs è sempre inferiore. Nell'intervallo 0.005-0.9V, vedi figura 5a, la capacità scambiata è ovviamente la massima, perché il processo di completa alligazione ha luogo in fase di scarica, e corrispondentemente il decadimento della capacità (fading) nel corso dei cicli è il più grande: al 50° ciclo, a qualunque corrente, le celle non sono più in grado di funzionare.

Aumentando il cutoff anodico, nell'intervallo 0.07-0.9V (figura 5b), la capacità erogata si assesta intorno ai 3500 mAhg<sup>-1</sup> a C/20, 2000-2500mAhg<sup>-1</sup> a C/5, mentre è piuttosto bassa a 1C. Evidentemente a 1C la sovratensione sui processi di alligazione è tale da spostarli al di sotto del cutoff anodico. Il fading nei primi 50 cicli si riduce considerevolmente, anzi, a C/20 si assiste ad un iniziale incremento di capacità ciclata perché progressivamente vengono raggiunti livelli di alligazione più profondi. Purtroppo, al procedere dei cicli il deterioramento della prestazione appare inevitabile. La figura 5c riporta la prestazione alle varie densità di corrente nell'intervallo 0.1-1.0V. L'andamento delle ciclazioni è simile a quello nell'intervallo 0.07-0.9V e la prestazione migliore si ottiene a basse densità di corrente, C/20.

Ottimizzare la ciclazione dei nanofili di silicio è un complesso bilanciamento di considerazioni termodinamiche e cinetiche. Per ridurre gli stress meccanici, occorre evitare alligazioni profonde e quindi restringere l'intervallo di ciclazione con cutoff anodici non inferiori a 70mV [15-21]. La cinetica di questi processi non è rapida e l'aumentare della corrente determina sovratensioni che spostano parte dei processi al di sotto del cutoff anodico. Il fatto che anche il fading peggiori con l'aumentare della corrente fa pensare che i SiNWs riescano ad assorbire le trasformazioni strutturali cui vanno incontro nel corso della ciclazione più facilmente se esse avvengono lentamente (basse densità di corrente).

## 2.4 Analisi post-mortem di elettrodi ciclati in funzione del cutoff anodico

L'effetto dei cicli sui SiNW depositati su CP è stata investigato mediante un'analisi di microscopia ex-situ.

I cambiamenti strutturali, determinati dall'espansione di volume indotta dalla litiazione sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM). In Figura 6 sono mostrate le immagini SEM a differenti ingrandimenti di un elettrodo dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.070-0.9V.

Con il progredire dei cicli litiazione/delitiazione il materiale attivo subisce delle deformazioni strutturali che inducono una modificazione plastica della ricopertura di silicio sulle fibre di CP (Figura 6A, C). Con l'aumento del numero di cicli la deformazione può essere tale da determinare il completo distaccamento del materiale attivo dal substrato e una conseguente perdita di contatto elettrico con il collettore di corrente. In Figura 6A si notano, infatti, numerose zone in cui la fibra di carbon paper del substrato è completamente scoperta. L'effetto della perdita di contatto elettrico può spiegare la progressiva

perdita di capacità con l'aumentare del numero dei cicli. Nelle immagini in Figura 6 (B, D) a più alto ingrandimento si evidenzia un rigonfiamento della superficie dei nanofili di silicio e un aumento della porosità dello strato più esterno della superficie. La formazione di pori nel guscio esterno dei nanofili avviene in corrispondenza dei siti di estrazione del Li durante la delitiazione. La deformazione è tale che il volume reticolare non è più in grado dopo l'estrazione degli ioni di riacquisire la sua forma originale [21, 22].

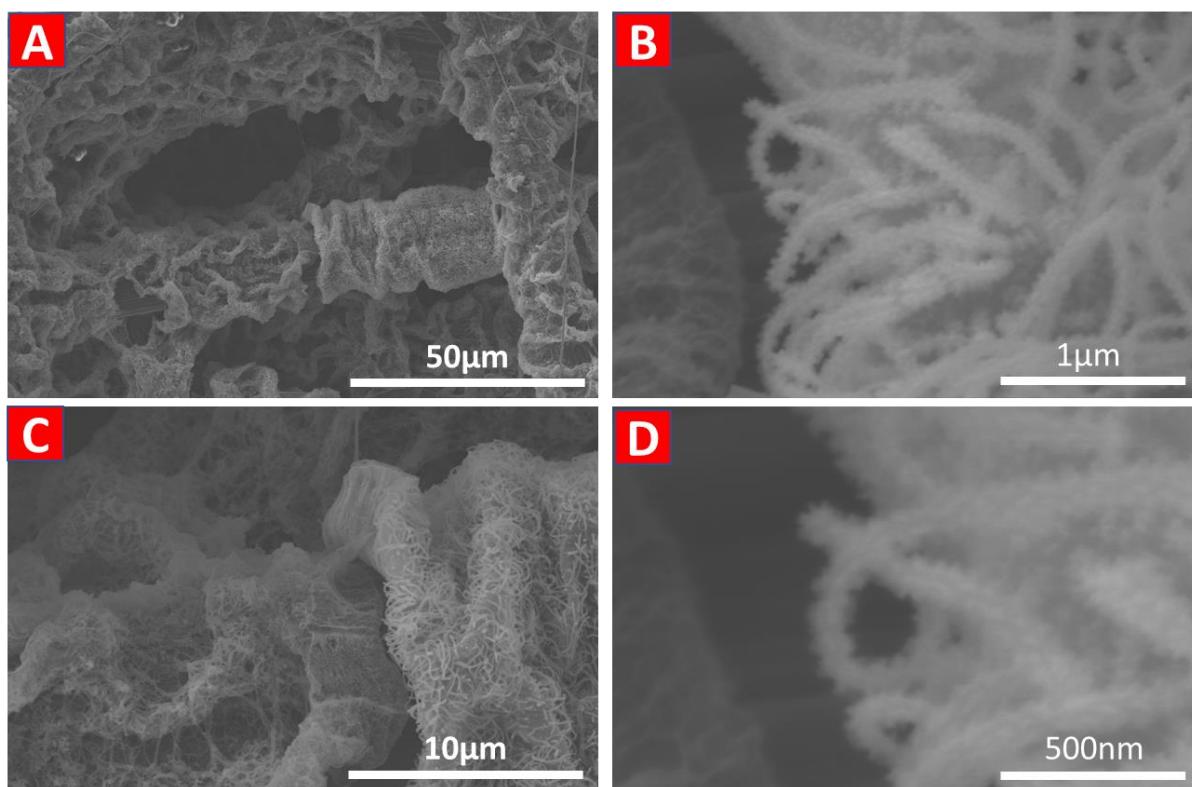


Figura 6: Immagini SEM a differenti ingrandimenti di un elettrodo dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.07-0.9V.

Sempre in Figura 6 si può osservare che con l'avanzare dei cicli di litiazione/delitiazione i fili perdono progressivamente la loro individualità andando a formare una rete sempre più fitta di fili interconnessi e parzialmente fusi. La parziale fusione tra i nanofili risulta ancora più evidente dalle immagini TEM in Figura 7. La porosità della superficie diventa via via più strutturata a causa della coalescenza di piccoli pori per formare pori più grandi determinando una riduzione dell'energia superficiale [23, 24].

La modificazione della morfologia del materiale attivo, ed in particolare l'aumento della porosità del guscio esterno dei nanofili può influenzare profondamente le performance dell'anodo [25].

La formazione dei pori favorisce la percolazione dell'elettrolita liquido verso la parte più interna dei fili e la successiva formazione del SEI più in profondità. La crescita del SEI in profondità all'interno della struttura dei fili gradualmente distrugge il corridoio conduttivo (ionico ed elettronico) all'interno del core cristallino aumentando l'impedenza e la perdita di capacità dell'elettrodo [26].

Nel corso di questa annualità la riduzione della finestra di potenziale, al fine di determinare un'alligazione meno profonda, non ha prodotto delle modificazioni nella morfologia dei nanofili ciclati lungamente sostanzialmente differenti

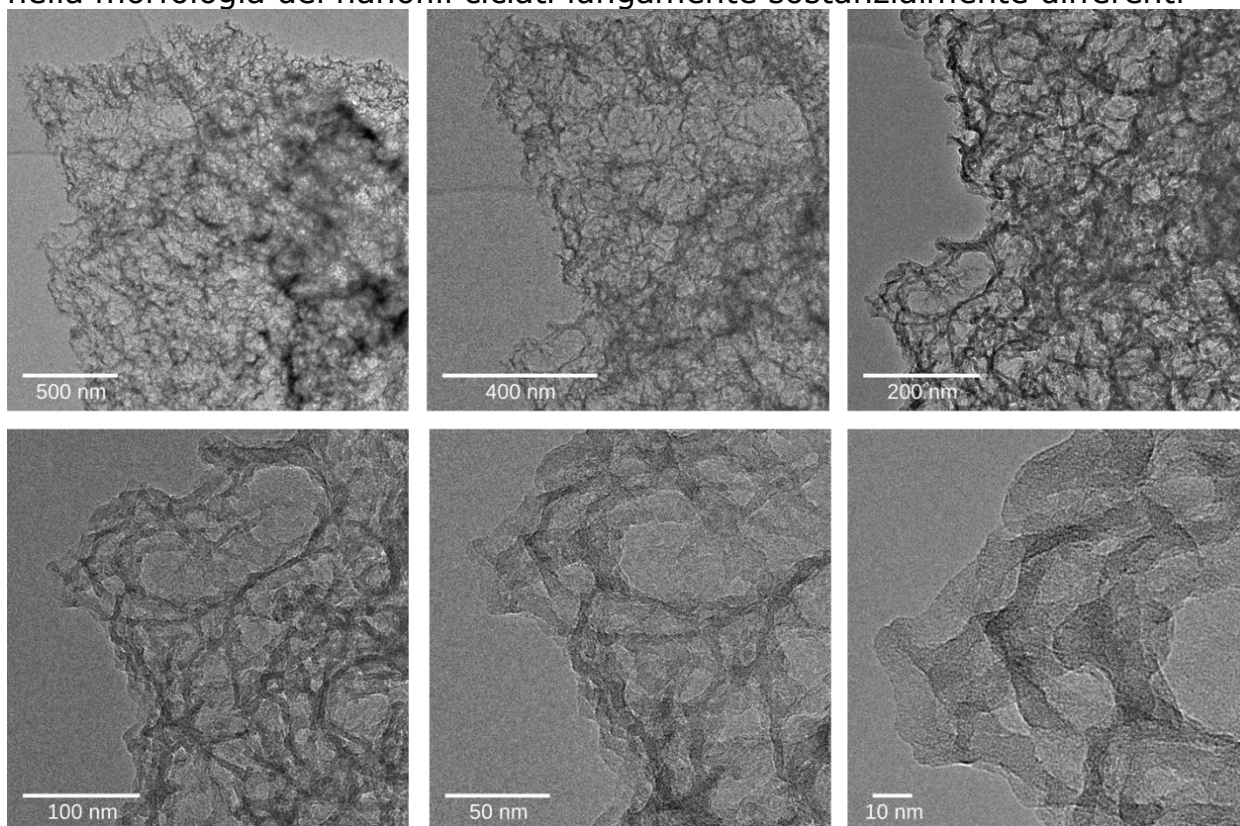


Figura 7: HRTEM di SiNWs dopo 100 cicli galvanostatici a C/20 nell'intervallo 0.070-0.9V

rispetto a quelle già osservate ed illustrate nel precedente Rapporto Tecnico [1] per i nanofili ciclati in un range di potenziale più ampio (0.005-0.9V). Ulteriori indagini sulle variazioni morfologiche subite da elettrodi ciclati nell'intervallo 0.1-1.0V sono in corso per verificare l'effettivo beneficio di una alligazione ancor meno profonda sulla stabilità morfologica.

## 2.5 Studi preliminari di deposizione di carbonio su Si

Per la deposizione di carbonio sul silicio è stato utilizzato il medesimo apparato per CVD utilizzato per le crescite di Silicio, equipaggiandolo con una linea dedicata all'ingresso controllato di gas acetilene. Il processo CVD è preferibile ad altre soluzioni (deposizione chimica da fase acquosa [27], d.c. magnetron sputter deposition [28], ecc.) perché consente (a) una regolazione più diretta del rapporto carbonio-silicio, (b) porta a un rivestimento conforme delle particelle di silicio con uno strato di carbonio e (c) evita di esporre le particelle a un ambiente ossidante durante il processo di rivestimento. La deposizione avviene in seguito alla pirolisi dell'acetilene sulla superficie del Silicio. Le molecole di idrocarburi con elettroni  $\pi$  sono adsorbiti a livello molecolare sulla superficie del silicio cristallino già al di sotto della temperatura ambiente e tipicamente la crescita della temperatura produce la formazione di

SiC [29]. Tuttavia, in letteratura non è riportato uno studio esauriente sulla termodinamica e cinetica della pirolisi eterogenea dell'acetilene su silicio in funzione di temperatura e pressione, nè tantomeno uno studio sull'effetto della non cristallinità del substrato di silicio.

### 2.5.1 Deposizione di carbonio su wafer di Silicio

Per valutare l'effetto dei parametri operativi della CVD sulla deposizione del carbonio, abbiamo iniziato con lo studio della deposizione su laminette di silicio di dimensione approssimativa pari a  $0.5\text{cm}^2$ , ottenute da un wafer (100) con doping di tipo n. Prima di essere introdotte nel forno, le laminette sono state sottoposte ad etching con una soluzione 1%vol di acido fluoridrico in acqua distillata, risciacquate ed asciugate velocemente. La durata dell'etching è stata oggetto di ottimizzazione.

L'avvenuta deposizione del carbonio è stata verificata e quantificata con esami di spettroscopia di fotoemissione elettronica (XPS), l'unica tecnica sufficientemente sensibile a rilevare la presenza di pochi nanometri di carbonio. Forma e posizione del segnale di fotoemissione del carbonio 1s (C1s) consentono di distinguere la presenza di carbonio strutturale rispetto l'ubiquitario segnale dovuto alla contaminazione atmosferica. La correlazione tra il segnale del carbonio strutturale ed il segnale di fotoemissione del silicio 2p (Si2p) consente una valutazione quantitativa dello spessore di carbonio depositato.

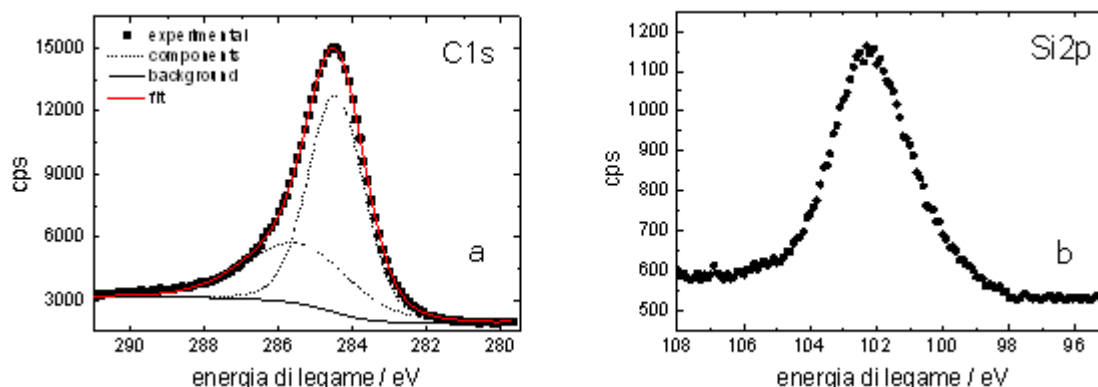


Figura 8. Spettri XPS di un wafer di silicio coperto da carbonio. (a) spettro del C1s, (b) spettro del Si2p

I parametri operativi in esame sono la pressione dell'acetilene ed il suo flusso, la temperatura del forno e la durata del trattamento. Riscontrando una non desiderata ossidazione del silicio a seguito del processo di crescita del carbonio, è stata dedicata particolare attenzione alle fasi di riscaldamento e raffreddamento, pervenendo alla scelta di effettuarle in flusso e in atmosfera statica di acetilene rispettivamente. Il rapporto tra il segnale di fotoemissione

C1s/Si2p è stato preso in considerazione in via preliminare per valutare l'effetto. Esso cresce:

- asintoticamente al variare della pressione P dell'acetilene da 2 ad 8Torr,
- approssimativamente in maniera lineare all'incrementare del flusso F da 3 a 10sccm,
- quasi esponenzialmente al crescere della temperatura T da 620°C (temperatura di crescita dei nanofili) a 820°C (temperatura in cui la grafitizzazione del carbonio è certa [30]),
- linearmente con la temperatura,
- linearmente con la durata t del trattamento in temperatura.

Le condizioni operative di CVD giudicate più idonee alla deposizione di carbonio sono P=8Torr, F=10sccm, T=770°C.

In letteratura sono riportate varie formule che consentono di calcolare lo spessore di un film superficiale in funzione dell'attenuazione del segnale di fotoemissione. Ad esempio è possibile adattare la formula riportata da Himpsel [31]:

$$\frac{I_{film}}{I_{Si}} = \frac{I_{\infty}}{I_0} (e^{d/l \cdot \sin \alpha} - 1)$$

Dove

$I_{film}$  = intensità di core level dell'elemento caratterizzante il film, in questo caso l'intensità del segnale C1s

$I_{Si}$  = intensità misurata del segnale Si2p in Si

$I_{\infty}$  = intensità di core level del C1s misurata in uno strato infinitamente spesso di C

$I_0$  = intensità del Si2p misurata dal mero substrato di Si

d = spessore del film in angstrom

l = profondità di fuga (attenuation length o escape depth) riferito al C in angstrom.

$\alpha$  = angolo di emissione rispetto alla superficie

Applicando tale equazione ai dati di intensità calcolate con le misure XPS effettuate su un campione sottoposto a crescita per 30 min nelle condizioni operative definite più idonee, lo spessore di carbonio depositato è risultato dell'ordine di 5-7nm

### 2.5.2 Crescita di carbonio su nanofili di Silicio

Primi tentativi di crescere carbonio su nanofili sono stati condotti a partire dalle condizioni operative sopra definite. Ovviamente tali condizioni, ideali per depositare un film su wafer di silicio perfettamente cristallino e con superficie completamente liscia, devono essere oggetto di ottimizzazione nel caso di una superficie grande ed amorfa come quella offerta dai nanofili oggetto del presente studio.

La deposizione di carbonio è stata eseguita in immediata sequenza alla crescita dei nanofili. Il tubo del forno a 620°C è stato vuotato ed è stato immesso il flusso di acetilene mentre la temperatura è stata innalzata a 770°C e la pressione aggiustata ad 8Torr. La durata dello step di crescita del carbonio è stata di 15 min, in modo da avere un ricoprimento circa 3 di nanometri.

L'analisi morfologica al microscopio elettronico a scansione conferma l'attesa morfologia dei nanofili.

Test XPS ed elettrochimici per caratterizzare i campioni prodotti sono attualmente in programmazione.

### 3 Conclusioni

In questa annualità è stata terminata la caratterizzazione dei nanofili di silicio sintetizzati con la procedura ottimizzata gli scorsi anni. Benché attraverso la regolazione dell'intervallo di potenziale e della densità di corrente con cui gli elettrodi sono sottoposti a carica e scarica sia possibile un controllo dello stress volumetrico subito dai nanofili, la ripetizione prolungata di tali stress induce comunque il deterioramento più o meno rapido della loro morfologia e la vita di ciclo degli elettrodi risulta sempre limitata.

I principali problemi riscontrati dallo studio morfologico su elettrodi ciclati sono (1) il distaccamento dal substrato con conseguente perdita di contatto elettrico, e (2) la riorganizzazione strutturale che produce porosità e coalescenza tra le nanostrutture.

La copertura con carbonio che abbiamo iniziato a studiare potrebbe utilmente proteggere la superficie meccanicamente e per effetto di una migliorata conducibilità elettronica, impedendo la coalescenza tra fili e la creazione di percorsi preferenziali per le reazioni di trasferimento di carica/alligazione.

In parallelo a tale studio, sarà necessario anche pensare a strategie per impedire il distaccamento del silicio dal carbon paper, valutando pretrattamenti chimici del substrato o un cambiamento dello stesso.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. 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", Rapporto di Ricerca di Sistema elettrico AdP 2019-2021, Annualità 2020
2. 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.
3. M.R. Zamfir, H.T.Nguyen, E. Moyen, Y.H. Leeac, D. Pribat, "Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review", J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 9566
4. 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
5. 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
6. P. Prosini, 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.
7. 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
8. 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.
9. R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-Liquid-Solid mechanism of single crystal growth", Appl. Phys. Lett., 4 (1964), 89-90.
10. M. W. Abd Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli, M. Asyadi Azam, "Formation of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> during the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel and its Effect to Pitting Corrosion", Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012), 9465 – 9477.
11. 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.
12. 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.
13. 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
14. 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

15. 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.
16. 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.
17. 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
18. M. N. Obrovaca, and L. J. Krause, "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder", *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(2), A103-A108
19. 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
20. 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.
21. 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.
22. K.Stokes, H.Geaney, M.Sheehan, D.Borsa, and K.M. Ryan, Copper silicide nanowires as hosts for amorphous Si deposition as a route to produce high capacity lithium-ion battery anodes. *Nano letters*, 2019. 19(12): p. 8829-8835.
23. T.Kennedy, E.Mullane, H.Geaney, M.Osiak, C.O'Dwyer, and K.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*, 2014. 14(2): p. 716-723.
24. J.W.Choi, J.McDonough, S.Jeong, J.S.Yoo, C.K.Chan, and Y.Cui, Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures. *Nano letters*, 2010. 10(4): p. 1409-1413.
25. E.Mullane, T.Kennedy, H.Geaney, and K.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*, 2014. 6(21): p. 18800-18807.
26. Y.He, L.Jiang, T.Chen, Y.Xu, H.Jia, R.Yi, D.Xue, M.Song, A.Genc, C.Bouchet-Marquis, L.Pullan, T.Tessner, J.Yoo, XLi, J.G.Zhang, S.Zhang and C.Wang, Progressive growth of the solid–electrolyte interphase towards the Si anode interior causes capacity fading. *Nature nanotechnology*, 2021. 16(10): p. 1113-1120.
27. Kumar, R., Soam, A., Dusane, R.O., & Bhargava, P. (2017). Sucrose derived carbon coated silicon nanowires for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 1947-1954.

28. M.Grischke, K.Bewilogua, K.Trojan, H.Damigen. Application-oriented modifications of deposition process for diamond-like-carbon-based coatings. *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 739-745
29. J.Yoshinobu, S.Tanaka and M.Nishijima, Elementary chemical reaction process on Silicon surface. *Jpn.J.Appl.Phys.* 32, 1171, 1993
30. O. Nakagoe, N. Takagi and Y. Matsumoto. Thermal decomposition of acetylene on Pt(1 1 1) studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science* 514 (2002) 414-419
31. F.J.Himpsel, F.R.McFeely, A.Taleb-Ibrahimi and J.A.Yarmoff, Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface. *Phys.Rev.B* 38, 6084-6096, 1988