Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO

Sintesi e caratterizzazione di schiuma di grafene e nanopareti di grafene

N. Lisi, R. Chierchia, T. Dikonimos, N. Bahremandi Tolue, C. Lofaro, G. Faggio

Report RdS/PTR(2019)/092

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI SCHIUMA DI GRAFENE E NANOPARETI DI GRAFENE

Nicola Lisi, Rosa Chierchia, Theodoros Dikonimos, Neda Bahremandi Tolue, Caterina Lofaro, Giuliana Faggio

[1] ENEA Casaccia, Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development, Rome, Italy
[2] Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
[3] Università Mediterranea of Reggio Calabria, Department of Information Engineering, Infrastructure and Sustainable Energy (DIIES), Reggio Calabria, Italy

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità
Obiettivo: *Tecnologie*
Progetto: 1.2 "Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti"
Work package: *WP1 - Accumulo elettrochimico*
Linea di attività: *LA 2 - Materiali nanostrutturati a base di grafene 1*
Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone
Responsabile del Work package: Dr. Pier Paolo Prosini

Indice

SOMMARIO 4
1 INTRODUZIONE 5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI 6
3 CONCLUSIONI 13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI 13
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI 14

Sommario

In questo rapporto tecnico è descritta l'attività di preparazione di elettrodi di grafene per l'utilizzo negli accumulatori elettrochimici a ioni litio a partire da supporti sacrificali in schiuma di Nichel. La tecnica consiste nella deposizione CVD del carbonio sulla schiuma metallica, che ha una geometria a poro aperto (open-pore wire-foam) e nella successiva separazione delle crescite carboniose (grafene e grafene nanostrutturato) dal supporto di crescita metallico. In questo rapporto sono descritte le tecniche di crescita e di separazione che garantiscono elevata qualità cristallina del materiale (grafene/grafite sottile) e la possibilità di fabbricare elettrodi sulla scala di alcuni centimetri.

1 Introduzione

L'obiettivo della prima annualità è la preparazione di supporti carboniosi porosi basati su forme micro e nano-strutturate del grafene, o più precisamente di grafite sottile. L'idea di fondo è quella di preparare degli elettrodi ultraleggeri, meccanicamente robusti, con porosità tale da permettere la circolazione dei liquidi elettrolitici al loro interno che, al contempo, siano fortemente elettro-conduttivi in modo da poter servire come supporto per materiali attivi nel campo degli accumulatori elettrochimici, in particolare per nano-particelle di silicio e stagno anche in abbinamento ad elettroliti solidi o polimerici. Dal momento che nel futuro si vuole anche esplorare l'utilizzo di questi elettrodi in combinazione con elettroliti solidi e polimerici, sono anche state studiate le tecniche di ricopertura degli elettrodi così ottenuto con sottili strati polimerici, mantenendo le caratteristiche di leggerezza e conducibilità elettronica.
La geometria delle schiume a poro aperto (rappresentata in figura 1) è stata ritenuta favorevole e sono state sviluppate delle tecniche per la fabbricazione di elettrodi in schiuma di grafene con questa morfologia. La tecnica si basa sulla crescita di carbonio grafitico su schiume metalliche sacrificali e sulla successiva separazione attraverso la rimozione del metallo attraverso un attacco di tipo chimico.
Nel corso della prima annualità sono state messe a punto due diverse tecniche per la preparazione delle schiume di "grafene" a porosità aperta di tipo "free-standing" ovvero auto-supportanti, depositando carbonio grafitico ultrasottile e poroso.

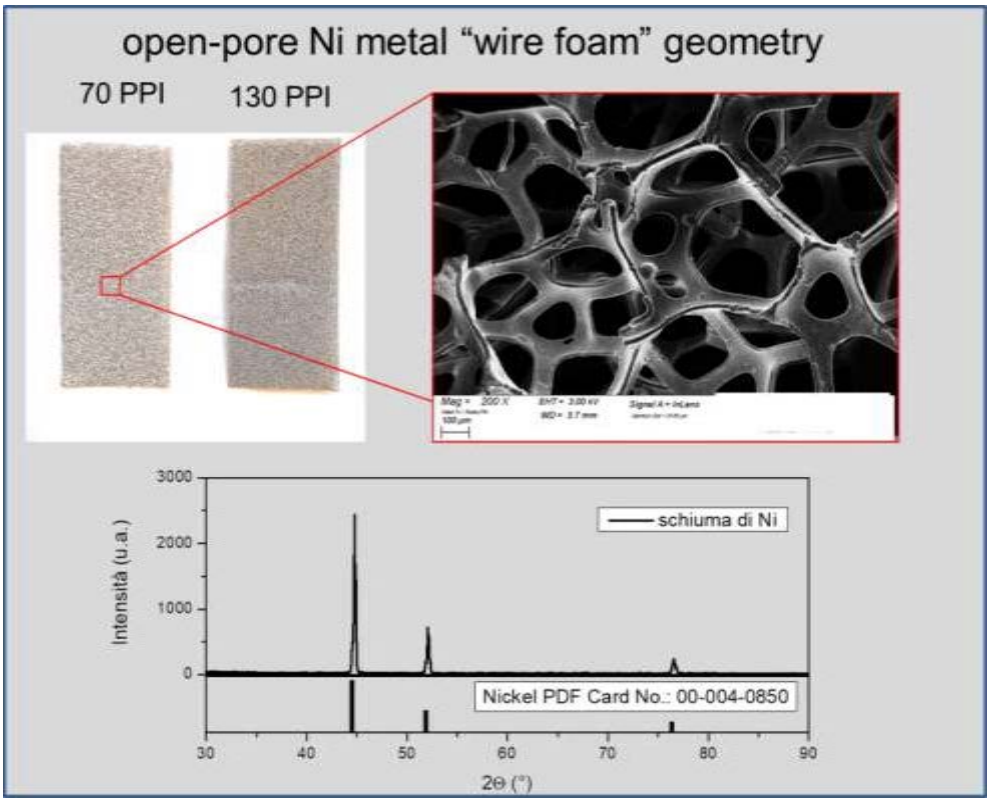

Figura 1: geometria delle schiume a poro aperto. In basso lo spettro XRD della schiuma di nichel.

Anche la crescita del grafene a parete singola è possibile su substrati metallici di questo tipo [1]. Però né la separazione dal supporto di crescita né la sopravvivenza di un materiale a parete singola senza supporto, nell'ambiente per l'applicazione come elettrodo, sono possibili dal punto vista pratico. Questo a causa delle proprietà meccaniche insufficienti in relazione all'interazione con l'ambiente.

Ci si è concentrati sulla fabbricazione dei due tipi di elettrodo leggero di schiuma di grafene applicando due diverse tecniche di crescita per la deposizione chimica da fase vapore (CVD). Comunque, lo schema generale del processo per la fabbricazione degli elettrodi è simile per entrambi i casi ed è rappresentato nel diagramma in figura 2.
È stata anche esplorata la possibilità di depositare strati sottili di polimero sulle schiume di grafene così fabbricate per creare un materiale composito auto-supportato.

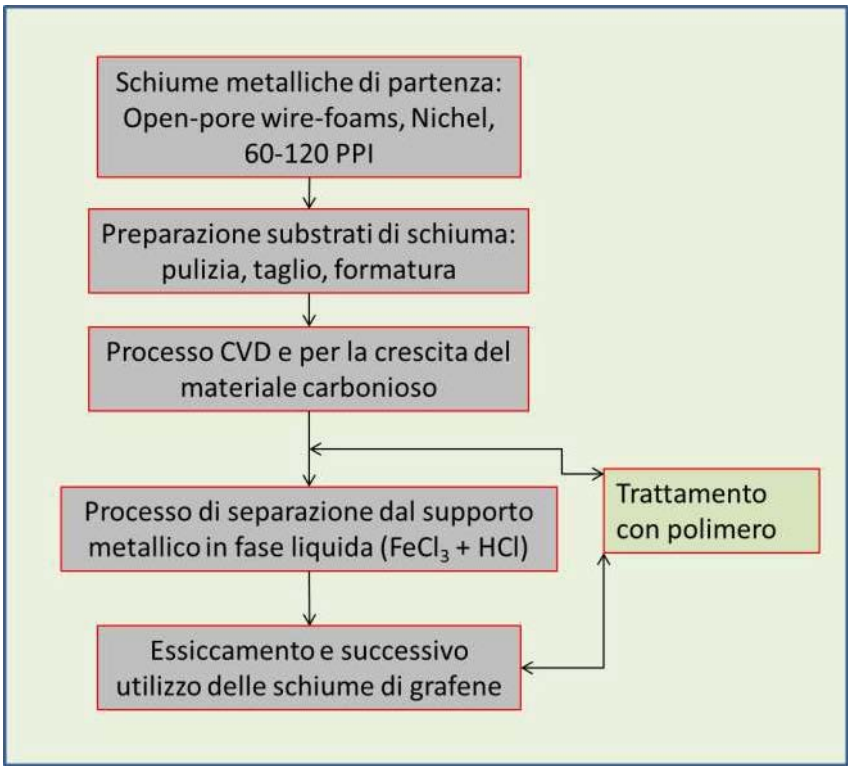

Figura 2. Schema generale della tecnica di preparazione degli elettrodi.

I processi CVD sviluppati sono stati di due tipi:

1) Crescita per CVD di tipo termico-catalitico di schiume di grafite sottile cristallina (grafene)
2) Crescita per (Plasma Enhanced) PE CVD di schiume di grafite porose con morfologia nano-strutturata (nanopareti o nanowalls)

Il materiale preparto mediante il processo 1) riproduce in modo più o meno esatto la morfologia superficiale delle schiume metalliche utilizzate come substrato di crescita. In questo processo lo spessore del film di carbonio è di pochi strati atomici, che si traducono in pochi nm.
Invece il materiale prodotto con il processo 2) può arrivare fino ad alcuni μm anche se, al livello della nanostruttura, risulta composto di fogli sottili di materiale grafitico assimilabili al grafene.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Procedura per la preparazione degli elettrodi. Sono stati sviluppati una serie di processi tecnologici per la preparazione di elettrodi auto-supportanti con schiume di grafene con forma arbitraria. Lo schema generale dei vari passaggi di preparazione è riportato nella figura 2 e si applica sia al processo termico catalitico sia al processo attivato da plasma. Qui sotto li riportiamo con maggiore dettaglio:

a) Sono state acquisite delle schiume di Nickel, con porosità e spessore controllato, purezza 99.8%. Lo spessore disponibile è 1-2mm, la porosità compresa tra 60 e 120 PPI (Pore Per Inch), altre geometrie e misure sono disponibili sul mercato. Le schiume metalliche vengono tagliate alla misura dell'elettrodo richiesto, le stesse schiume possono essere piegate in varie forme (p.e. tubi). Nella fase iniziale ci si è concentrati su campioni planari e tubolari delle dimensioni lineari dell'ordine del cm.

b) Pulizia delle schiume in bagno a ultrasuoni successivamente con Acetone (15') ed Etanolo (15')

c) Crescita CVD (descritta nellasezioni successive)

d) Il campione viene immerso (dip coating) in una soluzione di ciclododecano (CD) in diclorometano (DCM) al 20%. A seguito della rapida evaporazione del solvente (DCM) la schiuma di nickel, con sopra il grafene, rimane ricoperta di un sottile strato di CD che agirà da supporto meccanico nella fase successiva.

e) Il campione è successivamente posto in una soluzione acquosa di $FeCl_3$ (100g/l) alla temperatura di 4°C, fino alla completa dissoluzione del Ni, che tipicamente impiega 24h ed oltre, e può essere verificata usando un magnete, quando il campione smette di muoversi sotto il suo. Successivamente il campione è posto in una soluzione di HCl (HCl fumante diluito al 10% in H_2O) per rimuovere possibili residui di ferro, sempre a 4°C per alcune ore. La bassa temperatura è necessaria per stabilizzare lo strato protettivo di ciclododecano.

f) Risciacqui in acqua distillata (3x) per rimuovere residui dei bagni chimici.

g) Infine, un moderato trattamento termico a 60°C rimuove lo strato protettivo di Ciclododecano lasciando le schiume libere ed auto-supportate (free standing).

Se si vuole fabbricare un materiale composito polimerico a partire dalle schiume di grafene, si possono introdurre alternativamente i seguenti passaggi di processo:

c1) Drop-coating o dip-coating del campione, dopo la crescita CVD, con una soluzione di un solvente contenente il polimero prima del passaggio d). In questo caso il solvente utilizzato per disperdere il ciclododecano non deve essere in grado di rimuovere lo strato di polimero. Per esempio, per fabbricare compositi di grafene con polycaprolattone (PCL) è stato testato positivamente l'abbinamento del diclorometano per il passaggio c1) ed etil-acetato per d).

f1) Drop-coating o dip-coating alla fine del processo di separazione. Per quanto riguarda le schiume di grafene cresciute per CVD termico catalitico, Il trattamento per immersione (dip-coating) non è possibile in questa fase' dato le tensioni superficiali le distruggono ed è necessario procedere per drop-coating.

CVD termico catalitico. Il processo di crescita termica catalitica sulle schiume di nichel dà luogo a schiume di elevata qualità cristallina ed elettronica con peso estremamente ridotto. Si tratta del classico processo di crescita del grafene [Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, Appl. Phys. Lett. 93, 113103 (2008)] su nichel, basato sulla dissoluzione del carbonio all'interno del metallo ad alta temperatura e la successiva precipitazione in durante la fase di raffreddamento.
Dato che il limite di solubilità degli atomi di carbonio nel Ni dipende dalla temperatura, in presenza di carbonio sulla superficie, ad un ciclo di riscaldamento-raffreddamento del Ni corrisponde un ciclo di diffusione-segregazione del carbonio. La segregazione occorre in forma di superfici grafitiche affini al grafene, già osservate negli anni '60 del secolo scorso [2].

Il sistema CVD utilizzato per la crescita sulle schiume di Ni è rappresentato in forma schematica in figura 3, mentre al centro è una fotografia del sistema durante il riscaldamento.

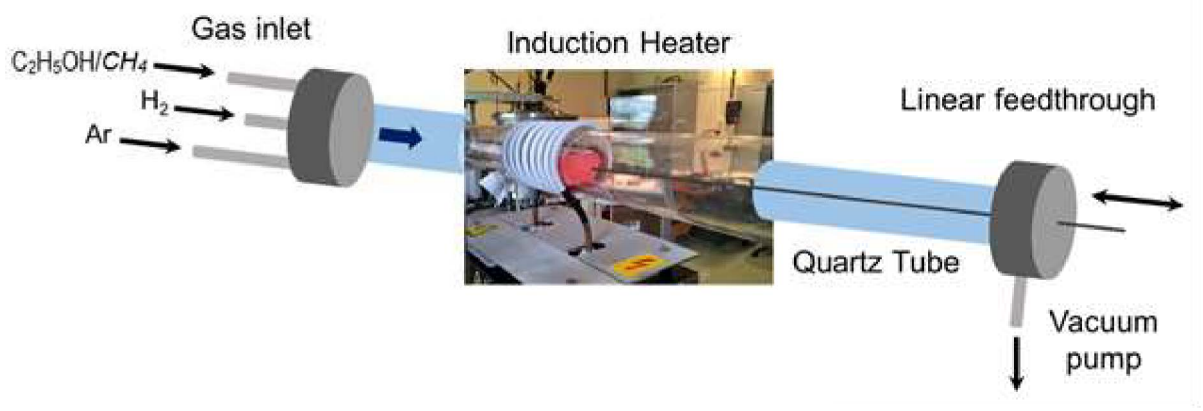

Figura 3. Rappresentazione schematica del CVD utilizzato per la crescita del grafene cristallino.

Il sistema, di concezione e disegno ENEA consiste di un apparato CVD dotato di un sistema di riscaldamento a induzione ad alta frequenza. Un suscettore di grafite posto nella zona centrale di un tubo di quarzo può essere riscaldato rapidamente ad alta temperatura. Il sistema permette di raggiungere in pochi minuti (3') la temperatura di 1200°C.
La crescita del grafene sulle schiume di nickel è stata caratterizzata variando molti parametri: la temperatura, il flusso dei gas precursori (Idrogeno, Vapore di Etanolo diluito in Argon o Metano), la pressione ed i tempi di processo.
Nel dettaglio, il processo di crescita segue il processo delineato nello schema riportato in figura 4. Tale processo è il risultato di un lungo lavoro di ottimizzazione in cui molti dei parametri riportati sono stati variati. Notiamo: una fase iniziale di pompaggio e riscaldamento a bassa temperatura necessaria eliminare residui di aria dal suscettore di grafite; la pressione, che non può essere troppo bassa per evitare fenomeni di innesco di plasmi nel reattore.

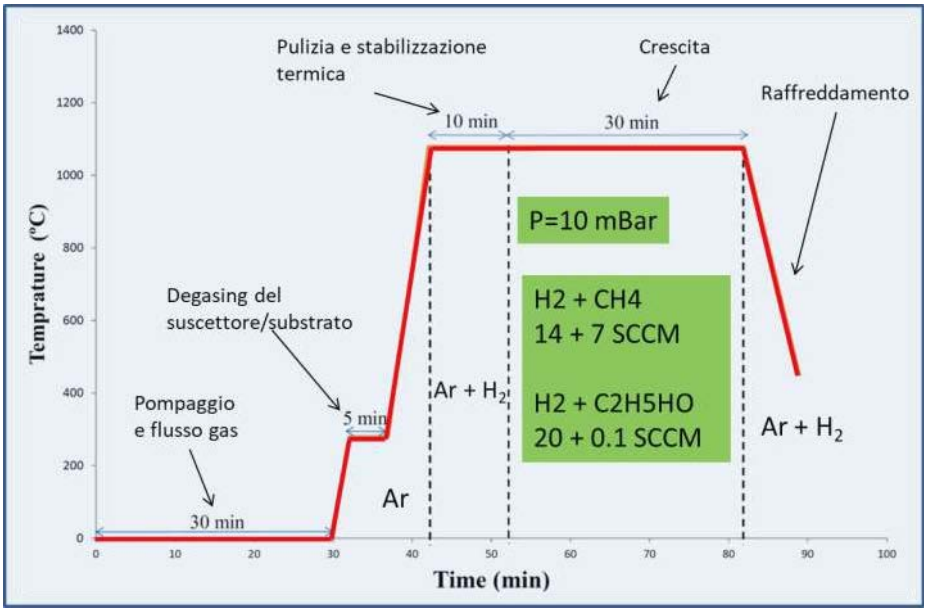

Figura 4. Diagramma temporale del processo di crescita termico catalitico, sono indicate le varie fasi del processo.

In figura 5 riporta la caratterizzazione per microscopia ottica e Raman di crescite effettuate a due temperature diverse a partire a metano. La figura 6 invece a partire da etanolo [3], nel riquadro in alto della figura è una fotografia di uno degli elettrodi di schiuma. In generale si è osservato che la qualità cristallina delle schiume è molto simile, però nel caso di crescite effettuate a partire da metano si osserva una migliore riproducibilità e una maggiore omogeneità rispetto a quelle ottenute a partire dall'Etanolo.

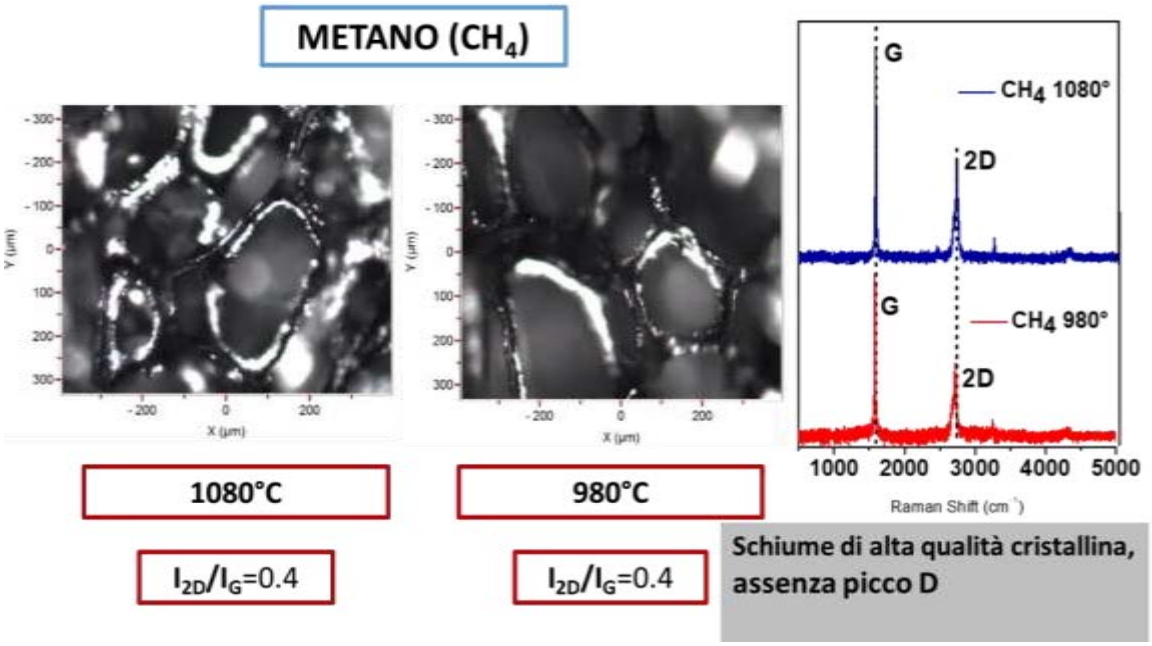

Figura 5. Caratterizzazione strutturale e Raman di schiume cresciute a partire da Metano a due temperature.

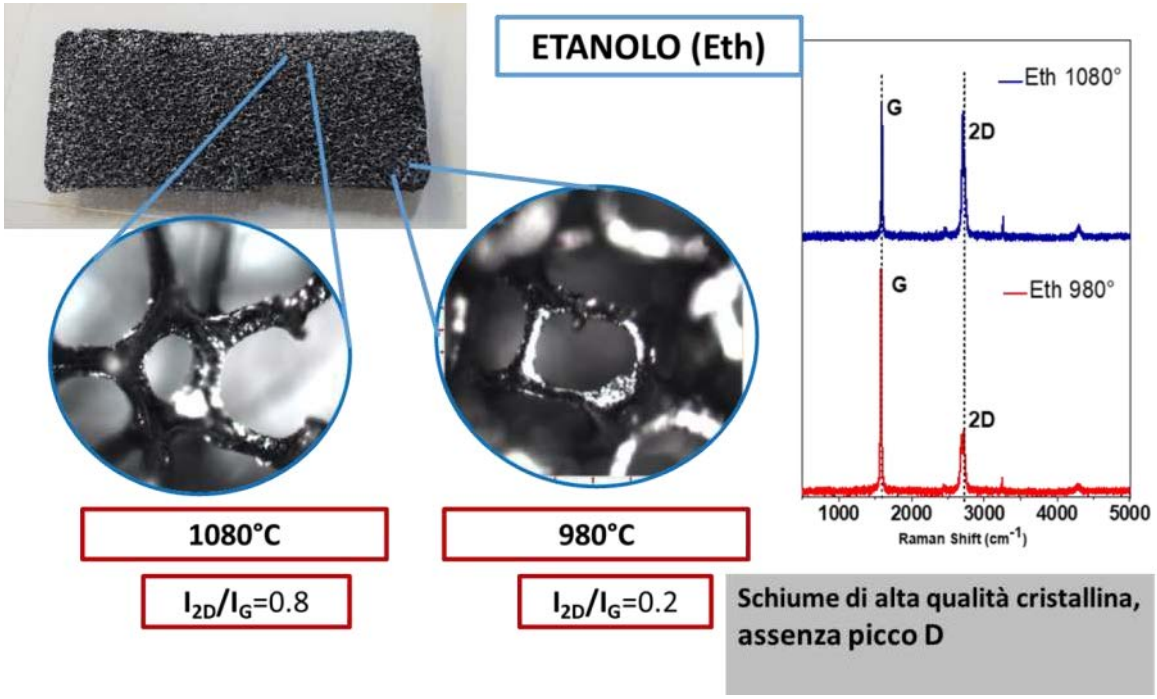

Figura 6. caratterizzazione strutturale e Raman di schiume cresciute a partire da Etanolo a due temperature.

Riportiamo di seguito le immagini ottenute con tecniche di microscopia elettronica a scansione (SEM) con il dettaglio delle superfici dei campioni.
Nel caso di crescite effettuate ad alta temperatura (1080°C) si osservano zone di intensità (di emissione elettronica secondaria) differente. Questa morfologia "a scacchiera" è tipica del grafene policristallino. Zone di colore diverso indicano zone di grafene con microstruttura differente. Tipicamente si tratta di cristalliti singoli di grafite sottile con spessore e orientazione diversa. Notiamo infatti in figura 5 ed in figura 6 l'assenza della banda Raman D, legata alla presenza di difetti cristallini della grafite/del grafene e alla presenza di bordi di grano. La non rilevabilità del picco D del Raman implica che i cristalliti siano grandi, dell'ordine del μm o maggiori, in linea con l'osservazione SEM.
Nel caso delle crescite a bassa temperatura (880°C) osserviamo la presenza di grafene sottile (pochi strati atomici) sulla superficie del campione, anche questo in linea con la difficoltà a realizzare schiume auto-supportate.

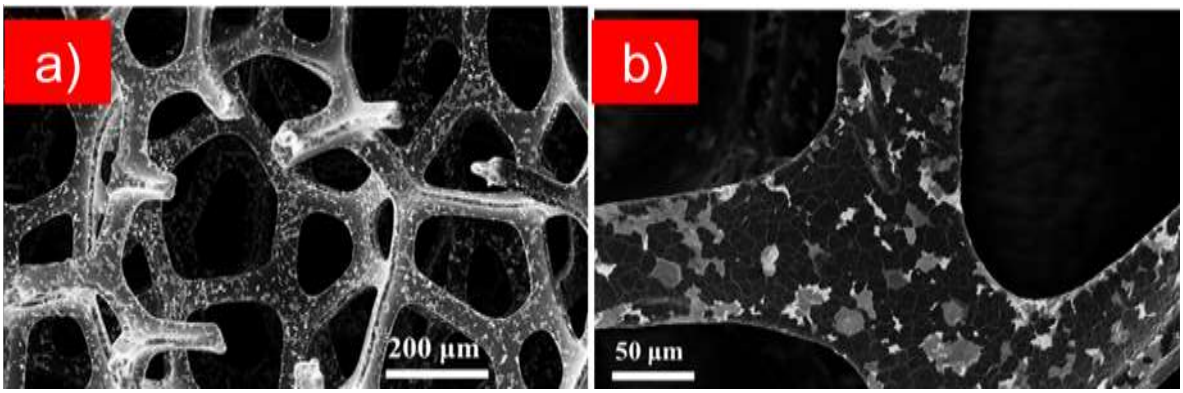

Figura 7. Immagini SEM di una schiuma di grafene cresciuta a 1080°C a basso ingrandimento a) e ingrandimento intermedio b). La diversa intensità corrisponde a diversi spessori di grafene e cristalliti di nichel.

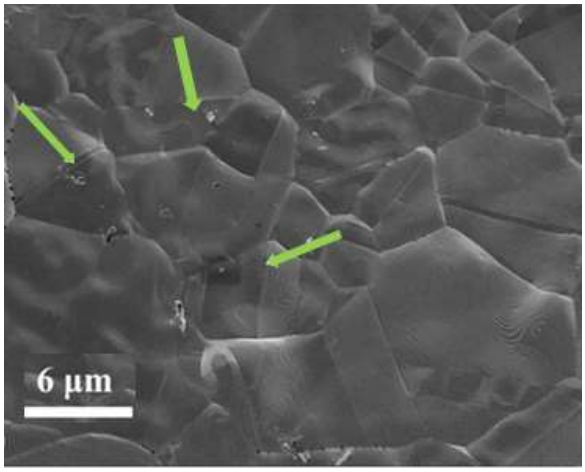

Figura 8. Micrografia SEM della superficie del nichel dopo una crescita a 880°C. Le frecce indicano la presenza delle "pieghe" del grafene.

Abbiamo anche caratterizzato la resa in massa del processo di crescita, utilizzando dei campioni standard di schiuma di nichel delle dimensioni 3x1cm^2. I campioni sono stati pesati prima e dopo la crescita, e dalla differenza di peso dei campioni possiamo avere un'idea del peso degli elettrodi. Dobbiamo notare che probabilmente non tutto il carbonio disciolto nel nickel nella fase di riscaldamento (indicata come crescita in figura 4) verrà segregato come grafene sulla superficie del nichel durante la fase di raffreddamento.

Quindi i valori relativi all'aumento di peso degli elettrodi costituiscono solo una stima della massa degli elettrodi di grafene.

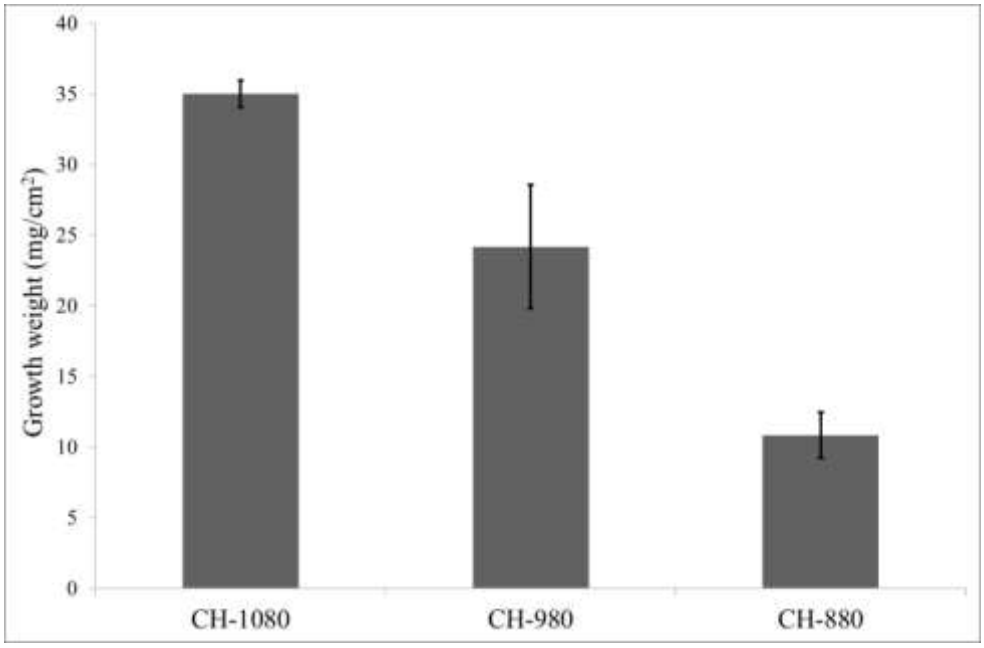

Figura 8. Aumento di massa delle schiume di Nickel dopo il processo CVD termico al variare della temperatura. Solo gli elettrodi preparati a 1080°C e 980°C mantengono la loro integrità strutturale e sono auto-supportati.

Abbiamo anche effettuato misure di resistenza elettrica su elettrodi "quadrati" di schiume di grafene. Gli elettrodi sono stati preparati incollando i due lembi estremi della schiuma su vetrini di microscopio con colla conduttiva ed utilizzando un semplice misuratore di resistenza. I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando colle grafitiche, eventualmente aggiungendo ad incollaggio eseguito dei piccoli elettrodi di pasta d'argento in corrispondenza dei puntali dello strumento di misura. La misura della resistenza è sempre risultata compresa tra 2 e 50 Ohm/sq. Saranno oggetto del prossimo report misure più accurate. La tendenza però è sempre che ad elettrodi più spessi, più cristallini e di massa maggiore corrispondono resistenze minori.

Hot filament plasma enhanced CVD. La crescita per deposizione chimica da fase vapore attivata da plasma e filamento caldo, appunto hot filament plasma enhanced CVD o HFPECVD, permette la crescita di nanostrutture di carbonio nella forma di nanopareti o nanowall di carbonio (carbon nanowalls o CNW). Queste strutture sono imparentate al grafene. Posseggono una morfologia a diedro e sono simili a delle pareti verticali disposte perpendicolarmente al substrato di crescita, sono larghe alla base alcuni nm (<10s) mente la parte sommitale ha spessore monoatomico [4].
Lo schema del sistema CVD utilizzato per la crescita di questo materiale è riportato in figura 9. Anche in questo caso il substrato è riscaldato ed esposto ad una atmosfera di crescita, composta da elio e metano (rispettivamente 100-150 SCCM e 2-10 SCCM) a bassa pressione (15-30 mBar). Oltre al processo di attivazione termico-catalitico è possibile riscaldare un filamento caldo (T fil> 2000°C) , ed eccitare la formazione di plasmi mediante scariche elettriche. La presenza del filamento e dei plasmi favorisce la formazione di un ambiente reattivo che permette la crescita di materiali diversi, o con morfologia diversa, rispetto al CVD puramente termico.
La tecnica sviluppata da ENEA, rappresentata schematicamente in figura 9, utilizza un filamento riscaldatore in grafite che agisce da catodo caldo, mentre l'applicazione di una differenza di potenziale molto limitata (<50V DC), attiva la formazione di una scarica elettrica che porta alla deposizione di strati di CNW con lo spessore di alcuni μm, elevato per questo tipo di materiale [5]. Grazie all'emissione

termoionica da parte del filamento caldo le tensioni di scarica sono molto limitare ed importanti correnti (1-10A) diventano gestibili nel plasma Sappiamo che la crescita si sviluppa anche all'interno del volume nel caso di substrati porosi [4]. Infatti, se la porosità non è eccessivamente ridotta il plasma tende a penetrare all'interno di cavità maggiori della caratteristica lunghezza di Debye.
Per la fabbricazione di elettrodi leggeri basati su nano-pareti di carbonio abbiamo quindi seguito due strade. La prima consiste nell'effettuare la crescita su Carbon Paper, ovvero substrati costituiti da tessuti-non-tessuti di fibra di carbonio, un materiale utilizzato per applicazioni elettrochimiche, speso come Gas Diffusion Layer (GDL). In Figura 10 è riportata una micrografia SEM di una singola fibra del Carbon Paper (inizialmente 7μm di diametro) dopo la ricopertura con i CNW.
Per questo tipo di substrato di crescita bisogna però considerare che la sua massa di partenza non è eliminabile, ed ancorché leggero, costituirà una percentuale elevata rispetto alla massa rappresentata dal deposito di nano-pareti.

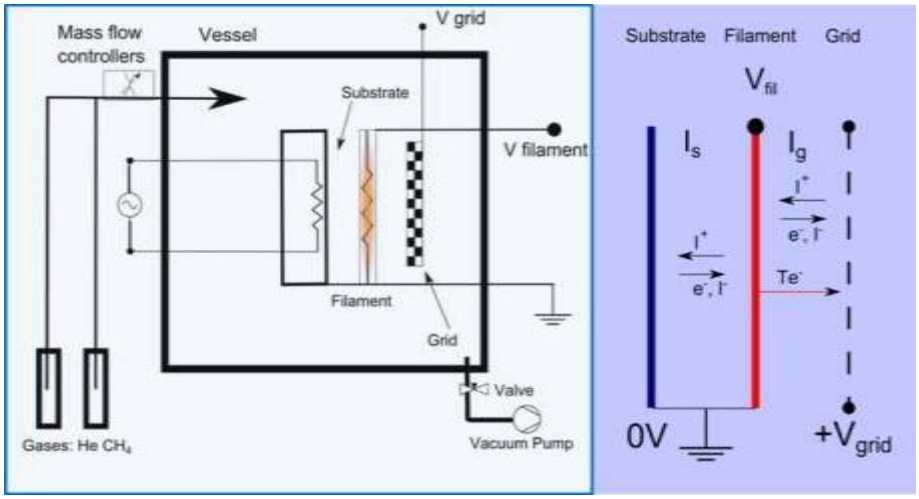

Figura 9. Schema del sistema HFCVD.

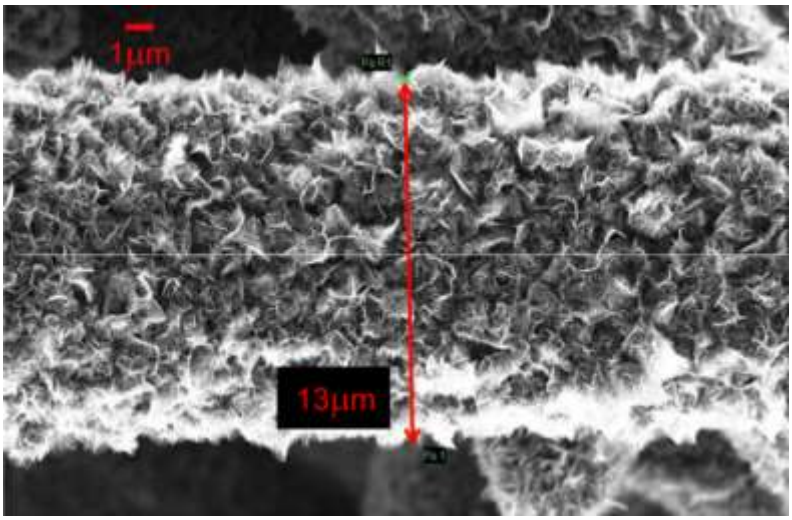

Figura 10. Micrografia SEM che mostra la morfologia superficiale delle nano-pareti di carbonio su una singola fibra di carbonio del carbon paper. La fibra originale ha un diametro di 7μm circa.

Da questo approccio è nata anche l'idea di effettuare la crescita dei detti CNW sopra substrati sacrificali di schiuma di Ni, utilizzando poi la stessa tecnica di separazione messa a punto per le schiume di grafene descritta nel paragrafo precedente.

Seguendo questo approccio ed applicando la stessa tecnica di separazione dal substrato di crescita applicata alle schiume di grafene, abbiamo preparato degli elettrodi auto-supportati in CNW, uno dei quali è visibile in figura 11.

Figura 11. Fotografia di un elettrodo auto-supportato in CNW, dopo la separazione dal substrato di schiuma di nichel. Per le dimensioni, il vetrino portaoggetti è da 26x76mm^2.

3 Conclusioni

In conclusione, nel corso della prima annualità abbiamo sviluppato le tecniche per fabbricare elettrodi porosi ultraleggeri con morfologia e struttura diversa. Gli elettrodi vengono preparati a partire da schiume di nichel sacrificali, utilizzate come substrati di crescita per processi di tipo CVD e poi rimosse chimicamente.
Le schiume di grafene si ottengono attraverso processi CVD di tipo termico, mentre applicando processi di tipo CVD attivati da plasma e filamento caldo otteniamo elettrodi con morfologia superficiale a nano-parete di carbonio, o CNW. La morfologia a nano-parete di carbonio può altresì essere prodotta su substrati in Carbon Paper. Le analisi Raman mostrano che le schiume di grafene hanno una eccellente qualità cristallina. Entrambe le morfologie hanno eccellenti proprietà elettro-conduttive e sono promettenti per l'applicazione negli accumulatori a ione litio.

4 Riferimenti bibliografici

[1] Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, A.N.Obraztsov E.A.Obraztsova, A.V.Tyurnina, A.A.Zolotukhin, Carbon, Volume 45, Issue 10, September 2007, Pages 2017-2021
[2] Presland, A. E. B.; Walker, P. L. Growth of Single-Crystal Graphite by Pyrolysis of Acetylene over Metals. Carbon N. Y. 1969, 7. https://doi.org/10.1016/0008-6223(69)90002-5
[3] High-Temperature Growth of Graphene Films on Copper Foils by Ethanol Chemical Vapor Deposition, G. Faggio, A. Capasso, G. Messina, S. Santangelo, Th. Dikonimos, S. Gagliardi, R. Giorgi, V. Morandi, L. Ortolani, and N. Lisi, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 21569−21576
[4] Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure, N. Lisi, R. Giorgi, M. Re, T. Dikonimos, L. Giorgi, E. Salernitano, S. Gagliardi, F. Tatti, Carbon 49 (2011) 2134 –2140

[5] Plasma Enhanced Hot Filament CVD Growth of Thick Carbon Nanowall Layers, AIP Conference ProceedingsVolume 1873, 2 August 2017, Article number 020006, Marco Natali, Daniele Passeri, Marco Rossi, Theodoros Dikonimos and Nicola Lisi

5 Abbreviazioni ed acronimi

CVD chemical vapour deposition
HF hot filament
PE plasma enhanced
CNW carbon nanowalls
PPI pore per inch