

06.1

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

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

Поступило в Редакцию 10 октября 2019 г.

В окончательной редакции 30 октября 2019 г.

Принято к публикации 30 октября 2019 г.

Проведено исследование влияния температуры отжига в атмосфере аргона на способность нанокompозитов Si–C обратимо внедрять литий. Установлено, что чем выше температура отжига при формировании композита, тем ниже емкость изготовленного из него электрода. С помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показано, что причиной снижения емкости является образование при $T \geq 1100^\circ\text{C}$ карбида кремния кубической модификации $\beta\text{-SiC}$, неактивного по отношению к образованию литиевых сплавов или интеркалятов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, анодные материалы, кремний-углеродные композиты, карбид кремния.

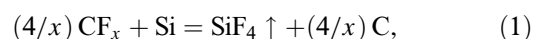
DOI: 10.21883/PJTF.2020.03.48985.18067

В последние годы активно ведутся работы по поиску новых электродных материалов для разработки литий-ионных аккумуляторов нового поколения. Для отрицательных электродов наибольший интерес представляют кремний-углеродные нанокompозиты, которые могут обеспечить высокие значения емкости, скорости перезарядки и циклического ресурса [1]. Предложены различные способы получения таких композитов, при которых побочным продуктом может быть карбид кремния [2]. До недавнего времени существовало общее мнение о том, что Li не способен внедряться в карбид кремния [3], и при изготовлении композитных анодов Si–C старались избегать образования SiC [4]. Однако в некоторых работах [5–7] это мнение было подвергнуто сомнению. Так, в работе [6] утверждается, что SiC в виде наночастиц способен интеркалировать литий, а в работе [7] указывается на то, что образование карбида кремния способствует повышению циклического времени жизни композита Si–C. В нашей работе [8] было предложено формировать кремний-углеродные нанокompозиты путем карбонизации кремния, происходящей при термическом восстановлении монофторида углерода при $T = 800^\circ\text{C}$. Полученные материалы представляют собой иерархическую пористую структуру, состоящую из кремниевых наночастиц, заключенных в оболочку из мелкодисперсного углерода. Изготовленные из них аноды на начальных циклах демонстрируют падение емкости, которое на последующих циклах прекращается, и емкость стабилизируется. Установившееся значение их удельной гравиметрической емкости примерно на 40% превышает емкость традиционных углеродных электродов.

В настоящей работе ставилась задача изучить влияние отжига на электрохимические характеристики и фазовый состав таких электродов Si–C.

Прекурсорами для формирования нанокompозита служили нанопорошок Si, состоящий из кристаллических частиц диаметром 30–50 nm (Hongwu Nanometer Company, China), и порошок фторуглерода CF_x , где $x = 0.82$, с зернами размером 0.3–5 μm (Halo Polymer). Эти порошки смешивались и тщательно измельчались в агатовой ступке. Содержание CF_x в исходной смеси составляло 60–75 wt.%. Из полученной смеси путем холодного сухого прессования при давлении 180 МПа формировались таблетки диаметром 10 mm и толщиной $\sim 650 \mu\text{m}$. Эти таблетки подвергались отжигу в атмосфере чистого Ag путем нагрева от 400 до 800°C со скоростью 3.3 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Подробности технологии приведены в [8].

В процессе этого низкотемпературного отжига происходила реакция восстановления фторуглерода с образованием газообразного SiF_4 и аморфного углерода. Суммарную реакцию можно записать как



где $x = 0.82$. Массовая доля кремния m (в wt.%) в твердой фазе готового композита может быть найдена как [8]:

$$m = (100 - 1.208r)/(100 - 0.773r), \quad (2)$$

где r — массовая доля CF_x (в %) в исходной смеси порошков. Для получения композита Si–C (карбонизации кремния) кремний должен быть в избытке. Для этого

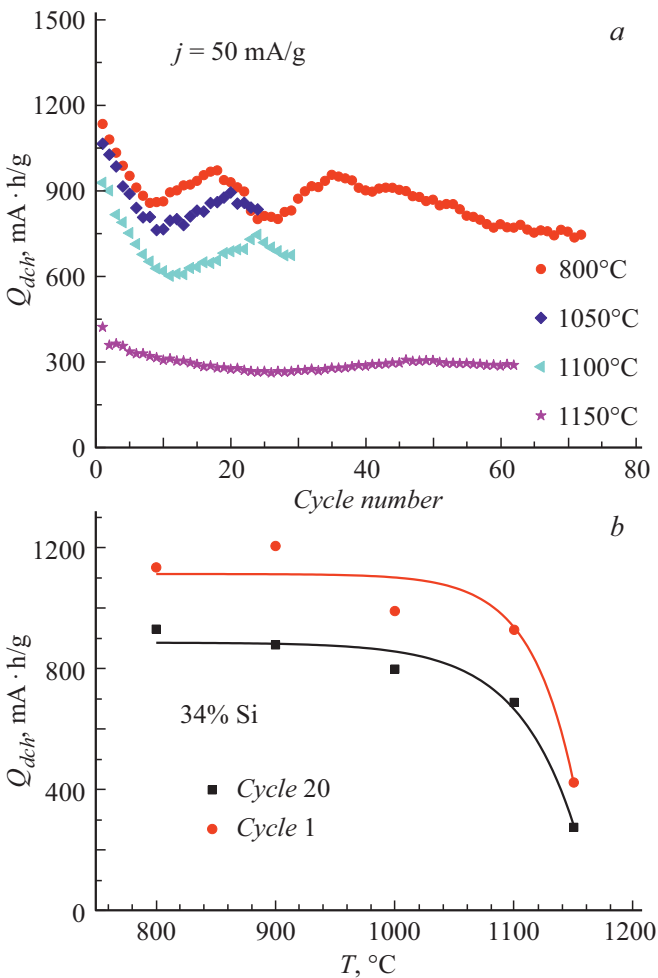


Рис. 1. Зависимости разрядной емкости композитных анодов Si–C (34% Si) от номера цикла до (800°C) и после (1050 – 1150°C) дополнительного отжига для циклов 1 и 20 (b).

необходимо, чтобы в исходной смеси его содержание было $> 17.2\%$. Дополнительный высокотемпературный отжиг полученных композитных таблеток при $T = 1150^\circ\text{C}$ в Ag в течение часа привел к небольшому увеличению их плотности и небольшому снижению удельного электрического сопротивления (от 0.55 до 0.59 g/cm^3 и от 0.35 до $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ для композитной таблетки с $34\% \text{ Si}$).

Для проведения электрохимических испытаний таблетки Si–C утоньшались до $\sim 75 \mu\text{m}$, приклеивались на медную фольгу тонким слоем пасты на основе поливинилиденфторида (PVDF), высокорасщепленного графита и NMP (N-метилпирролидона) и вырезались по диаметру ячейки. Электроды диаметром 15 mm монтировались в двухэлектродную дисковую ячейку CR2032 с литиевым противоэлектродом. В качестве электролита использовался TC-E918 (Tinci), представляющий собой 1 M раствор LiPF_6 в смеси органических карбонатов.

Измерения проводились в гальваностатическом режиме с использованием стенда CT3008W-5V10mA (Neware). Заряд и разряд осуществлялись при плотности тока $j = 50 \text{ mA/g}$. Внедрение Li (в наших терминах заряд) происходило до тех пор, пока напряжение на испытываемом электроде не упадет до 10 mV , а экстракция (разряд) — до достижения потенциала 2 V .

На рис. 1, a показано, как по мере увеличения числа циклов заряда-разряда изменяется разрядная емкость Q_{dch} образцов, изготовленных из исходной смеси порошков $30\% \text{ Si} + 70\% \text{ CF}_x$ и отожженных при разной температуре. В соответствии с (2) в композите, полученном из этой смеси, доля кремния составляет $m = 34\%$. При электрохимическом литировании углерод образует соединение состава LiC_6 , что соответствует удельной гравиметрической емкости $Q_C = 375 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, а кремний — соединение $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$, для которого $Q_{\text{Si}} = 3616 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Емкость композитного материала Si–C, содержащего m весовых долей Si, должна быть равна $Q_{\text{mix}} = 3241m + 375 [\text{mA} \cdot \text{h/g}]$. Таким образом, ожидаемая емкость для анода, содержащего $34\% \text{ Si}$, составляет $Q = 1477 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Из рисунка видно, что начальное значение Q_{dch} несколько меньше ожидаемого. Кроме того, на первых 10 – 15 циклах наблюдается снижение емкости, и только затем она выходит на „полочку“. Наблюдаемое на графике отклонение от постоянного значения в области

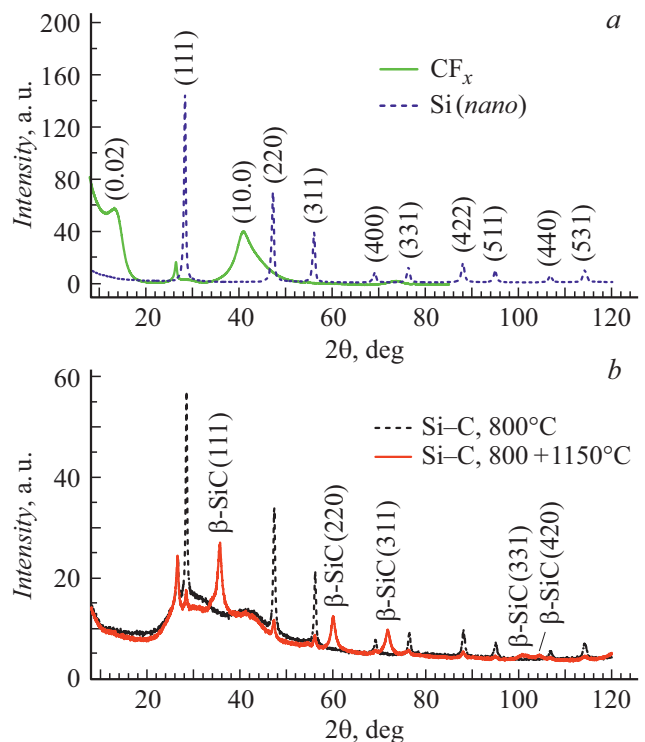


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков нанокремния и фторуглерода (a) и композита Si–C, изготовленного при $T = 800^\circ\text{C}$, и того же композита после дополнительного отжига при 1150°C (b).

„полочки“ обусловлено колебаниями температуры в помещении, где проводились испытания (термостатирование отсутствовало). При снижении температуры происходит рост сопротивления ячейки (электрода и электролита), который приводит к тому, что установленное при заряде ограничение напряжения 10 mV достигается за более короткое время, т.е. заряд уменьшается.

На рис. 1, *b* построена зависимость разрядной емкости от температуры отжига в начале испытаний и на цикле 20 в области „полочки“. Видно, что резкое снижение емкости происходит для образцов, отожженных при $T \geq 1100^\circ\text{C}$. В таблице приведены расчетные и измеренные значения емкости для образцов с разным содержанием кремния до и после дополнительного отжига.

Рентгенодифракционные исследования прекурсоров и полученных из них композитов проводились на порошковом дифрактометре D2 Phaser, Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Дифрактограммы анализировались с использованием программы DIFFRAC.EVA. На рис. 2, *a* показаны рентгенограммы исходных порошков нанокремния и фторуглерода. На рис. 2, *b* приведены результаты дифракции для нанокompозита, сформированного при 800°C , и композита, подвергнутого дополнительному отжигу при $T = 1150^\circ\text{C}$. Для обоих образцов рефлексы, связанные с CF_x , исчезли. Рефлексов углерода тоже не видно, что, по-видимому, связано с его аморфностью. Рефлексы от плоскостей кремния (см. JCPDS N 00-005-0565) в первом (сформированном при 800°C) образце сохранились. Во втором образце интенсивность пиков кремния сильно снизилась, появились новые пики, совпадающие с известными линиями для кубического β -SiC (см. JCPDS N 00-029-1129). Из этих данных следует, что в последнем случае большая часть кремния израсходовалась на образование SiC.

Для исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался микроскоп JEM 2100F (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 kV. Отожженная таблетка измельчалась и диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 10 min. Затем частицы полученного порошка помещались на поддерживающую медную сетку, покрытую пленкой графеноподобного углерода. Электронно-микроскопические исследования проводились также с помощью растрового электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Япония).

На рис. 3, *a* представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения для кремний-углеродного композита, подвергнутого отжигу при 1150°C . На нем видны аморфные области (углерод), а также кристаллические области с разными межплоскостными расстояниями (кремний и карбид кремния). Показаны измеренные расстояния между плоскостями $d_{\text{Si}} = 3.13 \text{ \AA}$ и $d_{\text{SiC}} = 2.53 \text{ \AA}$. Их отношение $d_{\text{Si}}/d_{\text{SiC}} = 1.24$ хорошо согласуется с отношением для известных постоянных

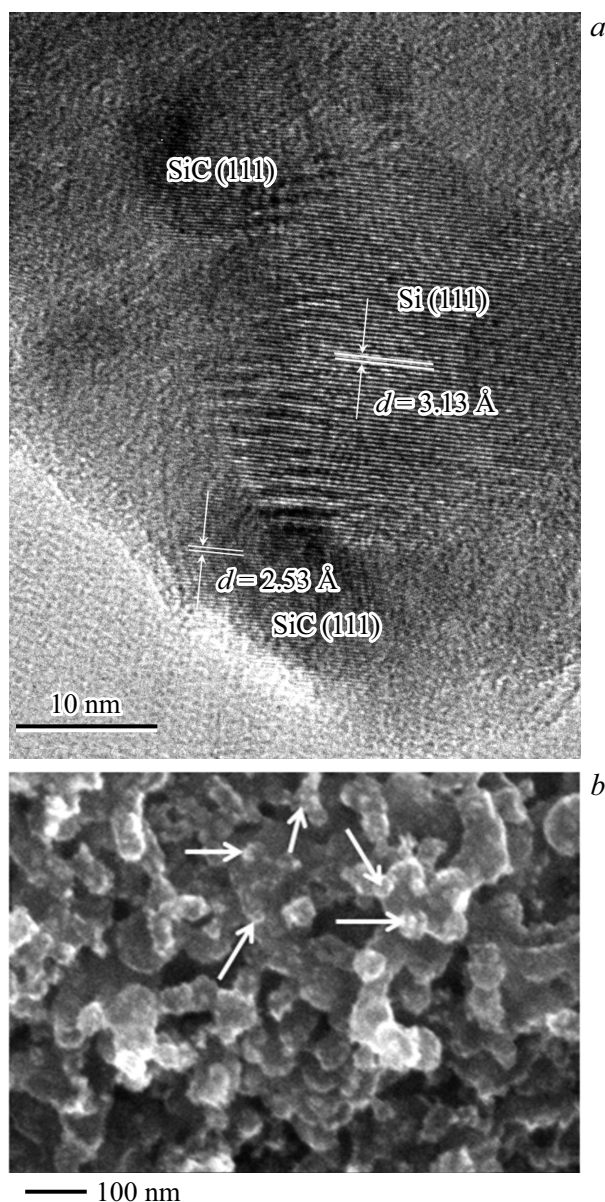


Рис. 3. Изображения композитов Si–C, отожженных при 1150°C . *a* — в режиме высокого разрешения просвечивающего электронного микроскопа (композит с 34% Si); *b* — в сканирующем электронном микроскопе (композит с 52% Si), вид сверху (наночастицы, появившиеся на поверхности Si-зерен, выглядят как белые точки, некоторые из них обозначены стрелками).

решетки $a_{\text{Si}}/a_{\text{SiC}} = 1.245$ ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$, $a_{\text{SiC}} = 4.36 \text{ \AA}$). Полученные значения

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

свидетельствуют о том, что наблюдаемые области отвечают плоскостям (111) для решеток кремния и кубического поли типа карбида кремния β -SiC соответственно. На изображении в растровом электронном микроскопе

Сравнение разрядной емкости для образцов разного состава до (800°C) и после (1150°C) дополнительного отжига для цикла 1 и в области „полочки“ (циклы 20 и 76)

CF _x , %	Si в Si-C, %	Q _{calc} , mA · h/g	Q, mA · h/g					
			Номер цикла	800°C	1150°C	Номер цикла	800°C	1150°C
60	52	2100	1	1700	850	20	685	495
70	34	1400	1	1134	423	20	930	275
75	22	1100	1	859	446	76	600	274

(рис. 3, *b*) видно, что в результате термообработки при 1150°C исходные сферические частицы кремния несколько увеличиваются в размере, а на их поверхности появляются более мелкие наросты, по-видимому наночастицы SiC.

Из таблицы и зависимостей, приведенных на рис. 1, следует, что по мере повышения температуры дополнительного отжига происходит снижение как начального значения емкости Q_{dch} для цикла 1, так и установившегося значения в области „полочки“. Для наиболее высокой из использованных температур отжига (1150°C) емкость для композитов с малым содержанием Si (34 и 22%) падает до очень малых значений ~ 275 mA · h/g, что свидетельствует о том, что кремний практически полностью перестает аккумулировать литий. Образец, содержащий 52% Si, показывает лучшие результаты как по величине установившейся емкости (~ 500 mA · h/g), так и по стабильности при циклических испытаниях. Эксперименты, проводившиеся в работах [9,10], указывают на то, что сам по себе Si-нанопорошок спекается при T ≥ 1100°C, т.е. при температуре 1150°C этот процесс может происходить достаточно интенсивно и приводить к образованию более крупных зерен Si. Однако в композитах с большим количеством углерода кремниевые частицы покрыты углеродной оболочкой, которая препятствует спеканию. По-видимому, в таких композитах после дополнительного высокотемпературного отжига большая часть кремниевых наночастиц превращается в SiC, неактивный по отношению к литию. В случае меньшей концентрации углерода (52% Si) часть кремниевых наночастиц сохраняется, и они могут укрупниться за счет спекания. Наночастицы β-SiC, образовавшиеся в богатых кремнием анодах, могут способствовать более высокой устойчивости к деградации как за счет повышения механической прочности материала [11], так и за счет того, что они выполняют роль буферной матрицы при внедрении и экстракции лития [12].

Таким образом, проведенные эксперименты указывают на то, что образование карбида кремния в нанокompозитах Si-C происходит уже при температуре ~ 1100°C. Кубический политип карбида кремния даже в виде наночастиц неактивен при электрохимическом

литировании, а его образование приводит к уменьшению емкости, внедряемой в композитный электрод Si-C.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Авторы благодарят М.А. Яговкину за помощь в анализе дифрактограмм.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе в области фундаментальных научных исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liu Y, Zhou G, Liu K, Cui Y // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 2895–2905.
- [2] Liu X, Zhu X, Pan D // Roy. Soc. Open Sci. 2018. V. 5. P. 172370.
- [3] Timmons A, Todd A.D.W., Mead S.D., Carey G.H., Sanderson R.J., Mar R.E., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. P. A865–A874.
- [4] Son I.H., Park J.H., Kwon S., Park S., Rummeli M.H., Bachmatiuk A., Song H.J., Ku J., Choi J.W., Choi J.-M., Doo S.-G., Chang H. // Nature Commun. 2015. V. 6. P. 7393.
- [5] Kumari T.S.D., Jeyakumara D., Kumar T.P. // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 15028–15034.
- [6] Li H, Yu H, Zhang X, Guo G, Hu J, Dong A, Yang D // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 1179–1186.
- [7] Sun X, Shao Ch., Zhang F., Li Y, Wu Q.-H., Yang Y // Front. Chem. 2018. V. 6. P. 166.
- [8] Астрова Е.В., Улин В.П., Парфеньева А.В., Воронков В.Б. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 13. С. 29–32.
- [9] Астрова Е.В., Воронков В.Б., Нащекин А.В., Парфеньева А.В., Ложкина Д.А., Томкович М.В., Кукушкина Ю.А. // ФТП. 2019. Т. 53. В. 4. С. 540–549.

- [10] *Астрова Е.В., Воронков В.Б., Румянцев А.М., Нацкин А.В., Парфеньева А.В., Ложкина Д.А.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 3. С. 318–328.
- [11] *Tegs T.* Handbook of ceramic composites. N.Y.: Kluwer Academic Publ., 2005. P. 307-325.
- [12] *Jeon B.J., Lee J.K.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 590. P. 254–259.