

06.1

## Карбонизация нанокристаллического кремния с помощью фторуглерода

© Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, В.Б. Воронков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: east@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2019 г.

Принято к публикации 5 апреля 2019 г.

Предлагается новый способ создания пористых кремний-углеродных нанокомпозитов, использующий процесс восстановления монофторида углерода кремнием. Образующиеся композитные материалы формируются кремневыми наночастицами, заключенными в углеродную оболочку. Контакты таких частиц обеспечивают протекание тока по возникающей углеродной матрице. Определены зависимости от состава плотности, пористости и удельного сопротивления полученных предложенным способом композитных таблеток Si–C. Исследованные материалы представляют интерес для создания отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов высокой емкости.

**Ключевые слова:** кремний-углеродные композиты, восстановление фторуглерода кремнием, нанокремний, пористые кремневые аноды для литий-ионных аккумуляторов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47954.17818

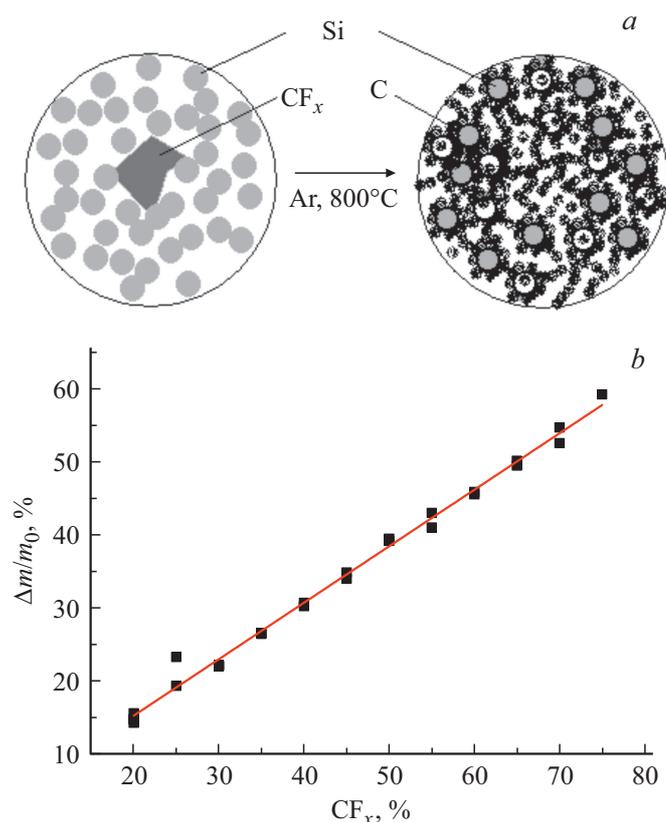
Нанокристаллический кремний даже с высоким уровнем легирования обладает чрезвычайно низкой электропроводностью, поскольку оборванные связи, имеющиеся на поверхности кремневых частиц, создают глубокие электронные ловушки, связывающие практически все свободные носители заряда. В результате уровень Ферми оказывается привязан к энергетическому положению поверхностных состояний в середине запрещенной зоны полупроводника. В ряде случаев, когда востребованными оказываются Si-частицы малых размеров (например, в качестве материала отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов), отсутствие электропроводности становится основным препятствием к их практическому использованию [1,2]. Эта проблема может быть решена путем создания композитов нанокремния с углеродом [3]. Наиболее распространенным методом карбонизации кремневых наночастиц является пиролитическое осаждение на них углерода из газообразных углеводородов и других органических веществ. Применение пиролитических методов не позволяет, однако, надежно контролировать количество и локализацию образовавшегося углерода.

В настоящей работе сообщается о новом простом способе карбонизации нанокремния путем взаимодействия его с полимерным монофторидом углерода  $(CF_x)_n$  [4]. Процесс включает компрессию смеси порошков Si и фторуглерода (для краткости  $CF_x$ ) и последующий отжиг полученной таблетки в инертной атмосфере при  $T > 600^\circ\text{C}$ . В ходе отжига происходит диспропорционирование  $CF_x$  с образованием летучих фторуглеродных соединений, взаимодействующих затем с частицами кремния. Развивающиеся в смеси гетерогенные реакции имеют экзотермический характер и приводят к практически полному восстановлению углерода из его

фторидов. При этом прореагировавшая часть кремния удаляется из таблетки в виде газообразного  $SiF_4$ . Поскольку реакции протекают на поверхности кремневых частиц, вокруг каждой из них возникает углеродная оболочка, а при достаточном количестве выделившегося углерода происходит формирование в материале связанной токопроводящей сетки (рис. 1, а). Удаление образовавшегося  $SiF_4$  и произошедшее вследствие описанных процессов перераспределение масс в подвергнутой отжигу таблетке увеличивают ее общую пористость.

Для изготовления реакционных смесей использовался порошок нанодисперсного кремния, полученный методом термического разложения силана. Порошок состоял из конгломератов сферических частиц кристаллического кремния диаметром 30–50 nm. Исходный монофторид углерода, получаемый фторированием углей со структурой графита, представлял собой темно-серый порошок с зернами размером 0.3–5  $\mu\text{m}$ . Кроме собственно монофторида углерода использованный материал содержал небольшое количество непрореагировавшего углерода, придававшего ему серый цвет. Порошки Si и фторуглерода, взятые в разных пропорциях, тщательно перемешивались и протирались в агатовой ступке. Из полученной смеси при давлении 180 МПа прессовались таблетки диаметром 10 mm. Спрессованные таблетки Si +  $CF_x$  имели слоистую структуру и обладали более высокой прочностью, чем таблетки из чистого нанопорошка кремния [5].

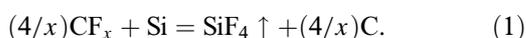
До и после отжига измерялась толщина таблеток, производилось их взвешивание и фотографирование для определения реальной площади. Из полученных данных рассчитывалась плотность спрессованного материала  $\rho$ . Усредненная пористость таблетки оценивалась исходя из ее измеренной плотности по формуле  $p = 1 - \rho/\rho_{mix}$ ,



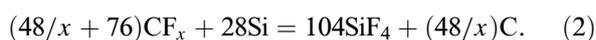
**Рис. 1.** *a* — схема процесса карбонизации кремниевого нанопорошка при взаимодействии его с фторуглеродом; *b* — потеря массы таблеток  $\Delta m$  после отжига, нормированная на их массу до отжига  $m_0$ , в зависимости от массовой доли фторуглерода в исходной смеси.

где  $\rho_{mix}$  — расчетные плотности компактных смесей известного состава:  $(CF_x + Si)$  до отжига и  $(C + Si)$  после отжига. При расчете плотностей компактных смесей принимались следующие значения для плотности их компонентов:  $\rho_{CF_x} = 2.94 \text{ g/cm}^3$  [4],  $\rho_{Si} = 2.33 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_C = 1.86 \text{ g/cm}^3$  (плотность сажи). Таблетки отжигались в квазизамкнутом объеме графитовых кассет. Кассеты помещались в муфельную печь с кварцевой трубой, продуваемой аргоном высокой чистоты и нагретой до  $400^\circ\text{C}$ . Через 10 min осуществлялось медленное (в течение 2 h) повышение температуры печи до  $800^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой образцов в течение 20 min при этой температуре и охлаждением в течение 1 h. После этого кассеты выдвигались в холодную часть трубы и извлекались на воздух.

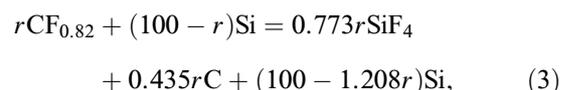
После отжига масса таблеток значительно уменьшалась в результате образования газообразного тетрафторида кремния. Суммарную реакцию восстановления кремнием фторуглерода произвольного состава с атомным соотношением  $F/C = x$  можно записать как



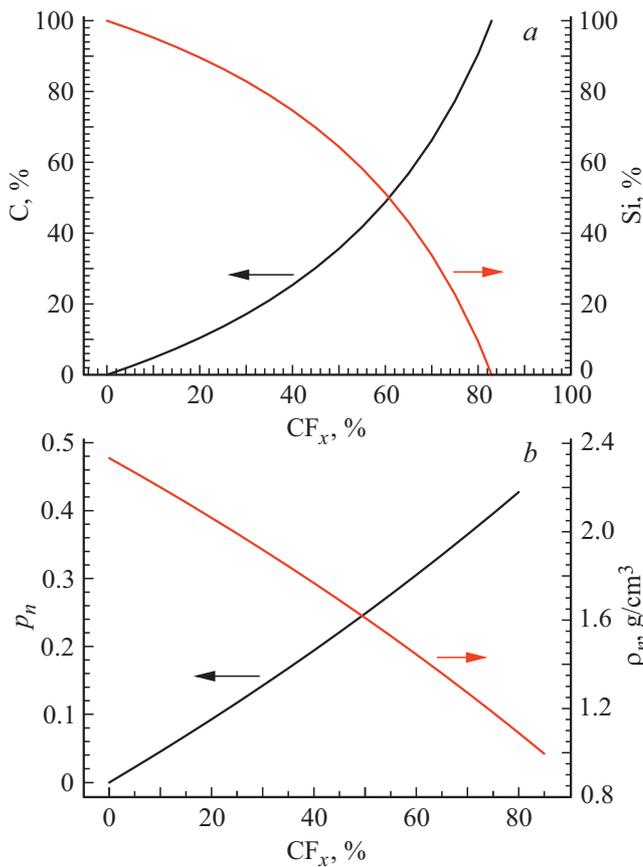
В пересчете на весовые соотношения и с учетом молекулярных масс реагентов



На рис. 1, *b* приведена зависимость относительной потери массы подвергшихся отжигу таблеток от их исходного состава. Экспериментально полученная зависимость хорошо аппроксимируется прямой с наклоном  $k = 0.772 \pm 0.013$ . Из уравнения (2) следует, что этот наклон определяется отношением молекулярных масс образующегося тетрафторида кремния и исходного фторуглерода. В это отношение входит величина  $x$ :  $k = 104/(48/x + 76)$ , откуда  $x = 0.817$ . Таким образом, исходному фторуглероду можно приписать бруттоформулу  $CF_{0.82}$ . Тогда весовые проценты продуктов реакции, образовавшихся из смесей монофторида углерода и кремния с произвольной массовой долей  $CF_x$ , равной  $r$  и выраженной в процентах, можно представить как



где количество выделившегося тетрафторида кремния составляет  $0.773r$ , а углерода —  $0.435r$ , тогда как член в скобках в правой части уравнения определяет количество непрореагировавшего  $Si$ , остающегося в твердой фазе. На рис. 2, *a* приведено содержание углерода и кремния в отожженной таблетке в зависимости от количества фторуглерода в исходной смеси  $CF_x + Si$ , рассчитанное по уравнению (3).



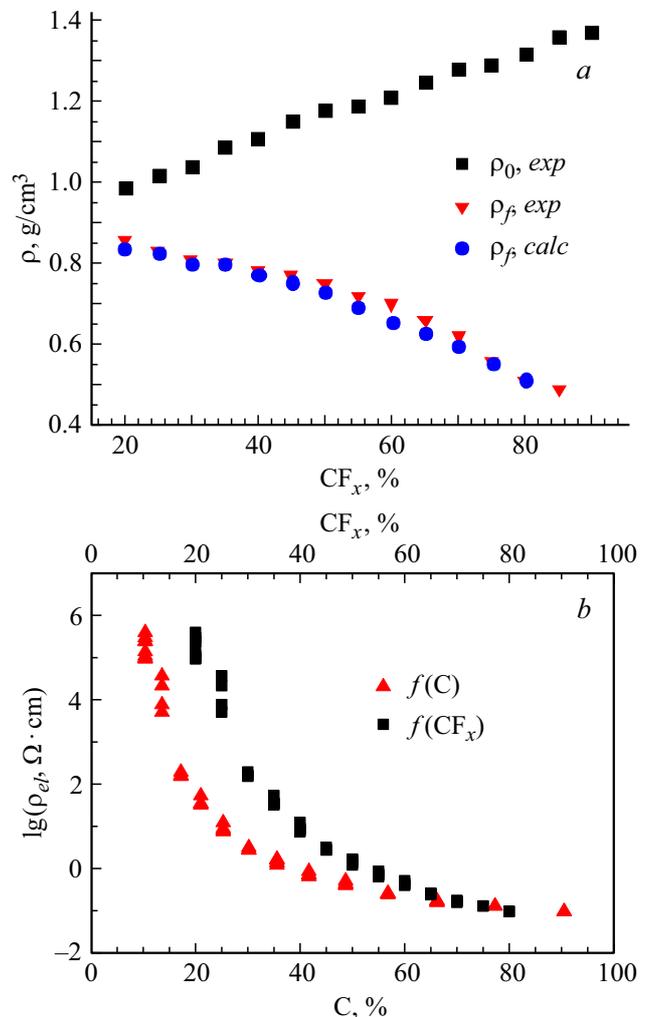
**Рис. 2.** Расчетные зависимости от массовой доли фторуглерода в исходной смеси: *a* — содержания углерода и кремния в композитном материале Si–C, *b* — дополнительной пористости  $p_n$  и условной плотности  $\rho_n$  компактной части таблетки после отжига.

После отжига в плотных частях таблетки (без макропор) возникают дополнительные полости, обусловленные удалением газообразного продукта, что приводит к уменьшению их плотности. В соответствии с уравнением реакции (3) плотность сохраняющей свой исходный объем смеси должна уменьшиться от  $\rho_{mix}$  до  $\rho_n$ , а общая пористость соответственно возрасти. Дополнительно возникшую пористость обозначим как  $p_n$ . Расчеты показывают, что появление новых пустот и обусловленное этим изменение плотности зависят от количества  $CF_x$ , добавленного в исходную смесь. Из рис. 2, *a* видно, что для исходной смеси, содержащей 82.8%  $CF_x$  и 17.2% Si, весь кремний должен прореагировать с монофторидом углерода, а в твердой фазе останется чистый углерод, плотность которого должна составить  $\rho_n = 1.04 \text{ g/cm}^3$ , что по отношению к компактной саже соответствует пористости  $p_n = 44.6\%$  (рис. 2, *b*).

Для расчета общей плотности таблеток после отжига  $\rho_f(r)$  использовались ее начальное значение  $\rho_0(r)$  и новое значение для условной плотности конечного материала  $\rho_n(r)$ . Вклад новых пор учитывался с помощью

формулы  $p_f = p_n(100 - p_0) + p_0$ , где  $p_0$  — пористость таблетки до отжига. На рис. 3, *a* приведены экспериментальные значения плотности до и после отжига. Последние сравниваются с расчетными, при этом наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментом. Хорошо видно также, что с увеличением доли  $CF_x$  кривые  $\rho_0(r)$  и  $\rho_f(r)$  расходятся вследствие того, что при большем содержании  $CF_x$  образуется большее количество  $SiF_4$ . С возрастанием содержания  $CF_x$  пористость получающихся композитных материалов существенно возрастает, достигая 73%.

Следует заметить, что свободный углерод, остающийся в смеси в соответствии с брутто-реакцией (3), имеет различное происхождение и разную локализацию по отношению к частицам кремния. Это, во-первых, элементарный углерод, содержащийся в исходном фторуг-



**Рис. 3.** *a* — плотность таблеток до и после отжига в зависимости от состава исходной смеси  $CF_x + Si$ . Крестиками обозначена расчетная плотность, полученная из ее начального значения (до отжига) с учетом появления новых пор; *b* — зависимость логарифма удельного сопротивления таблетки после отжига от количества в ней углерода и количества фторуглерода в исходной смеси.

леродном порошке, во-вторых, углерод, образовавшийся в процессе диспропорционирования полимерного монофторида углерода, и, в-третьих, углерод, выделившийся в результате взаимодействия газообразных соединений фтора и углерода с поверхностью кремниевых частиц и создавший таким образом вокруг каждой из них индивидуальную оболочку. В количественном выражении последняя форма углерода является преобладающей. Проведенные эксперименты показали также, что реакция восстановления фторуглеродов кремнием протекает со значительным выделением тепла, настолько, что при достаточно больших объемах исходных смесей ( $> 150$  мг) с содержанием  $CF_x \sim 65\text{--}70\%$  может приводить к взрыву.

Измерение электрического сопротивления полученных композитов проводилось на отожженных таблетках четырехзондовым методом. На рис. 3, *b* приведена зависимость удельного сопротивления  $\rho_{el}$  в полулогарифмическом масштабе от содержания углерода в композите и количества  $CF_x$  в исходной смеси. Видно, что по мере возрастания концентрации углерода в композите удельное сопротивление сильно снижается. Добавление к кремнию менее 20%  $CF_x$  оставляет удельное сопротивление на высоком уровне, поэтому интерес представляют образцы, изготовленные из смесей, содержащих  $> 20\%$   $CF_x$ . Определение типа проводимости отожженных таблеток осуществлялось с помощью термозонда. Все полученные образцы имели дырочную проводимость, обусловленную углеродом. Такой тип проводимости присущ углеродным материалам с акцепторными примесями или дефектами, создающими электронные ловушки [6].

Предложенный метод позволяет осуществлять однородную карбонизацию кремниевых наночастиц при одновременном формировании из них нанокompозитных материалов Si–C с иерархической пористой структурой. При этом области между макропорами в изначально спрессованных таблетках заполняются сфероидными наночастицами с кремниевыми ядрами, контактирующими своими оболочками из мелкодисперсного углерода. Такая структура обеспечивает высокую электропроводность получаемых композитов, возрастающую почти на семь порядков при увеличении в них массовой доли углерода от 20 до 90%. Углерод, выделяющийся на поверхности кремниевых частиц, создает рыхлые, легко деформирующиеся оболочки. Таким образом, заключенные в них Si-наночастицы получают возможность свободно расширяться и сжиматься при циклическом внедрении и экстракции лития без разрушения и потери электрического контакта с окружением.

## Благодарности

Авторы признательны В.В. Жданову и Ю.М. Коштылю за предоставленные для экспериментов порошки нанокремния и фторуглерода.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Xu Zh.-L., Liu X., Luo Y., Zhou L., Kim J.-K.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 1–44.
- [2] *Ozanam F., Rosso M.* // Mater. Sci. Eng. B. 2016. V. 213. P. 2–11.
- [3] *Liu X., Zhu X., Pan D.* // Roy. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 172370.
- [4] *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. С. 377–404.
- [5] *Астрова Е.В., Воронков В.Б., Нацекин А.В., Парфеньева А.В., Ложкина Д.А., Томкович М.В., Кукушкина Ю.А.* // ФТП. 2019. Т. 53. В. 4. С. 540–549.
- [6] *Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 114–131, 182.