

05,06

Структурные изменения в пленках Si–CuSi при интеркаляции ионов лития

© Э.Ю. Бучин¹, А.А. Мироненко¹, В.В. Наумов¹, А.С. Рудый¹, И.С. Федоров²¹ Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2019 г.

В окончательной редакции 18 июня 2019 г.

Принято к публикации 18 июня 2019 г.

Исследована возможность использования в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом композитных пленок, представляющих собой аморфный кремний, армированный кристаллическими включениями силицида меди. Пленки изготавливались методом послойного магнетронного напыления аморфного кремния и меди с последующим низкотемпературным (100–200 °С) отжигом структуры. В ходе испытаний анодов обнаружен эффект длительного интенсивного роста их обратимой емкости. Для описания эффекта предложена феноменологическая модель, основанная на разнонаправленной миграции атомов кремния и меди в неоднородном поле упругих механических напряжений, возникающих при циклировании электрода.

Ключевые слова: нанокompозитные пленки, емкостный профиль, вакансионные пустоты, градиент упругих напряжений, миграция атомов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48311.17906

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются наиболее широко используемыми химическими источниками тока. При этом интенсивно ведутся работы по дальнейшему их совершенствованию с целью повышения плотности энергии, рабочего напряжения и циклического ресурса. Одно из направлений исследований заключается в поиске новых электродных материалов. В частности, рассматривается возможность использования кремния в качестве альтернативы графиту, который сегодня является основным промышленным материалом при изготовлении аккумуляторных анодов. Это обусловлено тем, что расчетная удельная емкость кремния практически на порядок выше, чем у графита. При образовании „обратимых сплавов“ $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ она составляет 3580 и 4200 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ соответственно. Однако на практике достижение этих значений и сохранение их в течение многих циклов заряда/разряда аккумуляторов пока не представляется возможным по ряду причин. Среди них относительно высокое электрическое сопротивление кремния и низкий коэффициент диффузии ионов лития. Но главной причиной является большое изменение объема кремния (2.5–3-кратное) в процессах литирования/делитирования, в результате чего происходит растрескивание и быстрая структурная деградация таких электродов. Для того чтобы повысить их циклический ресурс, предлагается использовать тонкие кремниевые пленки, в том числе наноструктурированные [1], легированные [2], упрочненные прослойками из более пластичных или более упругих материалов [3] и др. Активно исследуются композитные 3D-пленки, состоящие из аморфного кремния, армированного кристаллическими включениями силицидов переходных метал-

лов [4,5]. Среди них выделяют композиты, содержащие силициды меди Cu_xSi [6,7]. Они существенно повышают электропроводность анодной пленки. Кроме того, силициды меди не имеют фаз с высоким содержанием кремния, т.е. большее количество активного компонента (по сравнению с силицидами других переходных металлов) остается для взаимодействия с литием. Образованный из них каркас является достаточно жестким, чтобы демпфировать механические напряжения, возникающие при циклах заряда/разряда анода.

В указанных выше исследованиях композитные пленки Si–CuSi были получены из порошковых сплавов, которые в виде суспензий наносились на соответствующие подложки. Ранее нами была показана возможность формирования таких композитных пленок путем послойного магнетронного напыления аморфного кремния и меди с последующим вакуумным отжигом структуры [8]. При этой технологии повышается адгезия пленки к подложке и появляется возможность управления фазовым составом силицида меди за счет изменения температуры отжига. Целью настоящей работы является исследование емкостных свойств таких пленок при использовании их в качестве анодного материала в литий-ионных ячейках с жидким электролитом.

Аноды представляли собой пленочные структуры, состоящие из нескольких одинаковых модулей $[\text{a-Si/Cu}]_n$. Слои осаждались методом высокочастотного магнетронного распыления соответствующих мишеней на титановую фольгу, которая далее служила токовым коллектором. Соотношение толщин аморфного кремния и меди в образцах варьировалось, но общая толщина пленки сохранялась постоянной, равной 1 μm . Исходный

вакуум в рабочей камере установки напыления (SCR-651 „Tetra“ Alcatel) составлял $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, при напуске плазмообразующего газа (Ar) вакуум поддерживался на уровне $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Затем образцы подвергались отжигу (10^{-6} mbar) в течение 4 h при температурах 100–200°C. Из полученных структур вырезались образцы размером 15×15 mm, электрохимические испытания которых проводились в герметичных тefлоновых ячейках, содержащих литиевые противэлектрод и электрод сравнения. В качестве сепаратора, разделяющего электроды, использовался пористый полипропилен. Электролит представлял собой 1 M раствор LiClO_4 в смеси диметилкарбонат–этиленкарбонат–диэтилкарбонат (в объемном соотношении 1:1:1). Электрохимические ячейки собирались в перчаточном боксе в среде сухого аргона. Их циклирование проводилось с помощью компьютеризированного стенда АЗРИВК компании „Бустер“ (Санкт-Петербург, Россия) в диапазоне потенциалов 0.01–2.0 V относительно литиевого электрода сравнения при токе $100 \mu\text{A}$. Емкость анода рассчитывалась относительно массы кремния, содержание которого в образцах составляло 20–50 wt.%.

Морфология поверхности и структура поперечных сечений анодных пленок до и после испытаний исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения „Zeiss Supra-40“. С помощью рентгеновской энергодисперсионной приставки проводился элементный микроанализ образцов. Рентгенографические исследования пленок выполнялись на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с фокусировкой по Брэггу–Брентано в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования.

Интегральной характеристикой литий-ионной ячейки является емкостный профиль — зависимость удельной емкости анода от числа циклов заряда/разряда. Типичный вид этой зависимости следующий. В течение нескольких первых циклов наблюдается резкий спад кривой, что обусловлено формированием на поверхности электрода тонкой пленки SEI (solid electrolyte interface), которая состоит в основном из оксида и карбоната лития. Обычно толщина пленки SEI составляет от нескольких единиц до десятков нанометров. Без этого пассивирующего слоя электролит и дальше разлагался бы на аноде, разрушая его. Далее емкостная кривая выходит на продолжительное горизонтальное плато, что соответствует равновесному состоянию электрохимической ячейки. Затем происходит спад профиля, обусловленный структурной деградацией электрода.

На рис. 1 представлены емкостные характеристики четырех экспериментальных образцов, все они имеют явно нетипичный вид. В течение многих циклов наблюдается резкое увеличение удельной емкости анодов. На интенсивность подъема кривых и уровень равновесного состояния оказывают влияние содержание кремния в исходной структуре и температура ее отжига. Чем больше концентрация кремния и температура отжига, тем выше емкость и круче подъем профиля. Данный эффект обнаружен впервые. Очевидно, что он связан с

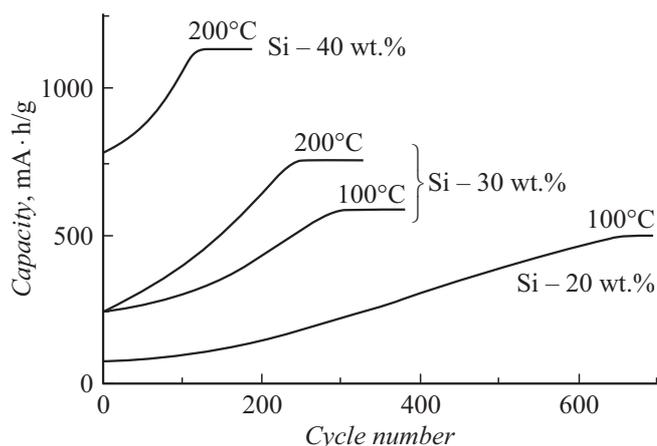


Рис. 1. Емкостные профили экспериментальных композитных пленок Si–CuSi.

особенностями структуры анодных пленок, поскольку в их элементном составе и химическом составе электролита ничего нового нет.

Чтобы разобраться в особенностях структуры наших образцов, рассмотрим изображение поперечного сечения модельной трехслойной пленки состава Si(50 nm)/Cu(100 nm)/Si(50 nm), отожженной при температуре 190°C в течение 4 h (рис. 2, a). Слои хорошо различимы, причем средний отличается по своей морфологии. Это отличие обусловлено остаточной текстурой, которая передавалась силициду от поликристаллической меди. При отжиге толщина среднего слоя уменьшилась, что хорошо видно по двум линиям (слева на рисунке), которые обозначают положение его исходных границ. Поскольку кремний медленно диффундирует в медь, полное усреднение структуры пленки при данных режимах отжига еще не произошло. В верхнем и нижнем слоях образца имеется множество сферических пустот Киркендалла (Kirkendall voids) диаметром порядка 5 nm. Образование этих пустот обусловлено большим различием (более чем на порядок) в коэффициентах взаимной диффузии кремния и меди и связано с эффектом поглощения вакансий на активных центрах. Концентрация вакансий в аморфном кремнии может достигать 20 at.%. Таким образом, наличие однородных текстурированных прослоек с остаточной медью и большого количества вакансионных пустот в остальном объеме пленки является структурной особенностью наших образцов до циклирования.

Рассмотрим, как они выглядят после испытания. На рис. 2, b представлено изображение поперечного сечения образца $[\text{Si}(100 \text{ nm})/\text{Cu}(100 \text{ nm})]_5$, отожженного при температуре 100°C, выдержавшего 1500 циклов заряда/разряда без существенного снижения емкости. Весовое содержание кремния в нем составляло 20 wt.%. Хорошо различимы только четыре модуля, их толщина увеличилась более чем в 2 раза. Верхний модуль полностью пронизан пленкой SEI. Снимок этого же

сечения, выполненный в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (рис. 2, *c*), показывает, что в ней имеются включения меди. В целом распределение меди по сечению анодной пленки (светлые области)

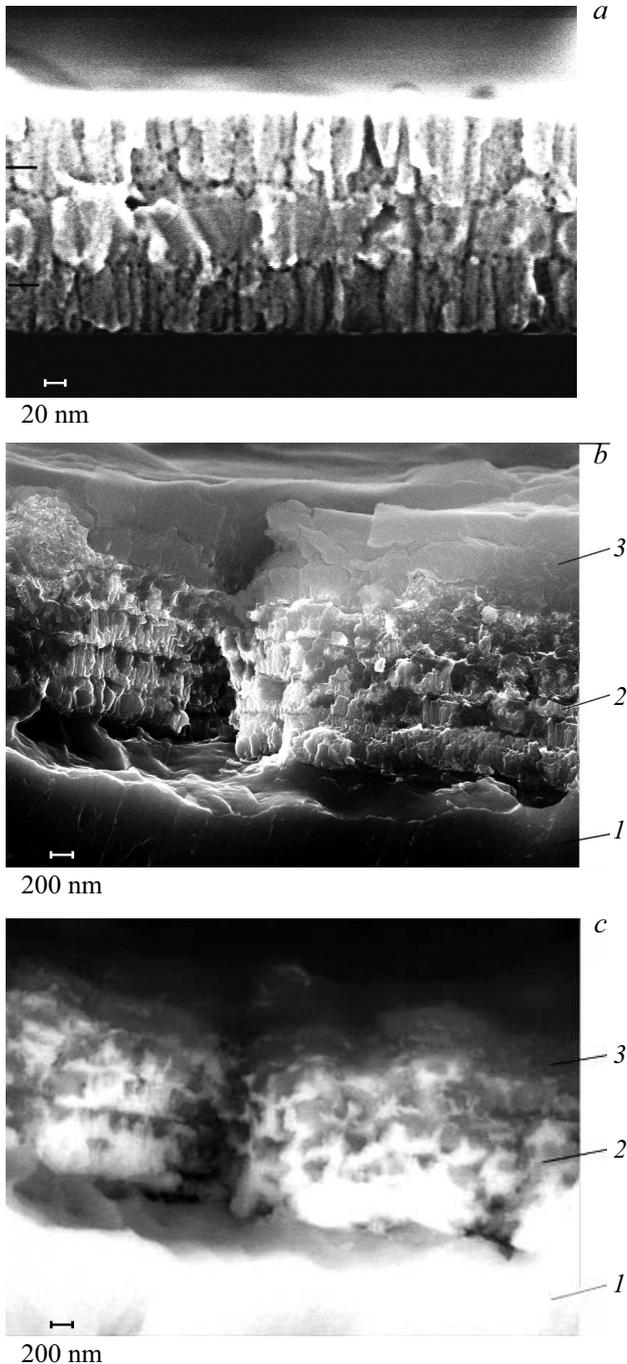


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного сечения структуры Si(50 nm)/Cu(100 nm)/Si(50 nm) после отжига при температуре 190°C [8] (*a*), поперечного сечения анодной структуры [Si(100 nm)/Cu(100 nm)]₅ после 1500 циклов заряда/разряда (*1* — титановая фольга, *2* — нижние четыре модуля, *3* — верхний модуль, пронизанный пленкой SEI) (*b*) и изображение того же сечения, что и на части *b*, выполненное в режиме регистрации обратно рассеянных электронов (*c*).

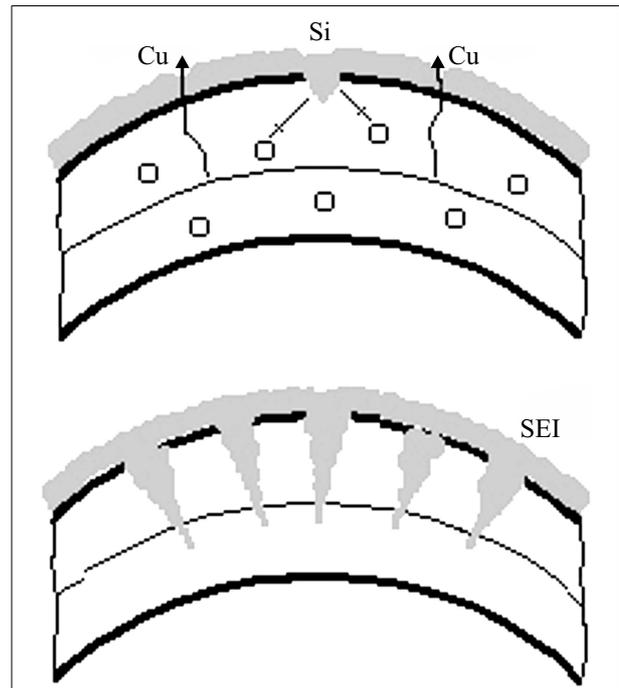


Рис. 3. Иллюстрация феноменологической модели.

носит неравномерный миграционный характер. Рентгеноструктурный анализ образца показал, что фазовый состав кристаллического каркаса, состоящего из Cu₃Si, в ходе циклирования остается неизменным. Следовательно, мигрирует остаточная медь, находившаяся в текстурованных прослойках.

Электрохимические процессы, происходящие при литировании/делитировании кремния, достаточно хорошо изучены, однако это обстоятельство не помогает объяснить наблюдаемый эффект длительного интенсивного роста емкостного профиля экспериментальных пленок. Поэтому предлагаем физическую модель, которая рассматривает процессы массопереноса компонентов пленки при циклировании электрода. Анодная пленка является упругой структурой, иначе бы она растрескалась при первых же циклах заряда/разряда, которые сопровождаются большим изменением ее объема. Нижняя часть пленки закреплена на титановой фольге, а этот материал не является литий-активным, и его объем при циклировании анода не изменяется. Следовательно, при литировании электрод несколько изгибается и в рассматриваемой структуре возникает градиент упругих напряжений. Под его действием в соответствии с эффектом Горского [9] атомы большего размера (в нашем случае меди) мигрируют в область растяжения, т.е. к поверхности анода. Атомы меньшего размера (кремния) перемещаются в область сжатия, т.е. в глубь структуры. При делитировании объем пленки уменьшается, но обратные миграционные потоки имеют меньшую плотность, поскольку в системе происходят необратимые структурные изменения. Часть меди проникает в пленку

SEI и в электролит (где она была экспериментально обнаружена), а кремний закрепляется в ловушках, роль которых выполняют пустоты Киркендалла. В результате с каждым циклом заряда/разряда анода постепенно происходит его внутренняя перестройка. Данный процесс пластической деформации в определенном смысле можно рассматривать как медленное всплытие „вакансионных пузырьков“, которые, достигнув поверхности пленки, увеличивают ее шероховатость. Появление новых участков поверхности запускает процесс образования на них пленки SEI. Далее структурные изменения развиваются в глубь пленки. Все это приводит к увеличению активного объема анода и улучшению диффузии ионов лития, а в итоге к повышению удельной емкости. Рис. 3 иллюстрирует предлагаемую феноменологическую модель. Поскольку циклические испытания проводятся при комнатной температуре, миграция парциальных потоков атомов разного размера в неоднородном поле механических напряжений происходит медленно. Поэтому и наблюдается длительный рост емкостного профиля. Чем больше кремния содержится в исходных структурах и выше температура их отжига (в выбранном диапазоне 100–200°C), тем больше количество и размер образующихся вакансионных пустот, а следовательно, интенсивнее растет емкость анода.

Таким образом, в ходе исследования был обнаружен эффект длительного интенсивного роста обратимой емкости анодов в жидкостных литий-ионных ячейках. Эффект обусловлен особенностью структуры экспериментальных пленок состава Si–CuSi. Для объяснения его природы предложена феноменологическая модель.

Благодарности

При исследовании использовалось аналитическое оборудование Центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“ (Facilities Sharing Centre „Diagnostics of Micro- and Nano Structures“).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liu N., Lu Z., Zhao J., McDowell M.T., Lee H., Zhao W., Cui Y. // *Nature Nanotechnol.* 2014. V. 9. P. 187–192.
- [2] Halim M., Hudaya C., Kim A., Lee J. // *Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 2651–2656.
- [3] Mukanova A., Jetybayeva A., Myung S.-T., Kim S.-S., Bakenov Z. // *Mater. Today Energy.* 2018. V. 9. P. 49–66.
- [4] Domi Y., Usui H., Takaishi R., Sakaguchi H. // *ChemElectroChem.* 2019. V. 6. P. 581–589. DOI: 10.1002/celec.201801088
- [5] Chae S., Ko M., Park S., Kim N., Ma J., Cho J. // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1251–1257.
- [6] Du Z., Liu H., Dunlap R.A., Zhu M., Obrovac M.N. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. 1275–1279.
- [7] Ma W., Liu X., Wang X., Zhang R., Yuan Z., Ding Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 19140–19146.
- [8] Бучин Э.Ю., Наумов В.В., Васильев С.В. // *ФТП.* 2019. Т. 53. В. 3. С. 418–422.
- [9] Горский В.С. // *ЖЭТФ.* 1936. Т. 6. В. 3. С. 272–276.