

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ложкина Дарина Андреевна

Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов

научный доклад

1.3.11 – физика полупроводников

Санкт-Петербург – 2023

Научный руководитель:

Астрова Екатерина Владимировна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории мощных полупроводниковых приборов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Рецензенты:

Жданов Василий Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией литий-ионных технологий Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Проскурина Ольга Венедиктовна – кандидат химических наук, заведующая кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического университета (технический университет)

Общая характеристика работа

Актуальность работы

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – это самые распространенные вторичные химические источники тока. В основе работы ЛИА лежит обратимый процесс переноса заряда между двумя электродами: катодом и анодом. В качестве катода в коммерческих ЛИА используются LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , в качестве анода – графит, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. ЛИА обладают высокой удельной энергией, длительным сроком службы по сравнению с свинцово-кислотными или никель-кадмиевыми аккумуляторами. Данный факт обуславливает их широкое применение в различных электронных устройствах. Однако все возрастающие требования к расширению областей применения литий-ионных аккумуляторов (транспорт, стационарные накопители энергии) приводят к тому, что в настоящее время во всем мире стремительно развиваются исследования в сфере литий-ионных технологий. Одним из главных направлений исследований является разработка и использование новых обладающих высоким значением емкости анодных материалов. Среди которых наиболее перспективными считаются кремнийсодержащие соединения: Si, SiO. Теоретическая емкость кремния составляет 3600 мА·ч/г, что на порядок больше емкости графита, используемого в коммерческих ЛИА. Кроме того, кремний является вторым по распространенности в земной коре, экологически безвредным, полупроводниковая промышленность имеет сформированную технологию для его крупномасштабного производства. Монооксид кремния также имеет высокое значение емкости ~ 2600 мА·ч/г, низкую стоимость и достаточно простой синтез. Основным препятствием для использования кремнийсодержащих соединений в качестве электродного материала является их деградация при внедрении/экстракции лития из-за возникающих в результате изменения объема механических напряжений и процессов, протекающих на межфазной границе. Несмотря на интенсивные исследования, указанные недостатки не были полностью преодолены, поэтому исследования, направленные на решение данных проблем остаются актуальными на сегодняшний день.

В связи с чем **целью работы** является разработка принципов формирования кремнийсодержащих материалов, обладающих высокой энергоемкостью.

Задачи: исследование физико-химических и электрохимических процессов, протекающих при синтезе и функционировании кремнийсодержащих электродов на основе:

1. спеченного нанопорошка;
2. монооксида кремния;
3. композитов Si и SiO с углеродом.

Научная новизна

1. Предложен способ получения пористого кремния путем спекания нанопорошка;
2. Обнаружено, что в процессе отжига смеси $\text{Si-C-Ni(NO}_3)_2$ образуются силициды никеля, которые снижают температуру образования карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ с 1100 до 800 °С;
3. С помощью рентгенофазового анализа исследована температурная зависимость количества кремния, выделяющегося в процессе диспропорционирования SiO.

Выявлена анизотропная деформация образующихся при этом нанокристаллитов кремния;

4. Определены энергии активации процессов нуклеации Si кристаллитов $E_{a1} = 1.64$ эВ и их роста $E_{a2} = 2.38$ эВ при диспропорционировании SiO;
5. Предложено формировать композитный SiO/C материал путем взаимодействия монооксида кремния со фторуглеродом и исследованы электрохимические характеристики анодов на его основе;

Положения выносимые на защиту

1. Пористый кремний, полученный спеканием, может быть использован как электродный материал литий-ионных аккумуляторов;
2. Ni катализатор в составе Si/C композитов не только повышает степень графитизации углеродной составляющей, но и понижает температуру образования β -SiC, в результате чего емкость композитных Si/C электродов уменьшается;
3. Карбонизация SiO с помощью фторуглерода для получения композитных SiO/C электродов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами карбонизации: низкая температура процесса, высокая воспроизводимость, простота технологического процесса;
4. Электрохимические характеристики SiO/C электродов зависят от количества в оксидной матрице нанокристаллитов Si и содержания в ней кислорода, влиять на которые можно с помощью диспропорционирования монооксида кремния и обработки его в HF.

Методы исследования

Для изучения физико-химических свойств материала в работе использовались следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), комбинационное рассеяние света (КРС), адсорбции азота метод Брауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), гелиевая пикнометрия. Исследование электрохимических свойств полученного материала проводилось с использованием методов гальваностатического циклирования, спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложена методика формирования электродного материала на основе пористого кремния, полученного с помощью спекания нанопорошка Si;
2. Исследованы физико-химические и электрохимические процессы, лежащие в основе синтеза и функционирования SiO/C анодов. Определены оптимальные значения состава, режима формирования и модификации электродного SiO/C материала.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: XV international conference Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems, г. Санкт-Петербург, 2018; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной

химии, г. Санкт-Петербург, 2019; Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, г. Санкт-Петербург, 2019; 5th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Turkey, 2021; XVI международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Санкт-Петербург, 2021; Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, г. Санкт-Петербург, 2021; XII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ 2022, г. Санкт-Петербург, 2022;

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, а также в тезисах 7 докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в синтезе материалов, изготовлении образцов, сборке электрохимических ячеек, проведении электрохимических измерений, в обработке и анализе результатов исследований, в подготовке публикаций.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов, полученных с помощью различных методов анализа, а также их согласованностью с литературными источниками.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения списка цитируемой литературы. Материал изложен на 132 стр., содержит 87 рисунков, 21 таблицу и 139 наименований литературных источников.

Содержание работы

Во **введении** раскрывается актуальность работы, ставятся цель работы и задачи. Формулируются положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Указываются используемые методы исследования, степень достоверности результатов, апробация, количество публикаций по материалам работы, а также структура диссертации.

Глава 1. Данная глава посвящена литературному обзору, в котором в первую очередь отражены проблемы (увеличение объема, низкое значение кулоновской эффективности на первых циклах, низкое значение электропроводности и коэффициента диффузии Li^+), которые приводят либо к деградации кремнийсодержащих Si, SiO электродов, либо ограничивают их электрохимические возможности. После чего рассматриваются способы с помощью которых можно снизить скорость деградации электродов: использование наноструктур, пористых материалов, диспропорционирование SiO, получение композитных SiO/C и Si/C материалов, применение электролитных добавок. Анализ вышеперечисленных способов позволил сделать выводы, что, во-первых, предложенные на сегодняшний день методы получения пористых материалов, различных наноструктур имеют сложную многоэтапную и часто дорогостоящую технологию. В связи

с этим требуется поиск новых способов синтеза кремниевых электродов и изготовления композитов. Во-вторых, недостаточно изучены факторы, влияющие на электрохимические характеристики электродов на основе SiO.

Глава 2. В главе 2 перечислены использованные в работе физико-химические и электрохимические (э/х) методы исследования, а также условия измерений. Для проведения гальваностатических измерений использовался стенд СТ3008W-5V10mA (Neware, КНР). Циклирование проводилось с ограничением по напряжению: при заряде 10 мВ, при разряде 2 мВ. Указывается тип используемых в работе ячеек: двухэлектродные ячейки CR2032 и трехэлектродные HS 3E Cell. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовался литий. Для электрической изоляции электродов – сепараторы Celgard 2325. Электролит: TC-E918 (Tinci, КНР), который представлял собой 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната/пропиленкарбоната/диэтилкарбоната/этилметилкарбоната/пропилацетата (EC/PC/DEC/EMC/PA).

Глава 3. Глава посвящена анодам на основе макропористого Si, полученного с помощью спекания. В первой части данной главы представлены результаты исследования процесса спекания нанопорошка кремния. Исходным материалом для экспериментов служил кристаллический порошок Si (Hongwu Nanometer) с размером частиц 30 – 50 нм. Порошок подвергался сухой компрессии в пресс-форме при давлении 200 МПа. Для изучения зависимости свойств материала от температуры спекания использовался изохронный отжиг: $t = 1$ ч, $T = 750 - 1250$ °С в атмосфере Ar. На рис.1 представлен внешний вид образцов после отжига. После термообработки при высокой температуре происходила значительная усадка материала, которая выражалась в уменьшении диаметра и толщины таблеток.



$T, ^\circ\text{C}$ 1250 1150 1050 950 850 750

Рис.1. Фотография образцов после отжига в диапазоне температур $T = 750 - 1250$ °С

Было показано, что увеличение температуры и времени отжига приводит к заметному уменьшению пористости (рис.2 а) и удельного электрического сопротивления (рис.2 б), начиная с 1150 °С.

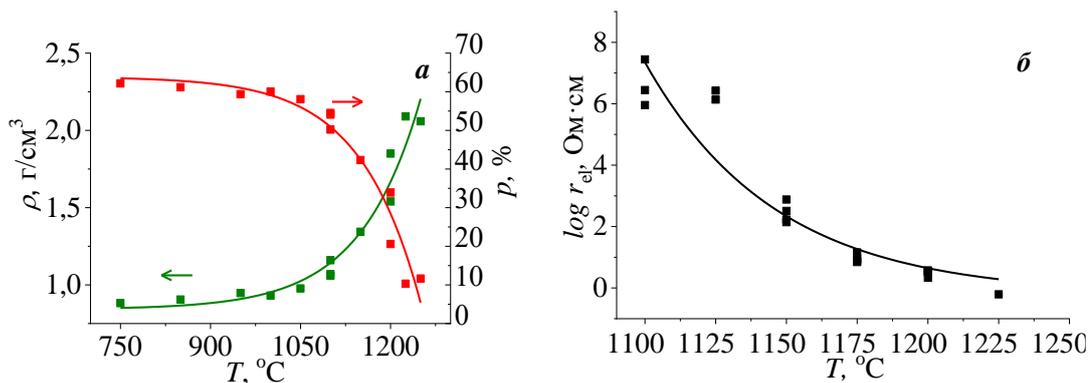


Рис.2. Зависимость плотности и пористости (а) и удельного электрического сопротивления (б) образцов от температуры отжига

Как показывают РЭМ изображения (рис.3), при спекании наночастицы Si соединяются между собой с помощью перемычек и образуют более крупные зерна. Увеличение размера зерен наблюдалось, начиная с $T = 1125$ °C. Размер Si зерен и пор лежит в диапазоне от нескольких десятков (> 50 нм) до сотен нанометров, то есть материал является макропористым. При $T \leq 1150$ °C поры остаются открытыми, а при более высоких температурах большая их часть закрывается и уменьшается в размере.

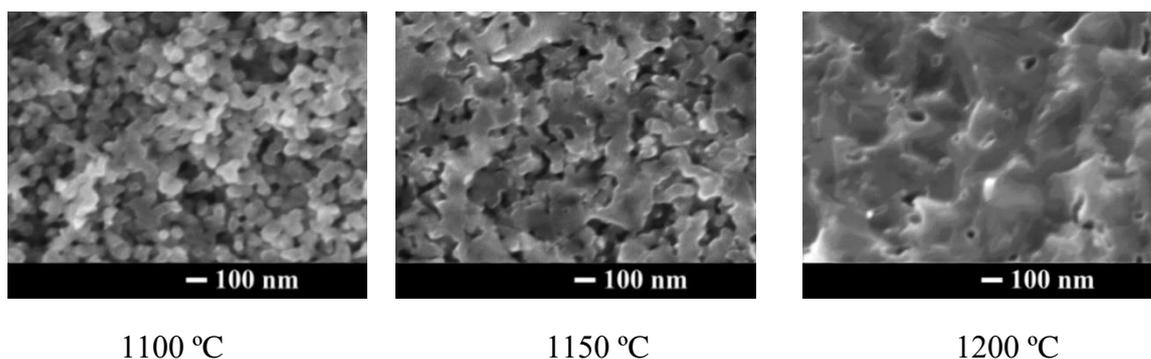


Рис.3. РЭМ изображения поперечного сечения образцов, спеченных при разной температуре в диапазоне $T = 1100 - 1200$ °C в течение 1 часа.

Таким образом, основные структурные изменения в материале наблюдаются в диапазоне температур 1125 – 1200 °C, где происходит образование связанной структуры Si каркаса, которая обеспечивает электронную проводимость материала.

Механизмом массопереноса при спекании является объемная либо поверхностная диффузия атомов Si под действием сил поверхностного давления (лапласовских сил). Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса:

$$D_{Si} = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

где E_a — энергия активации, эВ; k — постоянная Больцмана, эВ/К; T — абсолютная температура, К. При фиксированном времени спекания (изохронном отжиге) диффузионная длина $L_{Si} \sim (D_{Si})^{0.5}$. Исходя из того, что усадка материала определяется диффузионной длиной, можно оценить энергию активации коэффициента самодиффузии атомов кремния из температурной зависимости диаметра таблетки (B). Из наклона зависимости $\lg B = f(1/T)$ была получена величина $E_a = 3.13$ эВ.

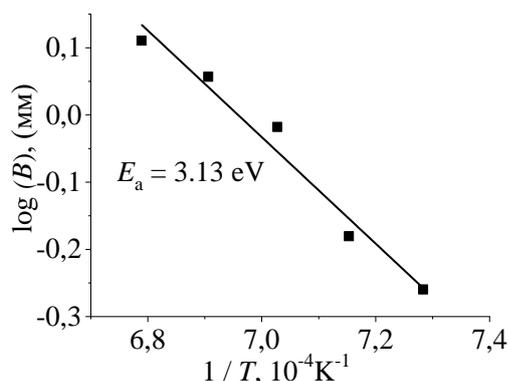


Рис.4. Зависимость диаметра таблеток от обратной температуры спекания в полулогарифмическом масштабе

Она превосходит $E_a = 2.57$ эВ, найденную при исследовании трансформации пористой структуры при высокотемпературном отжиге макропористого кремния [1], и занимает промежуточное положение между значениями для поверхностной ($E_a = 2.21\text{--}2.50$ эВ [2]) и объемной диффузии ($E_a = 4.86$ эВ [3]). Последнее свидетельствует о смешанном механизме диффузии.

Вторая часть данной главы посвящена электрохимическим измерениям. В результате гальваностатического циклирования установлено, что для изготовления электродов, обладающих высокой циклической стабильностью и мощностными характеристиками оптимальной температурой отжига является 1150 °С (отжиг в течение 1 часа) (рис.5). Низко- и высокотемпературные образцы деградируют сразу либо через несколько циклов. Такой характер изменения электрохимических характеристик электродов с увеличением температуры отжига обусловлен увеличением размера Si зерен спеченного материала и уменьшением площади поверхности открытых пор с ростом T . Полученный был также подтвержден данными ЦВА. Таким образом, для стабильной работы электродов, необходимо чтобы в результате спекания появилась связная структура Si каркаса, обеспечивающая электронную проводимость, и одновременно сохранилась система открытых пор, доступных для электролита. Материал, удовлетворяющий этим условиям, характеризуется следующими физико-химическими свойствами: размер Si зерен составляет $100\text{--}500$ нм, удельная площадь поверхности – 18.58 м²/г, пикнометрическая плотность – 2.11 г/см³, пористость ~ 42 %.

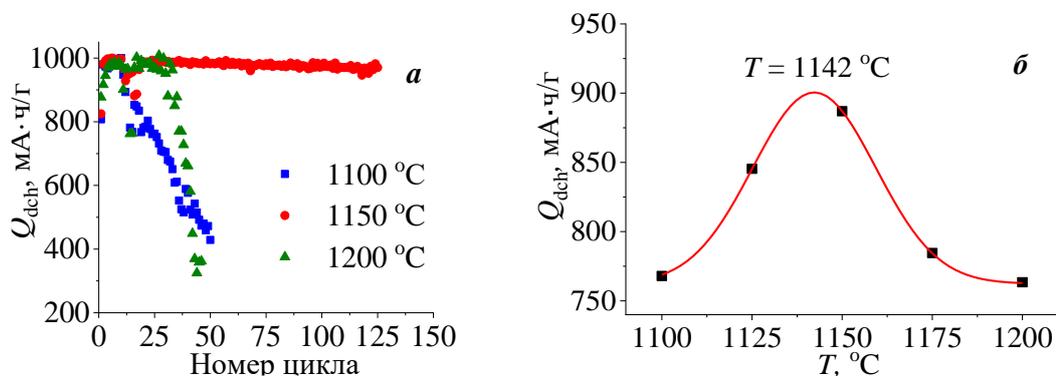


Рис.5. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для трех различных температур спекания. Первые 10 циклов плотность тока заряда/разряда $j = 0.1$ А/г, далее 0.5 А/г (а). Разрядная емкость в зависимости от температуры отжига для плотности тока разряда 1 А/г. Плотность тока заряда 0.1 А/г (б)

Глава 4. В данной главе рассматриваются вопросы карбонизации Si. Основное внимание было уделено карбонизации нанокремния с помощью фторуглерода рис.6. [4].

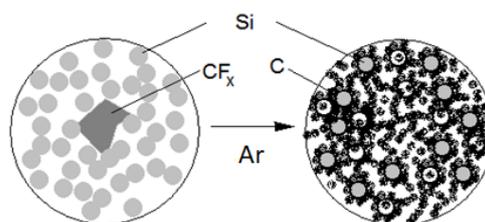


Рис.6. Схема процесса карбонизации нанопорошка Si фторуглеродом

В процессе такой карбонизации происходит полное восстановление углерода из его монофторида при температуре ~ 600 °С.



Часть кремния, прореагировавшая с монофторидом углерода, удаляется в виде газообразного SiF_4 , что обеспечивает появление пор в материале. При этом реакция протекает на поверхности кремниевых частиц, в результате вокруг каждой Si частицы формируется углеродная оболочка. Однако образующийся углерод в результате данного процесса является рыхлым и слабоупорядоченным, что снижает удельную электропроводность композита. Кроме того большая удельная площадь поверхности углеродных частиц обуславливает значительные необратимые потери при образовании SEI (SEI – solid electrolyte interphase). В связи с чем в данной главе исследовалась возможность графитизации углеродной составляющей Si/C композитов с помощью Ni катализатора с целью улучшения электрохимических характеристик электродов. Наличие Ni катализатора необходимо для понижения температуры графитизации, поскольку, начиная с 1100 °С, в системе Si-C происходит образование карбида кремния [5], который приводит к снижению емкости электродов.

Синтез композитов осуществлялся в два этапа. На первом этапе проводилась карбонизация Si с помощью фторуглерода (полученные в результате такого отжига образцы композита обозначаются как “Si/C”). Затем, часть отожженных таблеток пропитывалась 6 вес. % спиртовым раствором водного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После чего карбонизированные и пропитанные солью образцы отжигались в диапазоне температур $T = 500 - 1100$ °С. Содержание Ni в готовых композитах по данным РСМА, независимо от температуры отжига, составило ~ 5.5 ат. %, Si ~ 10.8 ат. %, C ~ 73.4 ат. %. Спектры КРС (рис.7) показали, что Ni, присутствующий в Si/C композите, действительно несколько повышает степень графитизации углерода (наблюдается сужение пиков D и G), происходит увеличение размера графитовых кластеров от 7 до 29 нм. Стоит отметить, что на спектрах КРС никельсодержащих образцов, начиная с 800 °С наблюдались пики карбида кремния, что удивительно, поскольку образование $\beta\text{-SiC}$ в системе Si-C происходит лишь при 1100 °С [5].

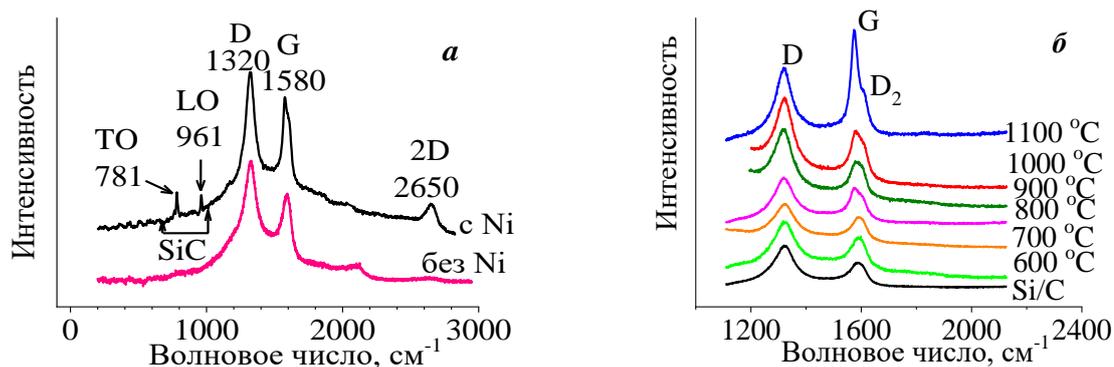


Рис.7. Спектр КРС образцов с Ni и контрольного, отожженных при 800 °С (а). Спектры КРС первого порядка углерода в образцах с Ni, отожженных при разной температуре и Si/C (б)

В результате рентгенофазового анализа было установлено, что появляющиеся при отжиге системы Si-C-Ni(NO₃)₂ силициды никеля становятся катализаторами и, одновременно, промежуточными продуктами образования карбида кремния кубической модификации (β-SiC), снижая температуру начала этого процесса с ~1100 °С до ~800 °С (рис.8).

При 700 °С происходит образование Ni₂Si, который вступает во взаимодействие с углеродом и приводит к образованию карбида кремния при данной температуре:



Пока концентрация свободного кремния в композите остается достаточно высокой, появившийся силицид с большим содержанием никеля снова переходит в исходный:



Но когда свободный кремний исчерпывается на образование β-SiC, происходит быстрое накопление силицида с максимальным содержанием никеля.

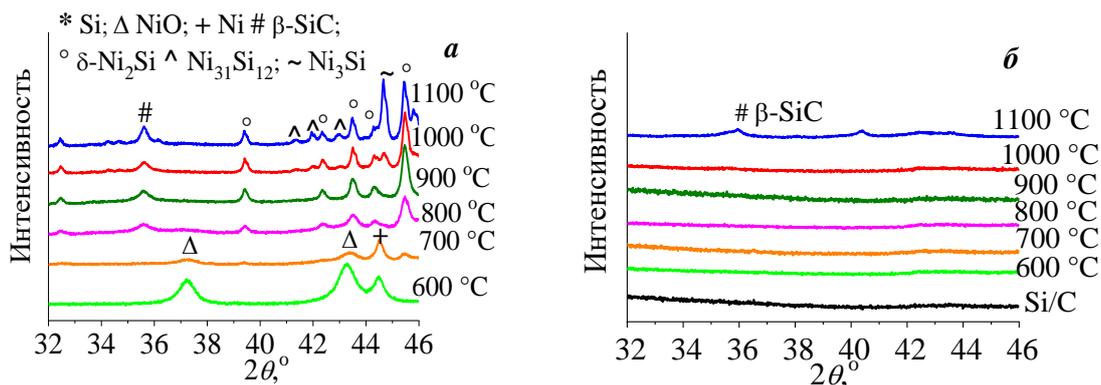


Рис.8. Участок рентгеновских дифрактограмм образцов, отожженных при различных температурах: композитов с Ni (а), контрольных без Ni (б)

Таким образом, термообработка Ni-содержащих композитов уже при температурах около 800 °С ведет к резкому уменьшению концентрации в них элементарного кремния, что приводит к уменьшению емкости электродов рис.9. В случае контрольных образцов изменения э/х характеристик при повышении температуры отжига не наблюдалось. Наряду с этим отжиг при $T \leq 600$ °С, когда в состав композитов входит Ni, по-видимому, происходит

увеличение электропроводности материала, в результате чего улучшаются э/х характеристики электродов.

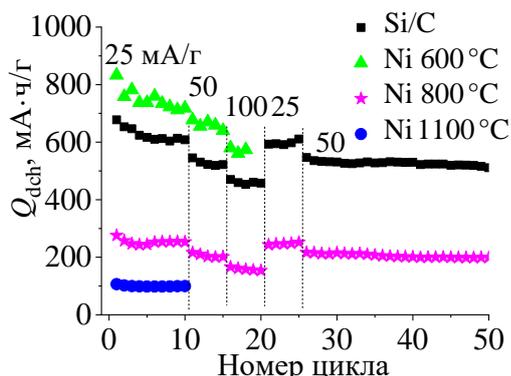


Рис.9. Зависимость емкости образцов от номера цикла

Глава 5. В данной главе детально исследуется процесс диспропорционирования SiO. Диспропорционирование – это процесс разложения SiO при температурах выше 850 °С, в результате которого образуется композитный материал с нанокластерами кристаллического кремния, фиксированными в аморфной диэлектрической среде (диспропорционированный SiO принято обозначать как d-SiO).



Выделяющиеся в результате диспропорционирования Si кристаллиты участвуют в обратимых процессах внедрения и экстракции лития, поэтому для использования d-SiO материала в качестве электродов ЛИА важнейшей задачей является управление размером и концентрацией кремниевых кристаллитов.

Исходным материалом для получения диспропорционированного SiO служил коммерческий продукт SiO марки ОСЧ (особо чистый), который подвергся термической обработке в диапазоне температур 800 – 1225 °С. На рис.10. представлены полученные дифрактограммы, которые показывают, что с увеличением температуры отжига > 800 °С интенсивность Si рефлексов возрастает, а их FWHM уменьшается (FWHM, full width at half maximum).

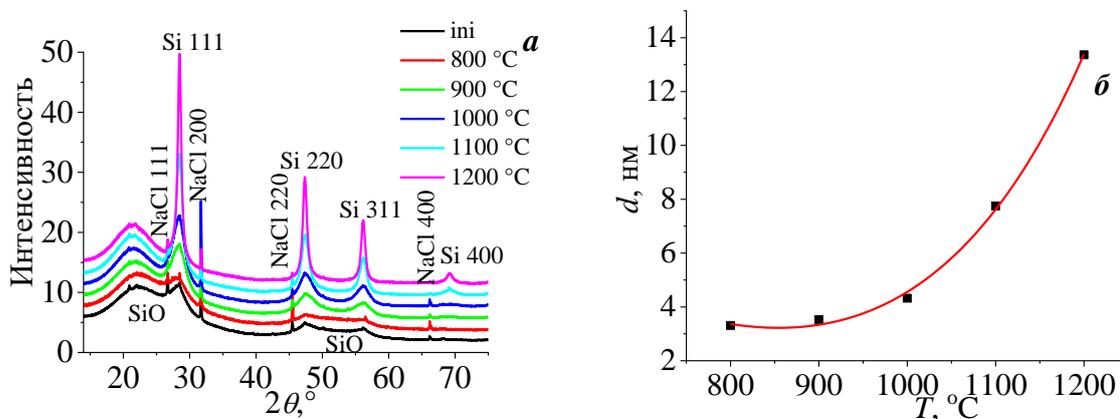


Рис.10. Участок рентгеновской дифрактограммы монооксида кремния, отожженного при разной температуре (ini – исходный, термически не обработанный материал) (a). Размер Si кристаллитов в зависимости от температуры отжига (б).

В результате анализа ширины рефлексов рентгеновской дифракции установлено, что с повышением температуры отжига происходит увеличение размера Si кристаллитов от 3.6 до 13.4 нм (рис.10 б), что также было подтверждено данными ПЭМ. Расчет размера кристаллитов производился по формуле Шеррера:

$$d = K\lambda/(\beta \cos \theta) \quad (6)$$

где d — размер кристаллитов, нм; λ — длина волны излучения, нм; θ — угол рассеяния, rad.; β — ширина рефлекса на половине его максимальной интенсивности, rad; $K=1$.

Кристаллическая решетка образующихся Si частиц в оксидной матрице в результате диспропорционирования при $T \leq 1100$ °C оказалась растянута вдоль диагональных направлений [111] и [311] и сжата в направлениях [220] и [400]. Характер такой деформации обусловлен наличием у кристаллитов огранки. ПЭМ-изображения кристаллитов кремния в SiO_x матрице показывают, что кристаллиты стремятся ограняться плотноупакованными плоскостями (111) (рис.11, нанокристалл кремния представлен в проекции вдоль оси зоны типа <110>). Эти плоскости имеют наименьшее число потенциально возможных связей на единицу площади с ростовой SiO_x средой и, соответственно, диффундирующие в этой среде атомы Si достигают их с наименьшей вероятностью. В то же время пришедшие адатомы кремния, обладая максимально возможной подвижностью, стремятся зафиксироваться на смежных с (111) поверхностях, в узлах решетки с большим числом связей. Поэтому наибольшими скоростями роста обладают направления типа <100>, и они же становятся направлениями наибольшего сжатия. Ответной реакцией на анизотропное сжатие вдоль направлений <100> становится эффективное увеличение межплоскостных расстояний в направлениях <111>.

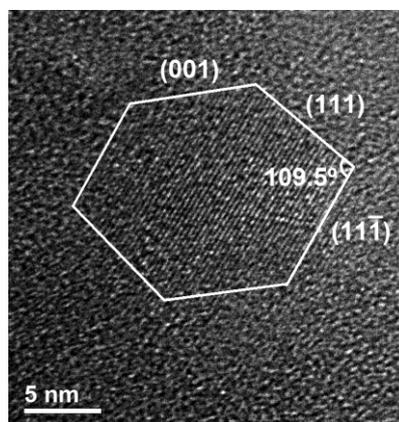


Рис.11. Огранка Si кристаллита. ПЭМ изображение высокого разрешения для образца d-SiO, отожженного при $T = 1225$ °C.

Повышение температуры отжига ведет к монотонному снижению деформаций решетки и практически полной их релаксации при 1200 °C. Наличие деформаций и их исчезновение при высокой температуре обусловлено различиями в удельных объемах кристаллического кремния и сопряженной с ним аморфной фазы SiO_x, обогащающейся диоксидом Si по мере потери ею атомов Si.

Далее был проведен количественный рентгенофазовый анализ. Сначала было оценено содержание Si в исходном SiO с помощью метода внутреннего стандарта. В качестве эталона использовался добавленный к пробе нанопорошок Si диаметром 40 нм, рефлексы которого имеют значительно меньшую ширину, чем рефлексы наноразмерного

Si, появившегося в результате диспропорционирования SiO. После, зная содержание кремния в исходном материале и соотношение интенсивностей рефлексов кремния в SiO и d-SiO, была произведена оценка содержания кремния для всего температурного диапазона. Установлено, что с повышением температуры отжига до 1200 °C происходит увеличение количества фазы Si до ~ 28 вес. % (рис.12 а).

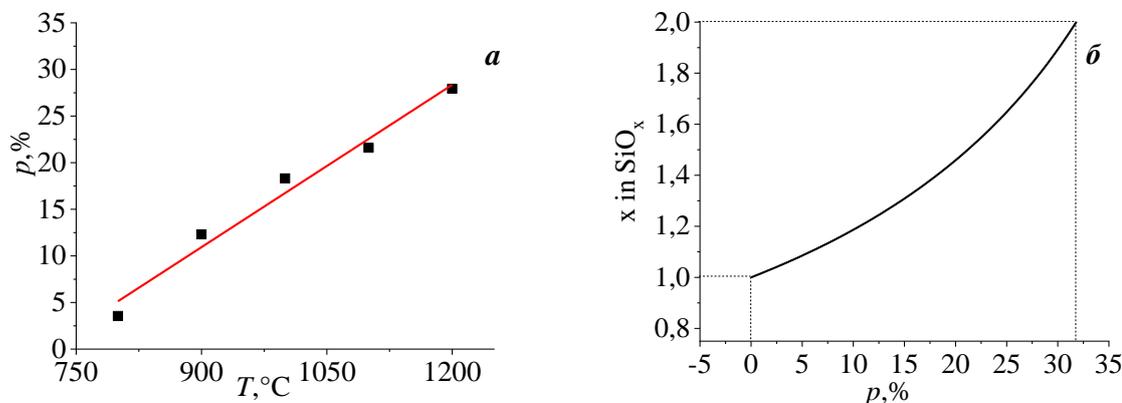


Рис.12. Зависимость количества фазы кремния от температуры диспропорционирования (а). Расчетная зависимость состава аморфной SiO_x матрицы от количества кристаллического кремния *p* (вес.%), выделившегося при диспропорционировании SiO стехиометрического состава (б).

Максимальное содержание кремния по ур.5, которое может выделиться при полном диспропорционировании SiO составляет 31.8 вес. %. Таким образом, можно сделать вывод, что в нашем случае происходит практически полное диспропорционирование монооксида кремния. При этом по мере выделения частиц Si состав окружающей матрицы смещается в сторону большего содержания кислорода. (рис.12 б). Для определения температурной зависимости состава, образующегося в результате отжига субоксида SiO_x было рассмотрено диспропорционирование исходного материала SiO_y, где *y* = 1.

Обозначим через *f* число атомов выделившегося Si.



Из 7 следует, что SiO_x = Si_(2-f)O_{2y} или:

$$x = 1/(1 - 0.5f) \quad (8)$$

Содержание фазы кремния, появляющейся в результате диспропорционирования SiO по ур.7 можно выразить следующим образом:

$$p = (28f / 88) \cdot 100\% = 31.8f \quad (9)$$

где *p* – массовая доля фазы кремния в вес. %, появляющейся в результате диспропорционирования SiO стехиометрического состава.

Комбинация урав. 8 и 9 дает следующее выражение для нахождения *x*:

$$x = 1 / (1 - 0.0157p) \quad (10)$$

Предполагая, что кристаллиты Si являются сферическими частицами диаметром d и используя массовое содержание фазы кремния p , были определены концентрация Si частиц N и расстояние между ними L .

Как показывает график (рис. 13 а) повышение температуры отжига SiO до ~ 900 °C приводит к увеличению концентрации центров кристаллизации кремниевых частиц, диспергированных в оксидной матрице. Дальнейшее повышение температуры, ускоряющее диффузионный массоперенос, создает более благоприятные условия для разрастания наиболее крупных Si кристаллитов за счет растворения мелких. При этом увеличивается расстояние между частицами (рис.13 б). Таким образом, установлены температурные диапазоны двух качественно различных этапов формирования кристаллитов кремния в среде аморфной оксидной матрицы: зародышеобразования и конкурентного разрастания появившихся зародышей.

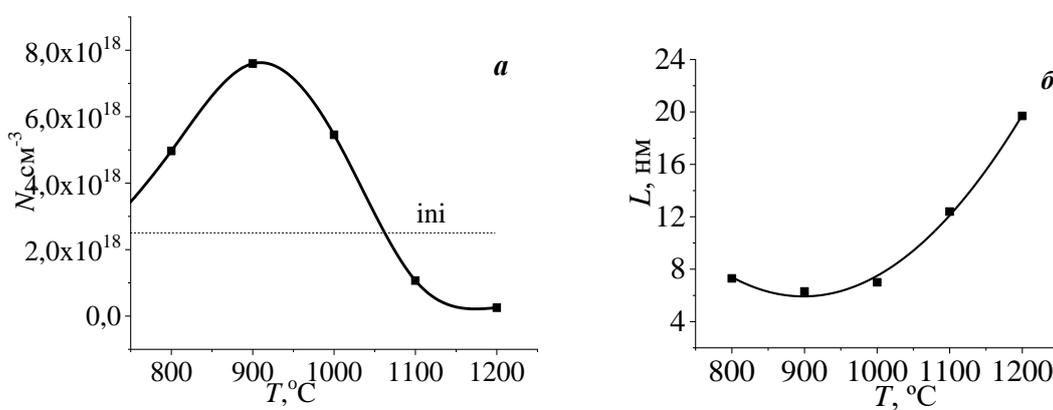


Рис.13. Изменение концентрации кремниевых преципитатов в зависимости от температуры отжига SiO (а). Изменение расстояния между частицами Si при увеличении температуры отжига (б).

На основании температурной зависимости расстояния между кристаллитами L и их размера были определены энергии активации этих двух процессов. Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается формулой Аррениуса (1). Если считать, что процесс разрастания кластеров Si определяется исключительно скоростью диффузионного массопереноса, энергию активации диффузии атомов кремния E_a в аморфной матрице субоксида можно определить либо из температурной зависимости диффузионной длины $L_{Si} = \sqrt{D_{Si}t}$, либо из зависимости размера кристаллитов d . Полагаем, что найденные расстояния между кристаллитами L пропорциональны L_{Si} . Значение энергии активации диффузии атомов в среде аморфного субоксида составило $E_{a1} = 1.64$ эВ, а значение выхода атомов кремния из кристаллита в среду $\text{SiO}_x \sim 2.38$ эВ.

Глава 6. В данной главе исследуется влияние состава и структуры d-SiO электродов на кинетику электрохимического литирования. Для этого сначала монооксид кремния карбонизируется с помощью фторуглерода. Особенностью процесса карбонизации SiO при $T > 1000$ °C является происходящее одновременно с карбонизацией частичное диспропорционирование монооксида кремния на Si и SiO_2 (образование d-SiO). Наряду с этим при $T \geq 1150$ °C происходит образование значительного количества карбида кремния

β -SiC в том числе в форме нановискеров (рис.14), поэтому далее электрохимические измерения проводились на образцах, отожженных при $T \leq 1100$ °С.

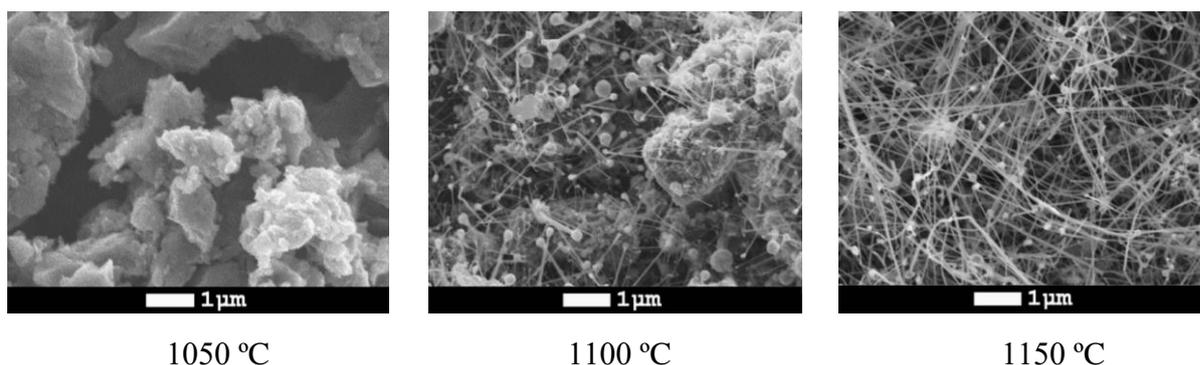


Рис.14. РЭМ изображения поверхности образцов после отжига при различной температуре. Изучение влияния состава на э/х характеристики показало, что наилучшие результаты демонстрируют композиты с исходным содержанием ~ 40 вес. % SiO, что соответствует содержанию SiO ~ 49 вес. % и C ~ 51 вес. % в готовом продукте (рис.15).

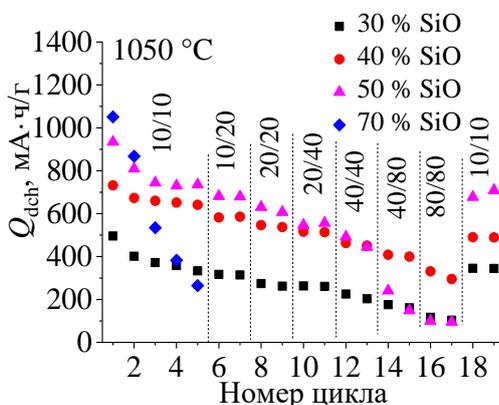


Рис. 15. Зависимость разрядной емкости от номера цикла

В результате исследований по влиянию температуры отжига на электрохимические характеристики было установлено, что карбонизация SiO при $T = 1000 - 1100$ °С, когда происходит частичное диспропорционирование монооксида кремния, приводит к повышению эффективности первого цикла (рис.16 а), увеличению разрядной емкости на последующих циклах и способности работать при больших токах по сравнению с SiO/C композитами, изготовленными из материала отожженного при $T = 800$ °С (рис.16 б). При этом, важно отметить, что для высокотемпературных образцов, отожженных при $T \geq 1100$ °С, предварительно требуется формировка низким значением плотности тока (j), после которой электроды могут работать более высокими значениями j .

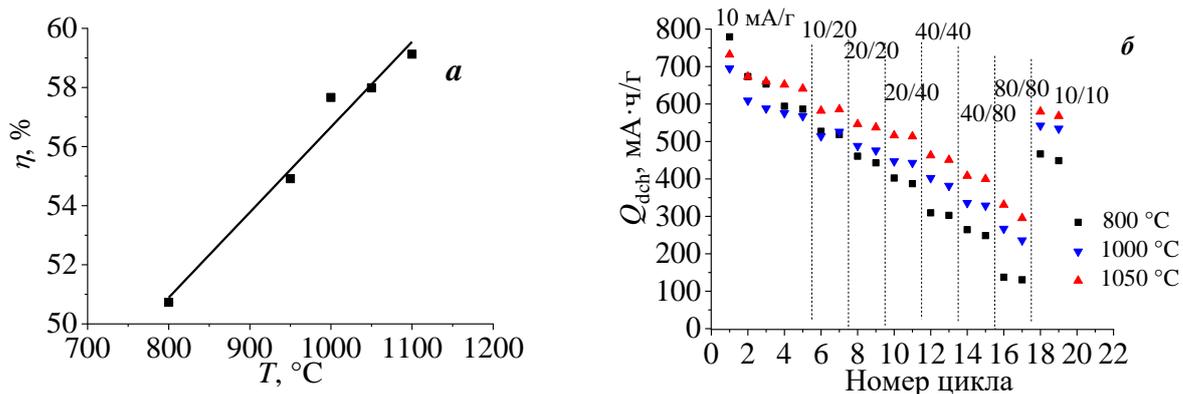


Рис.16. Зависимость кулоновской эффективности первого цикла от температуры отжига SiO/C электрода (а). Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разных плотностях тока для электродов, термообработанных при разной температуре (б).

Для определения коэффициента диффузии были проведены измерения импеданса. Из низкочастотного участка годографа импеданса, наклон которого близок к $\sim 45^\circ$, была определена Константа Варбурга.

Коэффициент диффузии вычислялся по формуле (11).

$$D = (dE/dQ)^2 / (2\rho^2 \cdot W^2) \quad (11)$$

где dE/dQ – наклон гальваностатической кривой, Ом·г/с; ρ – плотность материала, г/см³; W – константа Варбурга, Ом·см²·с^{-0.5}.

Как известно [6], механизм первого электрохимического литирования SiO распадается на два последовательных этапа: 1) реакция конверсии между монооксидом кремния и ионами лития с образованием Li₂O, силикатов лития и нанокремния; 2) реакция образования интерметаллических соединений Li_xSi между литием и нанокремнием. В случае d-SiO/C электродов в литировании участвуют также кремниевые кристаллиты, выделившиеся в результате диспропорционирования. Первое литирование крупных кристаллитов Si в d-SiO/C электродах происходит по двухфазному механизму [7]. Лимитирующим фактором процесса является скорость продвижения границы между литированным аморфным слоем и остальным объемом кристаллического кремния (таб.1).

Таб.1 Структура литированных частиц кремния в композитах, сформированных при $T = 800$ и 1100°C , на 1 и последующих циклах

Композит	$T, ^\circ\text{C}$	1 цикл	3 цикл
SiO/C	800		
d-SiO/C	1100		

На последующих циклах структура делитированного кремния остается аморфной, происходит внедрение лития в аморфный Si, наблюдается возрастание коэффициента диффузии от $4.8 \cdot 10^{-17}$ см²/с до $5.1 \cdot 10^{-14}$ см²/с. При литировании SiO/C электродов двух фаз не возникает (происходит сквозное литирование), поскольку в результате конверсии образуются частицы кремния малого размера, изменения коэффициента диффузии не наблюдается $D = 10^{-15}$ см²/с. Таким образом, улучшение кинетических параметров d-SiO/C электродов по сравнению с SiO/C после первого цикла обусловлено аморфизацией кремниевых кристаллитов и возрастанием коэффициента диффузии атомов лития.

Далее было продемонстрировано, что основной причиной того, что высокотемпературные образцы не заряжаются и для них требуется формировка, является обогащение оксидной матрицы кислородом. Для этого часть образцов подвергалась обработке в HF. Травление исходного SiO и d-SiO, отожженного при $T = 1200$ °С, осуществлялось в 24 вес. % растворе HF в течение 15 мин. В таб.2 представлены данные РСМА для порошков, исследованных до карбонизации. Данные таблицы показывают, обработка в HF и отжиг при $T = 1200$ °С исходного монооксида кремния не приводит к изменению суммарного содержания кислорода, в то время как после обработки d-SiO в HF суммарное содержание кислорода в порошке уменьшается в ~ 2 раза. Как было показано выше, в результате отжига при $T = 1200$ °С происходит полное диспропорционирование SiO, при котором в соответствии с формулами 7 и 8 $f = 1$. При этом оксидная матрица обогащается кислородом, которого становится в 2 раза больше, чем в исходном оксиде SiO_y $x = 2y$. То есть для матрицы образца d-SiO $x = 1.74$. Это значение довольно хорошо согласуется со значением полученными данными в гл.5.

Таб.2. Данные РСМА

Образец	Si, ат.%	O, ат.%	F, ат.%	$y = [\text{O}]/[\text{Si}]$ (эффективный состав SiO _y)	x в матрице SiO _x
SiO	54.22	45.78	0	0.84	0.84
SiO-HF	55.67	41.36	2.97	0.74	0.74
d-SiO	53.40	46.60	0	0.87	1.74
d-SiO-HF	72.69	25.54	1.77	0.35	0.7

Полученный результат объясняется тем, что в ряду Si→SiO→SiO₂ скорость травления в HF возрастает на несколько порядков, и, в первую очередь растворяются оксиды, наиболее обогащенные кислородом. Для проведения электрохимических измерений полученные порошки карбонизировались с помощью фторуглерода, было взято соотношение 40 : 60 вес.%, соответственно. Обогащение d-SiO кислородом в результате обработки в HF привело к более высокой стабильности электродов при циклировании, возрастанию их емкости, кулоновской эффективности и способности работать при повышенных плотностях тока (рис.17).

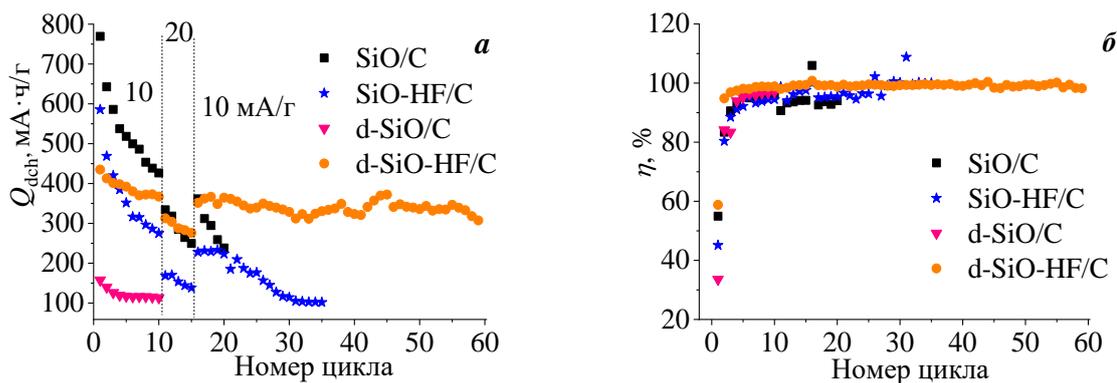


Рис.17. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла

Заключение. В заключении сформулированы основные выводы по работе.

1. Изучен процесс спекания нанопорошка кремния, разработана методика формирования электродов в виде таблеток и исследованы их электрохимические характеристики. Показано, что для стабильной работы электродов, важно чтобы в результате спекания появилась связная структура Si каркаса, обеспечивающая электронную проводимость, и одновременно сохранилась система открытых пор, доступных для электролита.

2. Установлено, что при использовании Ni в качестве катализатора в электродном Si/C материале необходимо учитывать тот факт, что в системе происходит образование силицидов никеля, которые катализируют образование β -SiC, в результате чего при отжиге, начиная с 800 °С, уменьшается емкость электродов.

3. Изучен процесс диспропорционирования монооксида кремния. Прослежена динамика изменения общего количества, концентрации центров и размера фазовых выделений кремния при увеличении температуры изохронного отжига от 800 °С до 1200 °С. Обнаружено, что при монотонном увеличении общей массы выделившегося кремния число центров его кристаллизации в единице объема немонотонно зависит от температуры. Определены энергия активации диффузии атомов кремния в SiO_x матрице $E_{a1} = 1.64$ эВ и энергия активации их переноса из образовавшихся преципитатов в ростовую среду SiO_x $E_{a2} = 2.38$ эВ. Впервые выявлена анизотропная деформация кристаллитов кремния, выделяющихся в процессе диспропорционирования SiO;

4. Изучен процесс карбонизации монооксида кремния с помощью фторуглерода. Показано, что в ходе карбонизации при $T \geq 1100$ °С в твердофазном продукте образуется карбид кремния, в том числе в форме нановискеров кубической модификации. Исследованы электрохимические характеристики анодов: изучено влияние температуры карбонизации и состава электродов на их η/x характеристики. Установлено, что ключевым фактором, влияющим на электрохимические характеристики SiO/C анодов, является содержание Si нанокристаллитов и стехиометрический состав окружающей их оксидной матрицы. Обеднение ее кислородом приводит к более высокой стабильности электродов при циклировании, возрастанию их емкости, кулоновской эффективности и способности работать при повышенных плотностях тока.

Список цитируемой литературы

1. Астрова, Е.В. Высокотемпературный отжиг макропористого кремния в потоке инертного газа / Е.В. Астрова, Н.Е. Преображенский, С.И. Павлов, В.Б. Воронков // ФТП. – 2017. – Т.51, № 1. – С.1202-1212;
2. Гаврилюк, К.Л. Диффузионный перенос массы на поверхностях (111) и (100) монокристаллов кремния / К.Л. Гаврилюк, Ю.С. Кагановский, В.Г. Лифшиц // Кристаллография. – 1981. – Т.26, № 3. – С.561-570;
3. Болтакс, Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках / Б.И. Болтакс – Ленинград: Наука, 1972. – 384 с.;
4. Astrova, E.V. Silicon-carbon nanocomposites produced by reduction of carbon monofluoride by silicon / E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.M. Rummyantsev, V.B. Voronkov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, Y.M. Koshtyal, M.V. Tomkovich // J. Alloy. Compd. – 2020. – V.826. – 154242;
5. Астрова, Е.В. Влияние термообработки на свойства композитных кремний-углеродных анодов для литий-ионных аккумуляторов / Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.П. Улин, М.В. Байдакова, В.Н. Неведомский, А.В. Нащекин // ПЖТФ. – 2020. – Т.46, №3. – С.14 – 18;
6. Jiao, M. Liang. High-capacity SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries / M. Jiao, Y. Wang, C. Ye, C. Wang, W. Zhang, C. Liang. // J. Alloy. Compd. – 2020. – V. – 842. – P.155774;
7. Pharr, M. Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries / M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, J.J. Vlassak // Nano Lett. – 2012. – V.12, № 9. – P.5039-5047;

Список публикаций

1. Астрова, Е.В. Аноды литий-ионных аккумуляторов, полученные спеканием кремниевого нанопорошка / Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.М. Румянцев, А.В.Нащекин, А.В. Парфеньева, **Д.А. Ложкина** // Электрохимия. – 2019. – Т.55, № 3– с.318-328;
2. Астрова, Е. В. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка / Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А. В. Нащекин, А. В. Парфеньева, **Д. А. Ложкина**, М. В. Томкович Ю. А. Кукушкина // Физика и техника полупроводников – 2019 – Т. 53, № 4. – С. 540–549;
3. **Ложкина, Д.А.** Импедансная спектроскопия пористых кремниевых и кремний-углеродных анодов, полученных спеканием / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // ФТП. – 2020. – Т.54, № 3– с. 310-318;
4. **Ложкина, Д.А.** Формирование кремниевых нанокластеров при диспропорционировании монооксида кремния / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин // ФТП. – 2021. – Т.55, №4. – С.373-387;
5. **Ложкина, Д.А.** Моноокись кремния, карбонизированная фторуглеродом, как композитный материал для анодов литий-ионных аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, А.Н. Смирнов, В.П. Улин // ЖТФ. – 2021. – Т.91, №9. – С.1381-1392;

6. **Ложкина, Д.А.** Зависимость электрохимических параметров композитных SiO/C-анодов для литий-ионных аккумуляторов от состава и температуры синтеза / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // ЖТФ. – 2022. – Т.92, №3 – С.421-434;
7. **Lozhkina, D.A.** Influence of the Ni Catalyst on the Properties of the Si-C Composite Material for LIB Anodes / D.A. Lozhkina, V.P. Ulin, M.E. Kompan, A.M. Rummyantsev, I.S. Kondrashkova, A.A. Krasilin, E.V. Astrova // Batteries. – 2022. – V.8. – 102;
8. Parfeneva, A.V. Influence of fluoroethylene carbonate in the composition of an aprotic electrolyte on the electrochemical characteristics of LIB anodes based on carbonized nanosilicon / A.V. Parfeneva, A.M. Rummyantsev, **D.A. Lozhkina**, M.Y. Maximov, E.V. Astrova // Batteries. – 2022. – V.8. – 9;
9. Грушина, А.А. Электрохимические характеристики анодов ЛИА на основе монооксида кремния: влияние диспропорционирования и обработки в HF / А.А. Грушина, **Д.А. Ложкина**, А.А. Красилин, А.М. Румянцев, Е.В. Астрова // ПЖТФ. – 2023. – Т.4, №5. – С.14-17.

Тезисы докладов

1. Астрова, Е.В. Электрохимические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов, полученных высокотемпературным спеканием кремниевого нанопорошка / Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А.М. Румянцев, А.В. Парфеньева, **Д.А. Ложкина** // Book of abstracts of XV international conference « Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems », г. Санкт-Петербург, 17-20 сентября, 2018. – С. 131-134;
2. **Ложкина, Д.А.** Влияние карбонизации спеченных кремниевых анодов на их электрохимические характеристики. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии / Д. А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, 9-13 сентября, 2019. – С.418;
3. **Ложкина, Д.А.** Импедансная спектроскопия спеченных кремниевых и кремний-углеродных анодов для Li-ион аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // Сборник трудов Российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики », г. Санкт-Петербург, 18-19 ноября, 2019. – С.117-118;
4. **Lozhkina, D.** Anodes for Li-ion batteries based on silicon monoxide carbonized with fluorocarbon / Darina Lozhkina, Ekaterina Astrova, Alexander Rummyantsev and Alesya Parfeneva // 5th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Mugla, Turkey, 14-17 September, 2021. – P.25;
5. **Ложкина, Д.А.** Аноды литий-ионных аккумуляторов на основе монооксида кремния, карбонизированной фторуглеродом / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева // XVI международная конференция Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах, г. Уфа, 20-24 сентября, 2021. – С.73;
6. **Ложкина, Д.А.** Свойства композитных SiO/C анодов для литий-ионных аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В.Парфеньева // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, г. Санкт-Петербург, 22-24 ноября, 2021. – С.62;

7. Грушина, А.А. Электроды на основе монооксида кремния для литий-ионных аккумуляторов / Грушина, А.А. **Ложкина Д.А.** // XII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ 2022», г. Санкт-Петербург, 20-22 апреля, 2022. – С.249;