

## Трансформация структуры анодов из макропористого кремния в результате процессов циклического литирования

© Г.В. Ли, Т.Л. Кулова<sup>+</sup>, В.А. Толмачев<sup>¶</sup>, А.В. Черниенко, М.А. Баранов\*, С.И. Павлов, Е.В. Астрова, А.М. Скундин<sup>+</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
199071 Москва, Россия

\* Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 12 февраля 2013 г. Принята к печати 25 февраля 2013 г.)

Изучались аноды на основе регулярной решетки макропористого кремния, отличающиеся периодом, размером и формой сечения пор. Проведено исследование разрядной емкости и ее деградации при циклировании (внедрении и экстракции лития). С помощью электронного сканирующего микроскопа анализировались изменения в структуре электродов, происходящие в результате процессов литирования/делитирования Si, а также оценивался элементный состав пористого материала. Анализ морфологии электродов *ex situ* показывает, что в целом пористая структура после циклирования сохраняется, а толщина кремниевых стенок увеличивается. Степень разрушения стенок Si зависит от их исходной толщины: более тонкие стенки менее подвержены механическому разрушению. Оценки показывают, что процесс восстановления электролита в основном идет по двухэлектронному механизму, в результате чего образуются неорганические соли лития.

### 1. Введение

В настоящее время активно разрабатываются новые материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, к числу которых относится кремний, имеющий теоретически существенно большую зарядно-разрядную емкость, чем традиционные углеродные материалы. Чтобы предотвратить разрушение кремниевых электродов, в которых в результате внедрения лития возникают большие механические напряжения, используют наноструктурированный или аморфный кремний в виде тонких пленок, нанопроволок или композитных структур [1]. Наибольший интерес для практического применения представляют трехмерные пористые структуры, которые сочетают малые размеры кремниевых частиц с достаточно толстым активным анодным материалом, содержащим большое количество кремния на единицу площади электрода. Электрохимическое травление кремния в водных электролитах, содержащих плавиковую кислоту, позволяет изготавливать различные макропористые структуры с высоким аспектным отношением глубины каналов к их ширине ( $> 200$ ) [2,3]. Структуры из наностолбиков или макропористого кремния с вертикальными каналами толщиной  $\sim 200$  мкм, изготовленные этим методом, характеризуются не только высоким значением удельной разрядной емкости  $Q = 1000\text{--}4000$  мА · ч/г [4–7], но обладают также большой емкостью на единицу площади электрода ( $20\text{--}50$  мА · ч/см<sup>2</sup>) [8]. Важно отметить, что периодическая структура таких анодов позволяет получить определенные геометрические размеры (толщину кремниевых стенок между порами или диаметр проволоки),

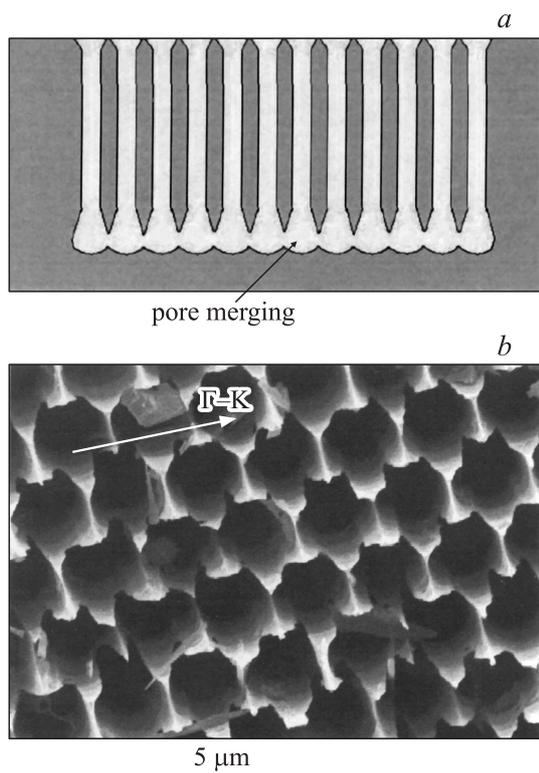
что облегчает анализ их влияния на электрохимические характеристики анодов.

В настоящей работе изучались аноды на основе регулярной решетки макропористого кремния, различающиеся периодом, размером и формой сечения пор. Было проведено исследование разрядной емкости и ее деградации при циклировании (внедрении и экстракции лития). С помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM) анализировались изменения в структуре электродов, происходящие в результате процессов литирования/делитирования Si, а также оценивался элементный состав анодов.

### 2. Эксперимент

Исходным материалом для изготовления электродов служил монокристаллический кремний (100), легированный фосфором. Для получения регулярной системы параллельных пор, ориентированных нормально к плоскости электрода, на поверхности исходных пластин вначале с помощью фотолитографии и щелочного травления формировались затравочные ямки, организованные в гексагональную решетку с периодом 4 или 8 мкм в соответствии с удельным сопротивлением исходного кремния 5 или 15 Ом · см. Затем проводилось анодное травление в 4%-м водном растворе плавиковой кислоты в течение 4–5 ч при плотностях тока 6–18 мА/см<sup>2</sup> в условиях подсветки с обратной стороны пластины. Для отделения от подложки пористого слоя (получения мембраны толщиной 100–200 мкм) плотность тока повышалась до 25–30 мА/см<sup>2</sup>. При этом диаметр пор возрастал, и они сливались в единую полость (рис. 1).

<sup>¶</sup> E-mail: tva@mail.ioffe.ru

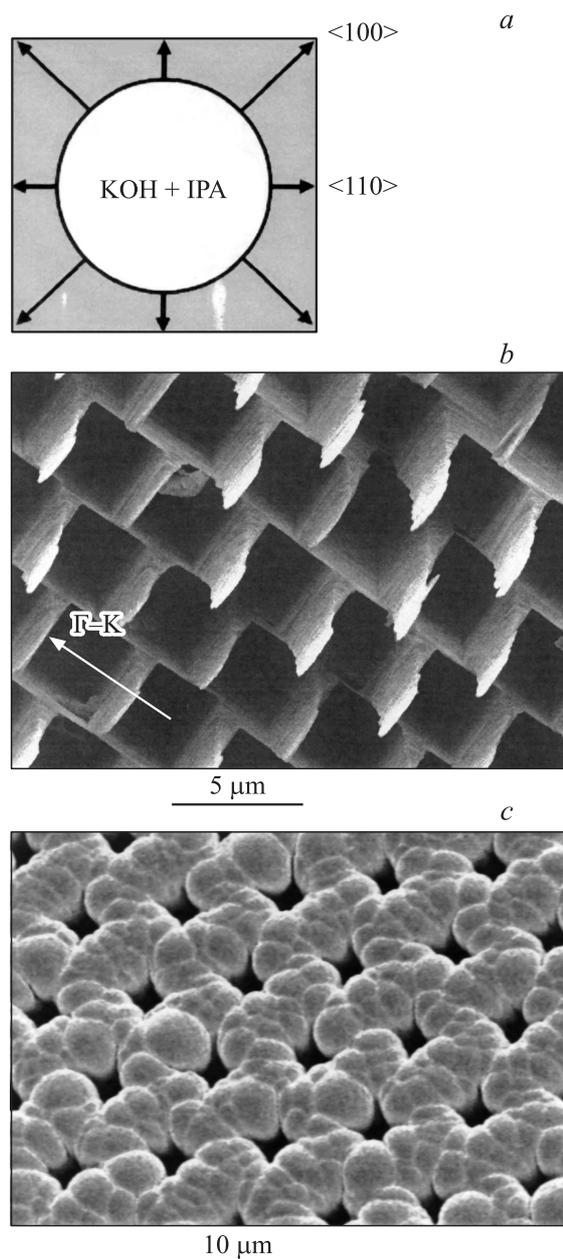


**Рис. 1.** Отделение пористой части от подложки: *a* — схема поперечного сечения образца после анодирования; *b* — SEM-изображение обратной стороны мембраны, отделенной от подложки; стрелкой показано направление  $\Gamma$ -К в гексагональной решетке пористой структуры.

Для получения образцов с более высокой пористостью и более тонкими стенками некоторые образцы после анодирования дополнительно подвергались травлению в 12%-м водном растворе KOH + изопропиловый спирт (2:3) при комнатной температуре. Из-за анизотропии скорости травления круглые в сечении поры становились квадратными (рис. 2, *a, b*). Пористость образцов определяли гравиметрически. На лицевую сторону с заправками проводилось вакуумное напыление меди с подслоем хрома. Толщина слоя металлизации составляла 2.5–5 мкм (рис. 2, *c*). Полученная мембрана напавалась на медное основание диаметром 6 мм и помещалась в электрохимическую ячейку. Для анализа структурных изменений электродов после литрования/делитирования были отобраны образцы с разными периодом и пористостью. Их геометрические параметры приведены в таблице.

Измерения проводили в герметичных трехэлектродных тefлоновых ячейках. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития, накатанного на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги. Все электроды разделялись сепаратором, пропитанным электролитом. В качестве сепаратора использована пористая полипропиленовая пленка толщиной 25 мкм. Электролитом слу-

жил 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру, не превышало 0.003%. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризованной установки для циклирования. Электроды тестировались в гальваностатическом режиме



**Рис. 2.** Обработка макропористых мембран в водном растворе KOH с добавлением изопропилового спирта (IPA): *a* — схема, иллюстрирующая трансформацию поперечного сечения поры; *b* — SEM-изображение обратной стороны образца после травления; *c* — тот же образец с лицевой стороны после нанесения слоя меди.

Параметры макропористых образцов

№ исходного образца	Период $a$ , мкм	Толщина мембраны, мкм	Пористость, %	Форма пор	Размер пор, мкм	Толщина* стенки $d_{Si}$ , мкм	№ образца после циклирования	Число циклов	Толщина слоя SEI, мкм
2	8	200	46	Круг	5.7	2.3	2a 2b	11 96	0.5
6G	8	100	20	»	3.8	4.2	6Ga 6Gb	8 22	1.4
3	4	190	70	Квадрат	3.1	0.9	3a 3b	10 25	1.2

*Примечание.* В номере образца символы а и б означают, что циклирование проводилось при плотности тока  $j = 0.35$  и  $1.05$  мА/см<sup>2</sup> соответственно; \* толщина стенки вдоль направления Г–К, рассчитанная из пористости.

в диапазоне потенциалов 0.01–2 В. По два образца с идентичными параметрами испытывались при двух разных плотностях тока  $j = 0.35$  и  $1.05$  мА/см<sup>2</sup>, что отражено введением в обозначения получаемых образцов символов а и б соответственно. После циклирования образцы отмывались от электролита сухим диметоксизаном ( $\leq 0.005\%$  H<sub>2</sub>O). Исследования структуры и состава образцов проводились с использованием сканирующих электронных микроскопов JSM 7001F, JEOL и Carl Zeiss Merlin, оснащенного системой элементного EDX-микроанализа на основе безазотного энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350 X-MAX80, Oxford Instruments.

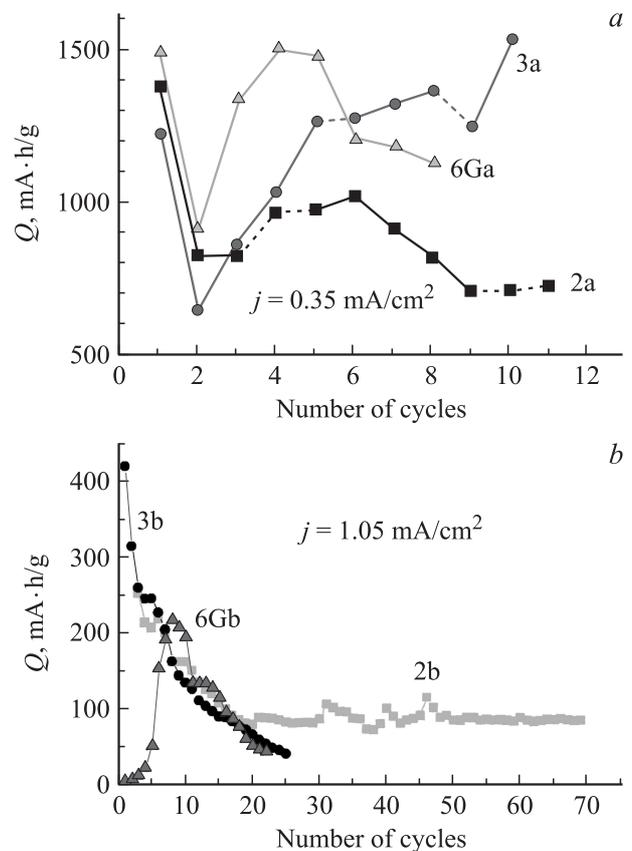
### 3. Результаты и обсуждение

Гальваностатические зарядные (катодные) и разрядные (анодные) кривые имели вид, типичный для кремниевых электродов. На катодных ветвях отмечались почти горизонтальные (или с небольшим наклоном) площадки при потенциалах около 0.5 и 0.3 В, что характерно для кристаллического кремния [7]. На анодных ветвях такие площадки не отмечались. Результаты испытаний изготовленных анодов приведены на рис. 3. Видно, что они обладают довольно высокой удельной разрядной емкостью в диапазоне  $Q = 600–1500$  мА·ч/г при малых токах зарядки/разрядки. Уменьшение разрядной емкости начиная со второго цикла сменяется возрастанием, которое может быть связано с увеличением площади, доступной для внедрения лития. При дальнейшем циклировании емкость падает. Анализ нормированных разрядных кривых, проведенный в работе [8], показал, что снижение разрядной емкости на начальном этапе циклирования связано с увеличением сопротивления.

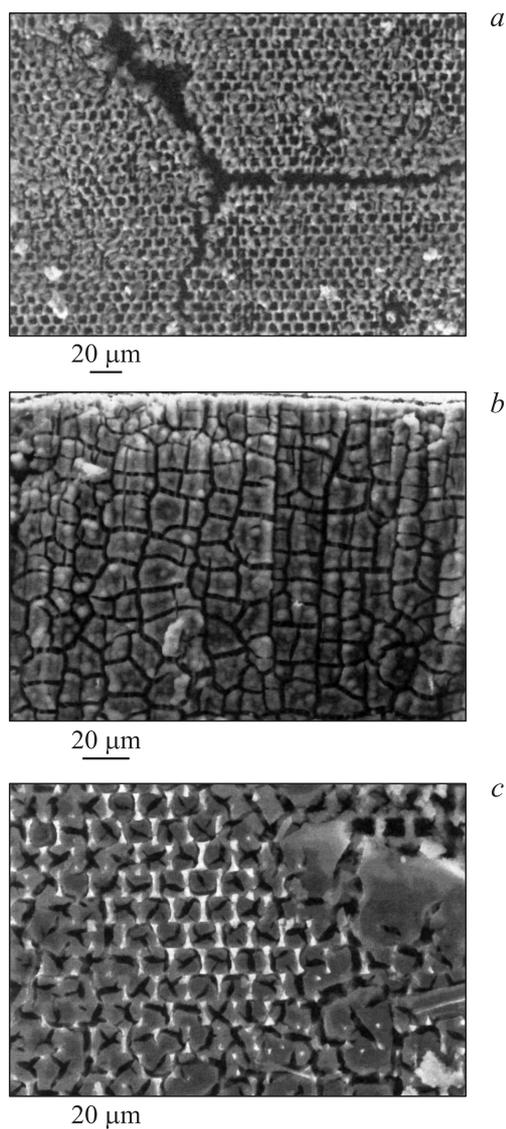
Циклирование при  $j = 1.05$  мА/см<sup>2</sup> приводит к существенному ( $\sim 3$  раза) снижению  $Q$  на первых 10 циклах по сравнению с циклированием при плотности тока  $j = 0.35$  мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, а, б). Это можно объяснить более интенсивным внедрением лития в структуру кремния и ускоренным его разрушением по сравнению с бо-

лее мягкими условиями литирования при использовании меньших плотностей тока.

Все исследованные после циклирования образцы сохранили регулярную структуру макропор, но в них появились макротрещины (рис. 4, а), которые привели к образованию отдельных фрагментов размером 100–200 мкм. На верхней поверхности электрода, в порах и на боковой поверхности образовавшихся фрагментов появился довольно толстый растрескавшийся слой (рис. 4, б). В некоторых образцах этот слой (назовем его



**Рис. 3.** Изменение разрядной емкости образцов 2, 3 и 6G (в анодном полуцикле) с плотностью тока зарядки-разрядки  $j = 0.35$  (а) и  $1.05$  мА/см<sup>2</sup> (б).

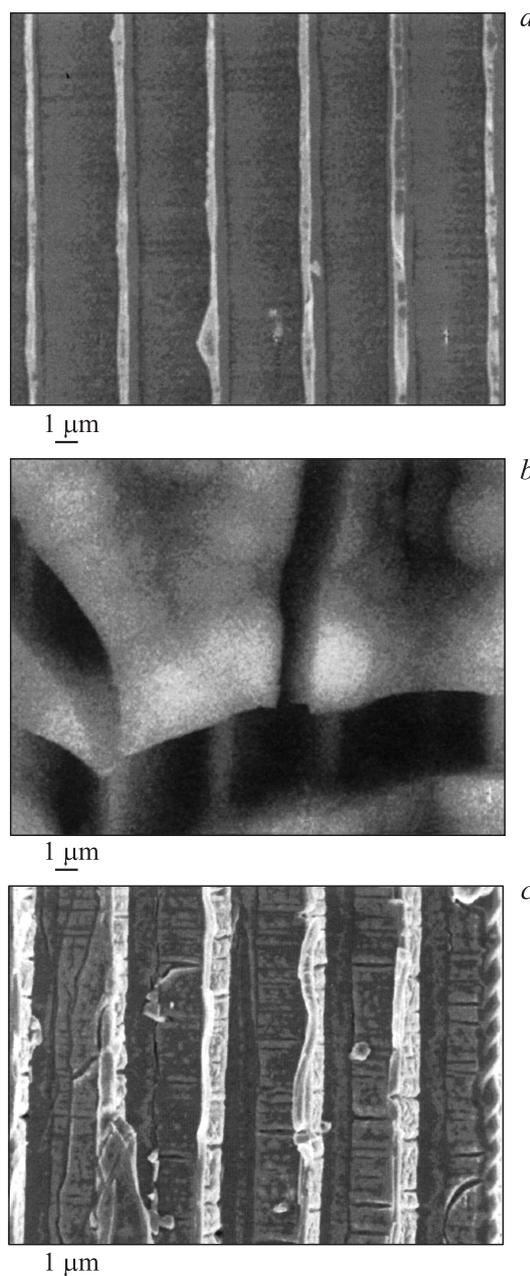


**Рис. 4.** SEM-изображение образцов после циклирования: *a* — образец 2b, вид сверху; *b* — боковая поверхность образца 3b; *c* — образец 6Gb, вид сверху.

„шуба“) практически закрывал входы в поры (рис. 4, *c*). Поперечное сечение исходного образца 3b в средней по глубине части пористой мембраны представлено на рис. 5, *a*. На рис. 5, *b* показана боковая поверхность фрагмента после циклирования, на которой видна „шуба“ толщиной  $\sim 1.2$  мкм и кремниевые стенки электрода. „Шубу“ удаляли с помощью водного раствора соляной кислоты, после чего обнажались Si-стенки пористой структуры (рис. 5, *c*). На их поверхности хорошо видны трещины.

Исследование состава „шубы“ методом рентгеноспектрального микроанализа свидетельствует о присутствии следующих элементов: Si — 28%, O — 37%, C — 18%, Cl — 4% (указаны массовые доли). Литий ввиду легкости атома данной методикой не определяется. Элементный анализ кремниевой стенки, видимой через

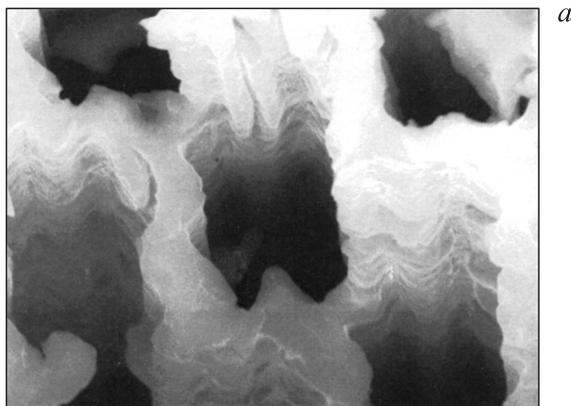
трещину в „шубе“, указывает на относительно высокое содержание кремния (Si — 83%, O — 17%), при этом углерода не наблюдается. Присутствие углерода в „шубе“ говорит о том, что она является продуктом восстановления электролита и представляет собой слой SEI (solid electrolyte interphase, см. далее), образующийся на поверхности анодов [9]. Образование толстых слоев SEI на кремниевых нанопроволоках наблюдалось также в работе [5], авторы которой считают, что толстый слой SEI играет стабилизирующую роль и усиливает механическую прочность нанопроволок.



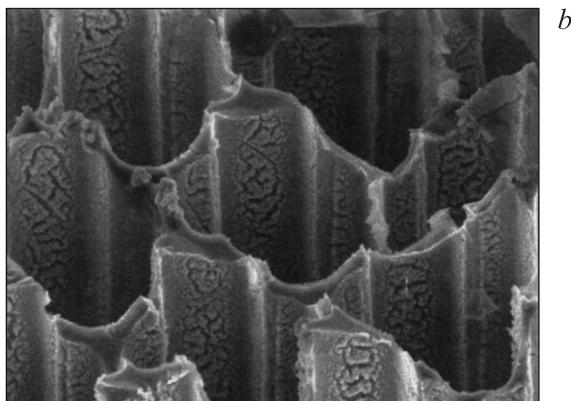
**Рис. 5.** SEM-изображение боковой поверхности образца 3b: *a* — до циклирования, *b* — после 25 циклов зарядки/разрядки при  $j = 1.05$  мА/см<sup>2</sup>, *c* — после циклирования и обработки в растворе соляной кислоты.

В образце 2b исследовались устья пор после 96 циклов литирования/делитирования, на которых выросла „шуба“, однако не перекрывающая поры благодаря их большому размеру (рис. 6, *a*). Видно, что стенки структуры деформируются и приобретают волнистый характер, что согласуется с SEM-изображениями работы [5]. После химического удаления SEI на поверхности кремниевых стенок виден растрескавшийся слой толщиной  $\sim 100$  нм, который напоминает эрозию поверхности кремния (рис. 6, *b*), что наблюдается и в других исследованных образцах. Этот слой неравномерен по глубине пор (200 мкм). Он хорошо виден в верхней части пористого кремния, менее заметен в средней части структуры на глубине  $\sim 100$  мкм и совсем не наблюдается в нижней части пор, из чего можно заключить, что реакция внедрения лития более интенсивно протекает в части электрода, непосредственно примыкающей к электролиту.

Наиболее толстые стенки в исходном состоянии имел образец 6Ga ( $d_{Si} = 4.2$  мкм). После испытаний они разрушились сильнее, чем исходно более тонкие стенки образца 2b (см. рис. 6 и 7). Это произошло несмотря на то, что образец 2b испытывался в более жестких

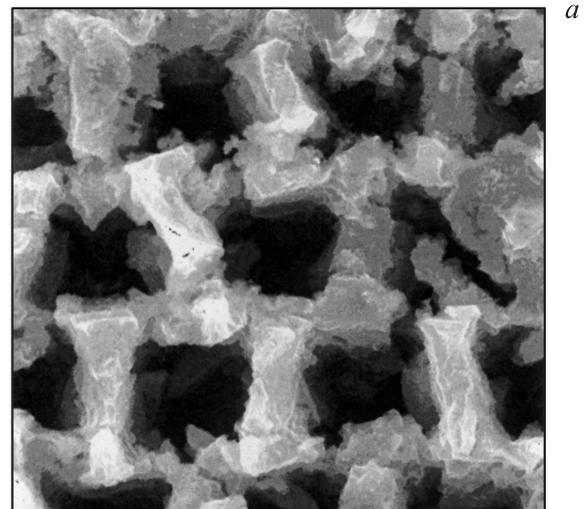


1 μm

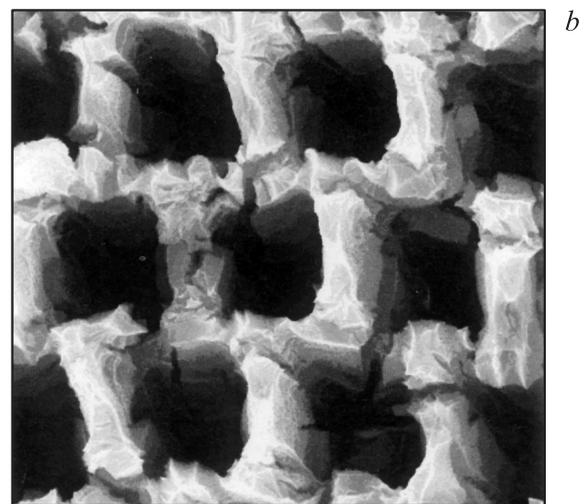


1 μm

**Рис. 6.** SEM-изображение образца 2b, вид сверху: *a* — после проведения 96 циклов зарядки/разрядки при  $j = 1.05$  мА/см<sup>2</sup>; *b* — после удаления SEI с помощью раствора соляной кислоты.



10 μm



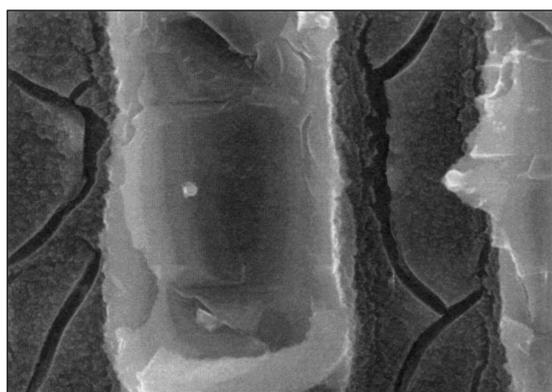
10 μm

**Рис. 7.** SEM-изображение образца 6Ga после циклирования, вид сверху: *a* — после извлечения из ячейки и промывки от электролита; *b* — после удаления SEI.

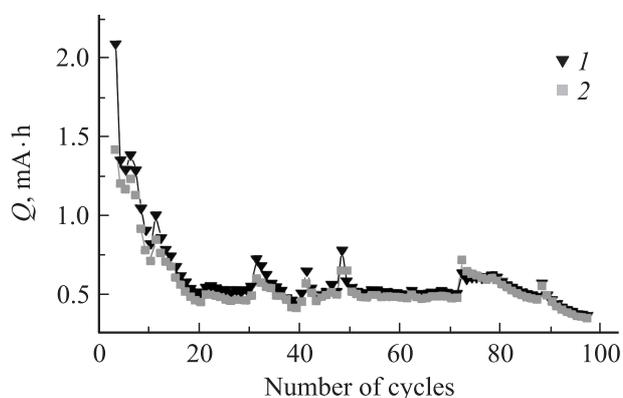
условиях, чем 6Ga (96 и 8 циклов при токах 1.05 и 0.35 мА/см<sup>2</sup> соответственно).

На рис. 8 представлено изображение поперечного сечения кремниевой стенки образца 6Gb, из которого определена ее толщина:  $d_{Si} = 4.6$  мкм. Таким образом, в результате испытаний исходная толщина  $d_{Si} = 4.2$  мкм возросла на 0.4 мкм (увеличение  $\sim 10\%$ ). Аналогичная картина наблюдается для образцов и с более тонкими стенками. Так, для образца 3b она увеличилась на  $\sim 16\%$ . Это можно объяснить тем, что в результате циклирования величина  $d_{Si}$  возрастает из-за снижения плотности кремния при его аморфизации и наблюдавшегося некоторыми авторами необратимого внедрения лития [10].

Для анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, в том числе и для кремния, характерно, что коли-



**Рис. 8.** SEM-изображение поперечного сечения Si-стенки образца 6Gb после 22 циклов зарядки/разрядки при  $j = 1.05 \text{ мА/см}^2$  и после удаления SEI.



**Рис. 9.** Изменение катодной (1) и анодной (2) емкостей при циклировании образца 2b. Плотность тока  $j = 1.05 \text{ мА/см}^2$ .

чество электричества в катодном полуцикле превышает количество электричества в анодном полуцикле [11]. Это связано с тем, что при катодной нагрузке наряду с внедрением лития происходит восстановление электролита на поверхности электрода. Последнее сопровождается образованием пассивной пленки (SEI), которая имеет сложный состав и в общем виде представляет собой смесь органических и неорганических солей лития, а также полимерную составляющую. Восстановление электролита состава  $1 \text{ М LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат–диметоксиэтан в первую очередь будет сопровождаться восстановлением пропиленкарбоната.

Восстановление пропиленкарбоната может протекать по одно- и (или) двухэлектронному механизмам. При одноэлектронном восстановлении пропиленкарбоната на  $1F$  электричества ( $F$  — число Фарадея,  $F = 26.8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$ ) образуется 1 моль  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCO}_2\text{Li})\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$  и 1 моль  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ . Плотность алкилкарбонатной соли составляет  $\sim 1.1 \text{ г/см}^3$ , молекулярная масса  $177 \text{ г/моль}$ . Таким

образом, при одноэлектронном восстановлении пропиленкарбоната на  $1F$  электричества будет образовываться  $\sim 170 \text{ см}^3$  пассивной пленки. При двухэлектронном механизме восстановления пропиленкарбоната на  $1F$  электричества будет образовываться 0.5 моль  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и 0.5 моль пропилена, что с учетом плотности и молекулярной массы карбоната лития соответствует  $17.5 \text{ см}^3$  пассивной пленки. Толщина пассивной пленки может быть рассчитана по формулам

$$\delta = Q_{\text{irr}}(V_{f-1}/F)S$$

или

$$\delta = Q_{\text{irr}}(V_{f-2}/F)S,$$

где  $Q_{\text{irr}}$  — необратимая емкость [ $\text{А} \cdot \text{ч/г}$ ],  $V_{f-1}$  — объем пассивной пленки при одноэлектронном механизме восстановления пропиленкарбоната [ $\text{см}^3$ ],  $V_{f-2}$  — объем пассивной пленки при двухэлектронном механизме восстановления пропиленкарбоната [ $\text{см}^3$ ],  $S$  — удельная площадь поверхности материала [ $\text{см}^2/\text{г}$ ].

Суммарная необратимая емкость образца 2b за 96 циклов составила  $3.9 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ , или  $0.546 \text{ А} \cdot \text{ч/г}$  (рис. 9). Удельная площадь поверхности образца пористого кремния составляет  $\sim 2630 \text{ см}^2/\text{г}$ . Результаты расчета толщины SEI для одноэлектронного и двухэлектронного механизмов составляют 13.1 и 1.3 мкм соответственно. Это означает, что восстановление пропиленкарбоната на кремнии идет по смешанному механизму. Скорее всего, процесс восстановления начинается по одноэлектронному механизму, при котором образуется органическая литиевая соль, пассивирующая поверхность, затем процесс продолжается при более низких потенциалах по двухэлектронному механизму.

#### 4. Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что аноды из макропористого кремния характеризуются высоким значением начальной разрядной емкости, которая, однако, уменьшается в процессе циклического внедрения/экстракции лития. Циклирование при  $j = 1.05 \text{ мА/см}^2$  приводит к существенному ( $\sim 3$  раза) снижению емкости на первых циклах по сравнению с условиями циклирования при плотности тока  $j = 0.35 \text{ мА/см}^2$ .

Анализ морфологии электродов *ex situ* показывает, что в целом пористая структура после циклирования сохраняется, а толщина кремниевых стенок несколько увеличивается. Степень разрушения кремниевых стенок зависит от их исходной толщины: более тонкие стенки менее подвержены механическому разрушению. Обнаружено, что все кремниевые поверхности структуры покрыты толстым слоем растрескавшегося SEI, что характеризует его низкую механическую прочность. Разрушение SEI в процессе увеличения объема кремниевых стенок приводит к тому, что в следующем цикле на

обнажившейся поверхности кремния нарастает новый слой продуктов восстановления электролита. Это приводит к необратимым потерям электричества при каждой ступени заряда. Полученные результаты согласуются с данными о толстых и нестабильных слоях SEI, которые характерны для кремниевых анодов [12–14]. Толщина SEI на кремнии много больше, чем пленка, обычно формирующаяся на углеродных электродах. Оценки показывают, что процесс восстановления электролита в основном идет по двухэлектронному механизму, в результате чего в основном образуются неорганические соли лития.

Работа выполнена в рамках грантов: РФФИ № 12-03-0031, стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам (конкурс СП-2012) и ведущих научных школ НШ-3008.2012.2. М.А.Б. благодарит Министерство образования и науки РФ (грант № 14.В37.21.1954, ГК № 11.519.11.3020 и № 11.519.11.3026) за частичную финансовую поддержку работы.

## Список литературы

- [1] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby. *J. Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
- [2] V. Lehmann, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [3] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Weinheim, Wiley–VCH, 2002) ch. 9, p. 183.
- [4] M. Leisner, A. Cojocar, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, H. Foll. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1502 (2010).
- [5] E.K. Ossei-Wusu, A. Cojocar, H. Hartz, J. Carstensen, H. Foll. *Phys. Status Solidi A*, **208**, 1417 (2011).
- [6] H. Foll, J. Carstensen, E. Ossei-Wusu, A. Cojocar, E. Quiroga-González, G. Neumann. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A580 (2011).
- [7] Е.В. Астрова, Г.В. Федюлова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременик, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Письма ЖТФ*, **37**, 87 (2011).
- [8] Т.Л. Кулова, Е.В. Астрова, Г.В. Федюлова, А.М. Скундин. *Электрохимическая энергетика*, **12** (1), 3 (2012).
- [9] P. Balbuena, Y. Wang. *Lithium-Ion Batteries Solid–Electrolyte Interphase* (London, Imperial College Press, 2004) ch. 1, p. 2.
- [10] N. Liu, L. Hu, M.T. McDowell, A. Jackson, Y. Cui. *ACS Nano*, **5** (8), 6487 (2011).
- [11] Т.Л. Кулова. *Электрохимия*, **44**, 569 (2008).
- [12] H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T.J. Carney, Y. Yang, Y. Cui. *Nano Lett.*, **12**, 904 (2012).
- [13] M.N. Obrovac, Leif Christensen. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (5), A93 (2004).
- [14] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui. *Nat. Nanotech.*, **7**, 310 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

## The transformation of the structure of macroporous silicon anodes as a result of processes of cyclic lithiation

G.V. Li, T.L. Kulova<sup>+</sup>, V.A. Tolmachev, A.V. Chernienko, M.A. Baranov\*, S.I. Pavlov, E.V. Astrova, A.M. Skundin<sup>+</sup>

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> A.N. Frumkin Institute  
of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences,  
199071 Moscow, Russia

\* National Research University  
of Information Technologies,  
Mechanics and Optics,  
197101 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Anodes based on a regular lattice of macroporous silicon with the different periods, the size, and the shape of the cross section have been studied in this paper. Measurements of the discharge capacity and its degradation in cycling (lithium insertion and extraction) were conducted. Using a scanning electron microscope has enable to analyze the changes in the structure of the electrodes, that resulted from the processes of lithiation/delithiation of silicon, as well as to evaluate element composition of the porous material. Analysis of the morphology of the electrodes *ex situ* shows that, in general, the porous structure after cycling remains, and the thickness of the silicon walls increases. The degree of destruction of the silicon walls depends on the initial thickness: thinner walls less prone to mechanical failure. The estimates show that the electrolyte reduction proceeds mainly the main is through a two-electron mechanism, resulting primarily formed inorganic lithium salts.