

06

Моноксид 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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: darina.lozhka94@gmail.com

Поступило в Редакцию 26 марта 2021 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2021 г.

Принято к публикации 24 апреля 2021 г.

Дисперсные композитные материалы на базе монооксида кремния и углерода (SiO/C) получены в результате термообработки смеси порошков, состоящей из 40 wt.% SiO и 60 wt.% CF_{0.8}. Отжиг производился в атмосфере аргона при температурах 1000–1250°C. С помощью электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света установлено, что при $T \geq 1100^\circ\text{C}$ в твердофазном продукте появляется карбид кремния, в том числе в форме нановискеров кубической модификации. На основании данных об убыли веса реакционной смеси вычислен состав образующихся продуктов в зависимости от температуры отжига. Аноды, изготовленные из композитов, полученных при температуре выше 1100°C, демонстрируют резкое падение емкости и кулоновской эффективности. Показано, что наблюдаемые изменения обусловлены не столько образованием SiC, сколько возрастанием содержания кислорода в матрице, окружающей преципитаты кремния, которые образовались в результате диспропорционирования SiO. Установлено, что оптимальной температурой отжига, обеспечивающей наиболее высокие значения емкости электродов, кулоновской эффективности первого цикла и способности работать при высоких плотностях тока, является $T = 1050^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: монооксид кремния, карбонизация, вискеры карбида кремния, аноды для литий-ионных аккумуляторов.

DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51218.83-21

Введение

Моноксид кремния SiO перспективна как альтернатива элементарному кремнию в составе анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Присутствие в них SiO способствует длительному стабильному циклированию на больших токах при достаточно высокой емкости [1]. К недостаткам электродов на основе SiO следует отнести малую кулоновскую эффективность первого цикла и низкую электронную проводимость [2]. Для повышения кулоновской эффективности и электропроводности анодного материала используются различные варианты композитов SiO с углеродом [3,4]. Их изготавливают, смешивая порошки SiO с графитом, графеном, углеродными нанотрубками и т.п., или же в результате карбонизации SiO в процессе пиролиза органических соединений. При этом безразлично, в какой форме углерод находится в композите (размер частиц и соотношение sp^2 - и sp^3 -углеродных связей). В наших предыдущих работах для создания углеродсодержащих композитов на базе Si и SiO был предложен простой метод их карбонизации с использованием твердофазного фторуглерода CF [5-7]. При диссоциации CF, начинающейся с $T \sim 450^\circ\text{C}$, выделяются газообразные фториды углерода C_nF_m , экзотермически реагирующие с частицами Si или SiO, в результате чего поверхность каждой из таких частиц покрывается слоем восстановленного углерода, а кремний и кис-

лород переходят в газовую фазу в виде SiF₄, SiF₂ и CO [6,8]. При проведении этих процессов в инертной среде (Ar) из смесей порошков CF с Si или с SiO получают достаточно однородные электропроводящие композиты Si/C или SiO/C, обладающие пористой структурой. В случае SiO/C композитных электродов важную роль играет наличие отклонений от стехиометрического состава монооксида (SiO_x) и степень ее диспропорционирования. Диспропорционирование монооксида кремния, т.е. последовательная перегруппировка в ней атомов кислорода и кремния, приводящая, в конечном счете, к сегрегации Si и SiO₂ фазовых выделений, развивается при температурах выше 900°C [9]. Предварительное диспропорционирование SiO, как компонента анодного материала (*d*-SiO), обеспечивает снижение необратимых потерь начального цикла заряда/разряда аккумулятора [4,10]. Применительно к предлагаемому нами методу диспропорционирования SiO и ее фторуглеродная карбонизация могут совмещаться в едином технологическом процессе. Но, как оказалось, при высоких температурах отжига, помимо формирования *d*-SiO/C композита, дополнительным продуктом протекающих в системе процессов становится карбид кремния, в том числе и в форме нановискеров, преимущественно кубической модификации [8]. Нитевидные нанокристаллы SiC, как показано в [11], также способны обратимо внедрять литий и обеспечивать устойчивое циклирование аккумуляторов [12].

В настоящей работе с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и комбинационного рассеяния света (КРС) исследовано влияние температуры отжига смеси монооксида кремния и фторуглерода на состав образующихся композитов и на электрохимические характеристики изготовленных из них анодов.

1. Эксперимент

Исходным материалом служили коммерческий продукт монооксида кремния марки ОСЧ (особо чистый) и фторид углерода состава $CF_{0.8}$ (галополимер). Порошки SiO и $CF_{0.8}$, взятые в соотношении 40 wt.% SiO +60 wt.% $CF_{0.8}$, перемешивались и протирались в агатовой ступке. Из полученной смеси при давлении 180 МПа всухую (без связующих) прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной $\sim 400 \mu m$, которые отжигались затем в квазизамкнутом объеме графитовых кассет. Кассеты помещались в муфельную печь с кварцевой трубой, продуваемой аргоном высокой чистоты 99.998% (ТУ 6-21-12-94) и нагретой до $400^\circ C$. Далее осуществлялось медленное повышение температуры со скоростью $3.3^\circ C/min$ до температуры $800-1250^\circ C$, выдержка в течение 1 h и охлаждение в течение 30 min на краю трубы в потоке Ar. Таким образом, карбонизация и диспропорционирование монооксида кремния могли совмещаться в едином процессе отжига. Таблетки взвешивались до и после отжига, до отжига их масса составляла $\sim 60 mg$, после $-21 - 28 mg$. Данные об образцах приведены в табл. 1.

Структура полученных композитов исследовалась методом SEM с помощью растрового электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL, Япония).

Таблица 1. Номера образцов и температура их отжига

№ образца	$T, ^\circ C$
2a	1250
2b	1200
2c	1150
2d	1100
2e	1050
2f	1000

Измерения спектров КРС проводилось при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 (пр-во Франция), оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX41 (пр-во Япония). Для возбуждения спектров КРС использовался твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG (Torus, Великобритания) с $\lambda_{ex} = 532 nm$. Лазерный луч фокусировался на поверхности образца с помощью объектива $100 \cdot (NA = 0.9)$ в пятно диаметром $\sim 0.9-1 \mu m$.

Электрохимические испытания проводились в двух-электродных дисковых ячейках CR2032 с литиевым противоелектродом и электролитом марки TC-E918 (Tinci, КНР), $LiPF_6$ в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат). Влажесодержание электролита было определено с помощью кулонометрического титратора Mettler Toledo C20 и составляло 22 ppm. Гальваностатические измерения выполнялись на стенде СТ3008W-5V10mA (Neware, КНР). Напряжение на электроде ограничивалось 10 mV при заряде (внедрении лития) и 2 V при разряде (экстракции лития).

2. Результаты эксперимента и обсуждение

2.1. Вискеры SiC

Внешний вид таблеток после термообработки при разной температуре дставлен на рис. 1. Хорошо видно, что при $T \geq 1150^\circ C$ на поверхности образцов появляется голубой налет, который, как было показано в [8], образован вискерами β -SiC, кристаллизующимися из газовой фазы.

SEM-изображения образовавшихся нитевидных кристаллов SiC показаны на рис. 2. Видно, что с повышением температуры отжига вискеры SiC увеличиваются в диаметре и длине, тогда как сферические частицы, располагающиеся обычно на их концах (рис. 2, d), уменьшаются в размере. Присутствие таких частиц указывает на то, что кристаллизация наблюдаемых вискеров происходила с участием промежуточной жидкой фазы (по-видимому, силикатного расплава) по механизму пар-жидкость-твердое тело. По сравнению с внешней поверхностью таблеток в объеме твердофазного про-

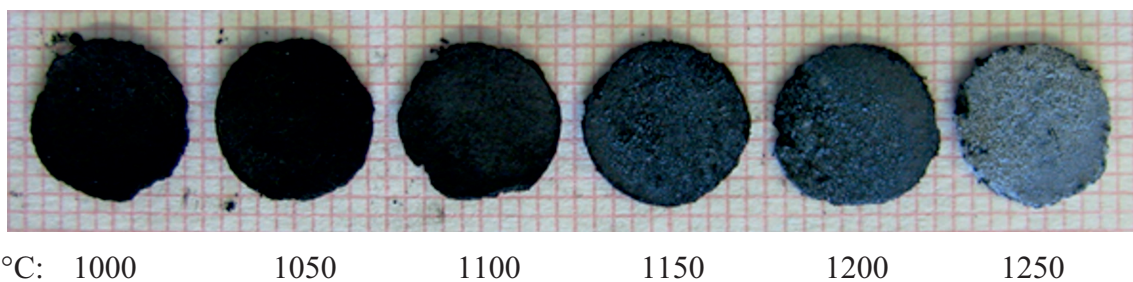


Рис. 1. Внешний вид таблеток d -SiO/C с исходным составом 40 wt. SiO и 60 wt.% $CF_{0.8}$, отожженных при разной температуре.

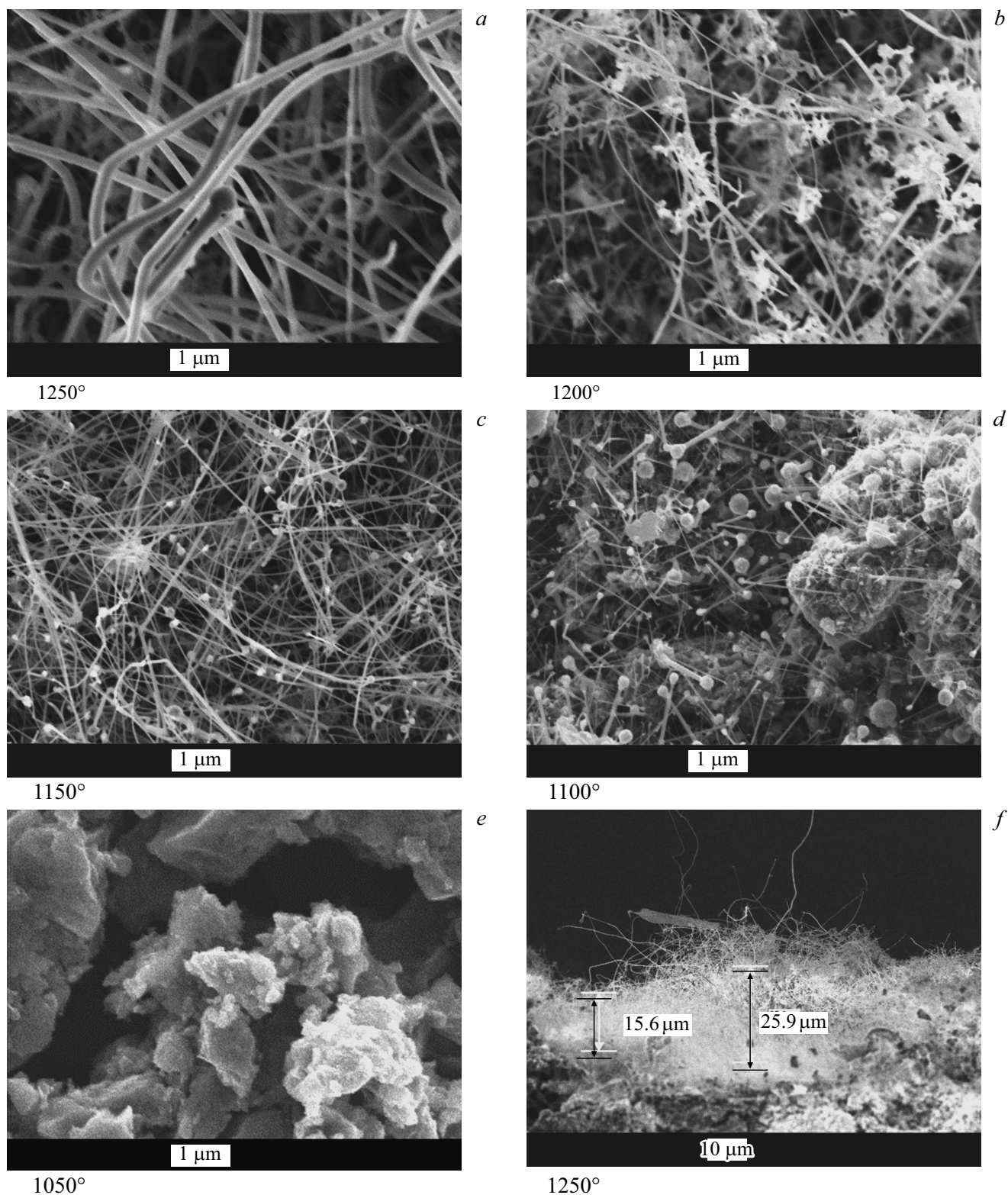


Рис. 2. SEM-изображения поверхностей образцов после отжига при температурах: *a* — 1250, *b* — 1200, *c* — 1150, *d* — 1100, *e* — 1050°C, *f* — поперечное сечение образца 2*a*.

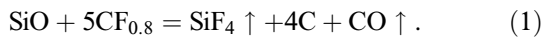
дукта вискеры SiC обнаруживаются редко, обычно в виде небольших скоплений внутри пор (не показаны). При наиболее высокой температуре (1250°C) толщина непрерывного слоя, состоящего из вискеров SiC, на

поверхности образцов составила 15–30 μm (рис. 2, *f*). С понижением температуры отжига области формирования SiC вискеров локализируются в отдельные неравномерно распределенные островки.

2.2. Количество образовавшегося карбида кремния

На графике рис. 3 показано, как изменяется относительная потеря массы $\Delta m/m$ таблеток по мере увеличения температуры отжига.

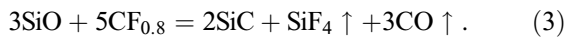
Проанализируем фактическое изменение массы исходной смеси, происходящее за счет удаления газообразных продуктов реакции, и определим общее количество SiC, образующегося при заданной температуре отжига (в любых формах). Химическое взаимодействие в смеси монооксида кремния SiO и твердофазного фторуглерода CF_{0.8} начинается при $T \sim 450^\circ\text{C}$ [8]. Если температура не превышает 1000°C , то суммарная реакция для совокупности происходящих в такой закрытой системе процессов может быть записана как



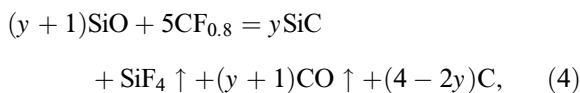
Тогда, чтобы SiO оставалась в конечном продукте, ее весовая доля в исходной смеси должна превышать 24.5%. Обозначив через r исходное содержание CF_{0.8} в весовых процентах и учитывая молекулярные массы компонентов реакции (1), их весовой баланс может быть представлен как:

$$(100 - r)\text{SiO} + r\text{CF}_{0.8} = 0.765r\text{SiF}_4 \uparrow + 0.206r\text{CO} \uparrow + 0.353r\text{C} + [100 - 1.324r]\text{SiO}. \quad (2)$$

При более высоких температурах образование карбида кремния изменяет материальный баланс (2). В предельном высокотемпературном случае полной карбидизации остающегося в твердой фазе кремния:



В соответствии с реакцией (3) содержание SiO в исходной смеси может составлять до 49.25%. В общем же случае, когда часть SiO расходуется в реакциях со фторидами углерода по схеме (1), а другая часть — по схеме (3) с образованием SiC, полную реакцию можно представить как



где $y < 2$.

Тогда для произвольного содержания фторуглерода в исходной смеси r в wt.%, весовой баланс для компонентов реакции запишется как:

$$(100 - r)\text{SiO} + r\text{CF}_{0.8} = 0.294yr\text{SiC} + 0.765r\text{SiF}_4 \uparrow + 0.206(y + 1)r\text{CO} \uparrow + 0.176(2 - y)r\text{C} + [100 - r(0.324y + 1.324)]\text{SiO}. \quad (5)$$

Из (5) находим, что

$$\Delta m/m = r(0.971 + 0.206y), \quad (6)$$

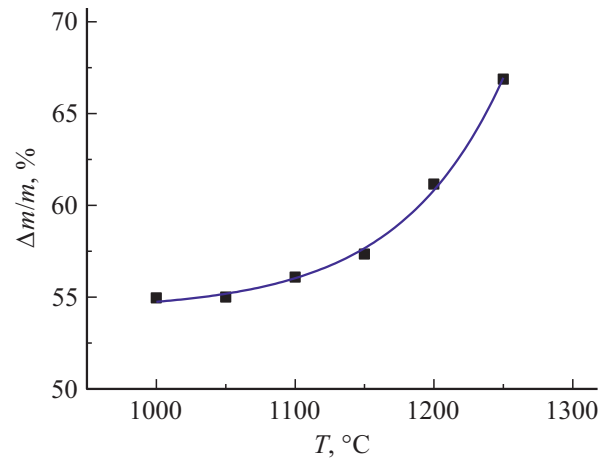


Рис. 3. Зависимость относительной потери массы таблеток от температуры отжига.

где Δm — сумма весов летучих компонентов SiF₄ и CO. При этом, чтобы SiO оставалась в конечном продукте рассматриваемых превращений, квадратная скобка в (5) должна быть больше нуля. Следовательно, безотносительно температуры, при которой проходит реакция, SiO-содержащий композит может быть получен, если

$$y < 308.64/r - 4.086. \quad (7)$$

В нашем случае, когда в исходной смеси $r = 60\%$, получаем, что $y < 1.058$.

Для достаточно низких температур, когда заведомо $y = 0$, $\Delta m/m = 0.971r$, т.е. расчетное $\Delta m/m$ должно равняться 58.26%. Сравнивая это ожидаемое изменение массы с экспериментально полученным при 1000°C значением $\Delta m/m = 54.96\%$, видим, что расчетная величина больше, чем найденная в эксперименте, в 1.06 раза. Причиной такого расхождения могут быть как неконтролируемый выход из камеры непрореагировавших газообразных фторидов углерода, так и отклонение от использованных для записи реакций стехиометрических коэффициентов в формулах исходных реагентов — монооксида кремния и фторуглерода. Для лучшего согласования с расчетом соответствующая поправка может быть внесена в экспериментальные данные, как нормирующий коэффициент, т.е.

$$\Delta m/m(\text{corr}) \approx 1.06\Delta m/m. \quad (8)$$

Тогда из (6) с учетом (8) получаем выражение для расчета y :

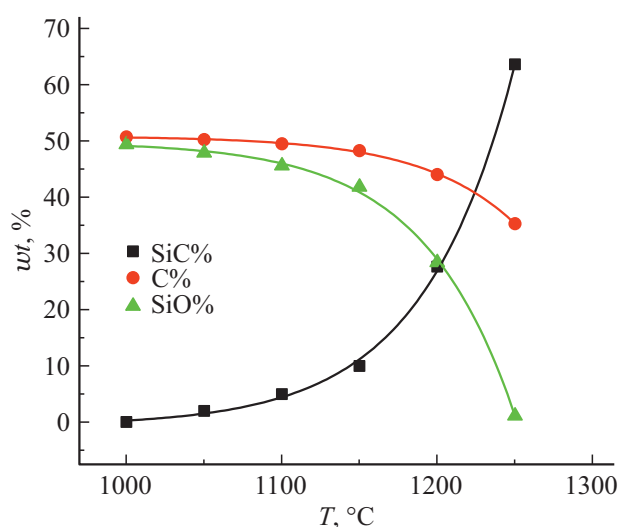
$$y \approx 0.086\Delta m/m - 4.71. \quad (9)$$

В табл. 2 приведены полученные значения y и вычисленный с их помощью состав твердой фазы образовавшегося композита.

Из табл. 2 видно, что в нашем случае даже при наиболее высокой температуре эксперимента карбида кремния образуется примерно в 2 раза меньше, чем в

Таблица 2. Экспериментальные значения относительной потери массы смеси 40%SiO+60%CF_{0.8} в зависимости от температуры отжига, найденные из них величины выхода SiC (y) и соответствующий состав твердофазного продукта реакции

№ образца	T, °C	Эксперимент Δm/m, %	После Δm/m (corr), % корректировки	y	SiC, mol.%	C, mol.%	SiO, mol.%	SiC, wt.% wt.%	C, wt.%	SiO' wt.%
2a	1250	66.87	70.9	1.04	35.0	64.5	0.6	63.6	35.3	1.1
2b	1200	61.15	64.8	0.55	13.9	73.2	12.9	27.6	44.0	28.4
2c	1150	57.34	60.8	0.22	4.8	77.0	18.2	10.0	48.3	41.8
2d	1100	56.09	59.5	0.11	2.4	78.0	19.6	5.0	49.5	45.6
2e	1050	55.30	58.6	0.05	0.9	78.6	20.4	2.0	50.2	47.8
2f	1000	54.96	58.3	0	0	79.0	21.0	0	50.7	49.3

**Рис. 4.** Изменение количества карбида кремния, углерода и монооксида кремния в твердофазном продукте реакции (4) в зависимости от температуры отжига. Состав исходной смеси 40 wt.% SiO+60 wt.% CF_{0.8}.

соответствии с реакцией (3), и при этом SiO все еще остается в конечном продукте. На рис. 4 показано, как изменяется с температурой процентное соотношение между веществами, остающимися в твердой фазе. Видно, что с увеличением температуры отжига, начиная с 1100°C, количество образующегося SiC резко возрастает, а содержание SiO резко падает. При этом количество выделившегося углерода уменьшается менее заметно. В области $T < 1050^\circ\text{C}$, когда выход SiC пренебрежимо мал, исходная смесь 40% SiO+60% CF_{0.8} преобразуется в SiO/C-композит с практически одинаковой весовой долей компонентов.

2.3. КРС

Спектры КРС регистрировались в разных точках на поверхности таблетки. Разложение пиков на составляющие осуществлялось с помощью программы Fityk [13]. Форма пиков аппроксимировалась функцией Лоренца.

На рис. 5 представлены спектры КРС, полученные для образцов 2a и 2f, отожженных при 1250 и 1000°C соответственно. В спектре образца 2a (рис. 5, a) наблюдается три области: 500–1000 см⁻¹ (фонный спектр SiC), 1000–2000 см⁻¹ (спектр первого порядка углерода, C(1)) и 2300–3500 см⁻¹ (спектр второго порядка углерода, C(2)). В то же время в спектре КРС образца 2f (рис. 5, b) отсутствует область, связанная с фонным спектром SiC (аналогичные спектры были получены на образцах 2c, 2d и 2e, не показаны). Таким образом, данные спектроскопии КРС подтверждают результаты расчета о том, что при $T < 1150^\circ\text{C}$ карбид кремния образуется в незначительных количествах. Об этом же свидетельствует и исчезновение вискероов (рис. 1 и 2).

На рис. 6 представлено разложение спектров КРС образца 2a. Из этих спектров видно, что на поверхности образца присутствует карбид кремния (пики TO 792 см⁻¹ и LO 932 см⁻¹). Ширина пика TO на половине высоты FWHM = 25.86 см⁻¹, что согласуется с данными для вискероов SiC (22–31 см⁻¹) [14]. Для объемного SiC характерны только 2 полосы TO и LO. В наших образцах на спектрах карбида кремния появляется третий пик 884 см⁻¹, который можно связать с наличием вискероов. В работах по исследованию вискероов β-SiC утверждается, что размерный эффект не влияет на спектр КРС, а влияют только структурные дефекты [12,15,16]. Так, в работе [15] в спектре КРС вискера SiC толщиной 40 nm наблюдался пик 842 см⁻¹, а в работах [12,16] — пик 864 см⁻¹, который связывают с интерфейсной модой в нитевидных кристаллах SiC с множественными дефектами упаковки. Эти значения близки к наблюдавшимся нами в спектрах КРС образцов, отожженных при температурах 1200 и 1250°C (858–884 см⁻¹).

В спектрах КРС образцов, отожженных в диапазоне 1000–1250°C, наблюдаются полосы, которые идентифицируются как пики первого (D, G, D₂, D₃) и второго порядка (2D, D + D₂) углерода [17,18]. При разложении спектров для образцов, отожженных при $T \leq 1200^\circ\text{C}$, появляются еще один широкий пик первого порядка D₄ и один пик второго порядка 2D₂ (рис. 7).

Происхождение пиков КРС в графитоподобных пленках, полученных магнетронным распылением, подробно

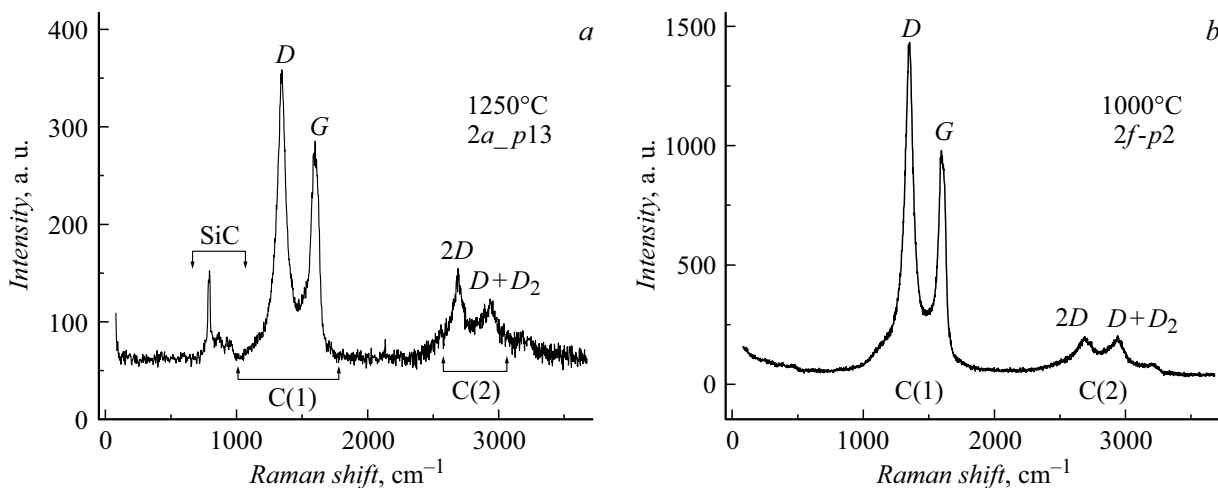


Рис. 5. Спектры КРС образцов, отожженных при 1250 (а) и 1000°С (b).

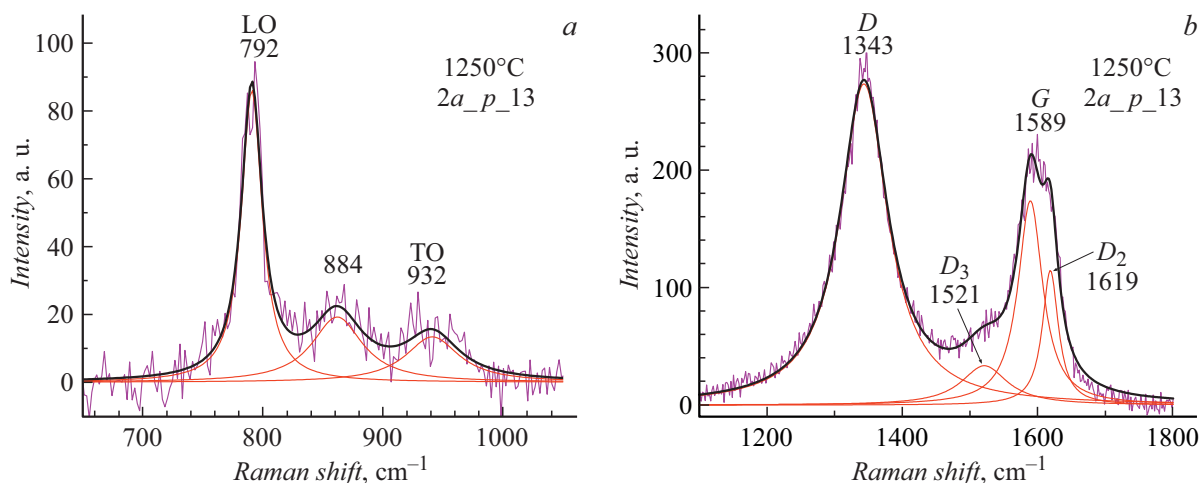


Рис. 6. Разложение на составляющие пики спектра КРС для образца 2а, отожженного при 1250°С, в области: а — SiC, б — углерода (первый порядок КРС).

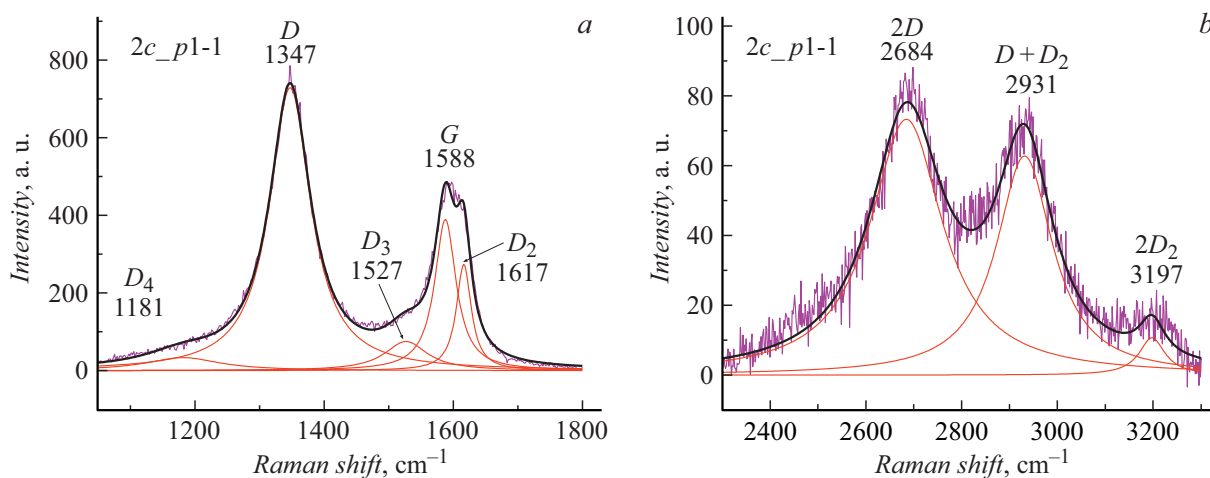


Рис. 7. Разложение на составляющие спектра КРС углерода в области первого (а) и второго (b) порядка для образца 2с, отожженного при 1150°С.

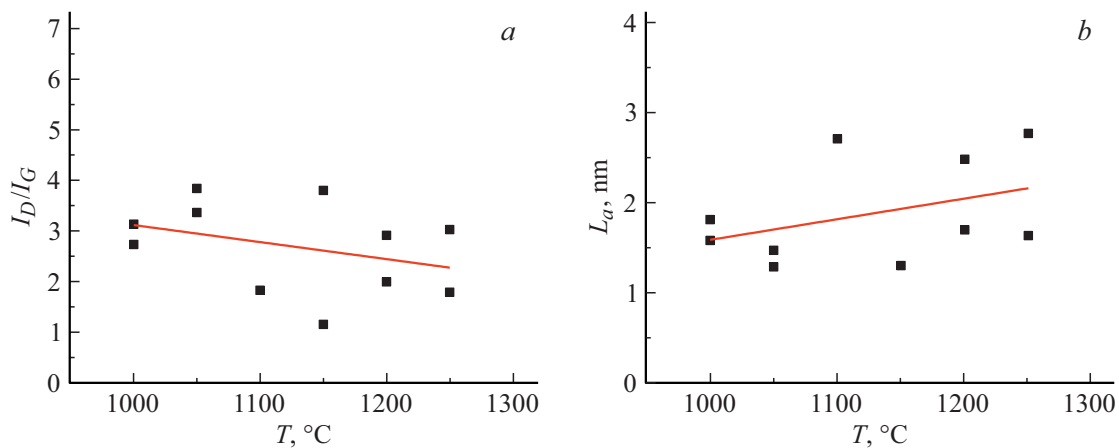


Рис. 8. Отношение интегральных интенсивностей пиков D и G (a) и соответствующих им латеральных размеров графитовых кластеров (b) в зависимости от температуры отжига.

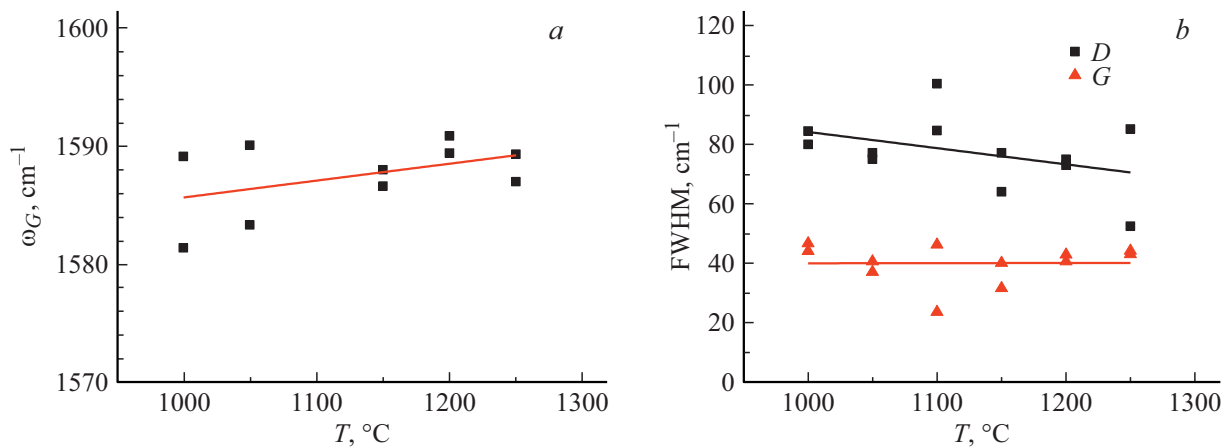


Рис. 9. Зависимость от температуры отжига: a — спектрального положения пика G , b — FWHM пиков D и G .

рассмотрено в работе [19]. G -пик обусловлен валентными колебаниями связей sp^2 -гибридизованных атомов углерода в плоскости графенового слоя, а D -пик — симметричными колебаниями образующих такой слой ароматических колец, как целого (дышащая мода). Для совершенных кристаллов графита D -мода оказывается запрещенной, но начинает проявляться при их разупорядочении, когда латеральные размеры совершенных участков графеновых слоев становятся ограниченными [20]. На рис. 8, a показана зависимость отношения интегральных интенсивностей полос D и G от температуры отжига I_D/I_G . Следует заметить, что измерения, которые, как правило, проводились для каждого из образцов в двух точках, обнаруживают довольно большой разброс данных. Тем не менее они указывают на тенденцию к снижению отношения I_D/I_G с ростом температуры отжига (от ~ 3.1 до ~ 2.3). Можно ожидать, что повышение этой температуры ведет к прогрессирующему слиянию в более крупные кластеры графита отдельных, малых по размеру, группировок ароматических колец углерода, сформировавшихся непосредственно в ходе

реакции SiO с фторуглеродами. Действительно, в полученных спектрах положение пика G находится в диапазоне, характерном для нанокристаллического графита, при энергиях, существенно больших, чем для аморфного углерода (1520 cm^{-1}) [17] и даже немного сдвигается в сторону высоких частот по мере роста температуры отжига (рис. 9, a). Поэтому для определения латеральных размеров образовавшихся кластеров, L_a , мы использовали формулу Tuinstra–Koenig (TK) [21], справедливую для нанокристаллического графита $L_a = C(I_D/I_G)^{-1}$.

В работе [22] коэффициент C определен с учетом длины волны возбуждающего лазера $C = C_0 + \lambda_0 C_1$, где $C_0 = -126\text{ \AA}$, $C_1 = 0.033\text{ \AA}$, λ_0 — длина волны возбуждающего лазера. В нашем случае $\lambda_0 = 5320\text{ \AA}$, что дает $C = 49.56\text{ \AA}$. Результаты расчета приведены на рис. 8, b . Видно, что L_a проявляет тенденцию к возрастанию от ~ 1.56 до $\sim 2.17\text{ nm}$.

Как видно из рис. 9, b , FWHM пика G , в отличие от пика D , практически не изменяется с температурой и составляет $\sim 40\text{ cm}^{-1}$. Так как D -мода связана с рассеянием, в котором участвуют дефекты кристаллической

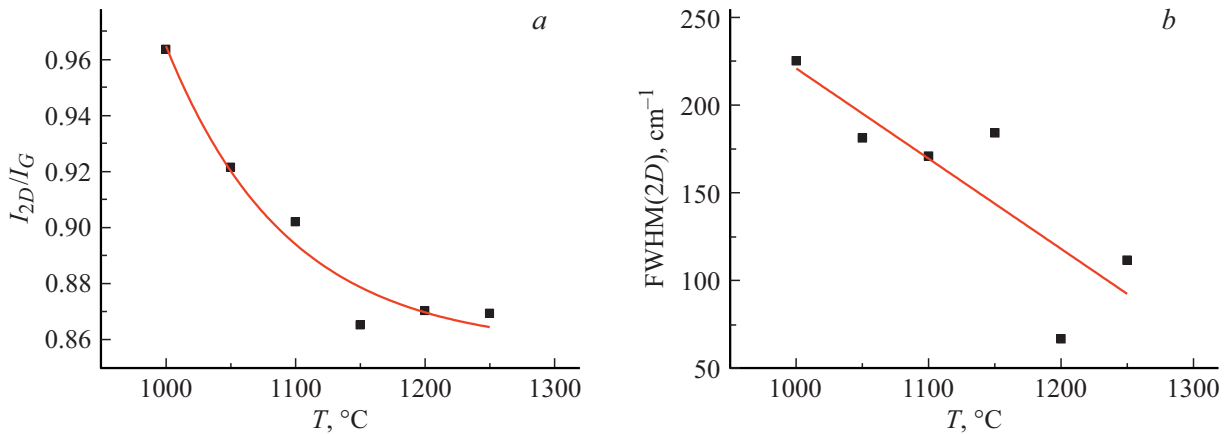


Рис. 10. Зависимость относительной интенсивности I_{2D}/I_G (a) и FWHM пика $2D$ (b) от температуры отжига.

решетки, она более чувствительна к беспорядку, чем G -мода. Сужение соответствующей полосы с ростом температуры отжига (рис. 9, b) также свидетельствует об увеличении размеров кластеров графита. Полосы D и D_2 обусловлены дефектами в графеновых слоях, а полосу D_3 связывают с присутствием аморфного углерода [18]. Что касается пика D_4 в виде низкоэнергетического плеча полосы D , то его появление характерно для очень дефектного материала [20]. В наших образцах он исчезает в спектрах КРС при температуре отжига $T = 1250^\circ\text{C}$.

Проанализируем полосы второго порядка. Полоса $2D$ при 2700 cm^{-1} , состоящая из одиночного пика, характерна для углеродного материала с преобладанием отдельных двумерных образований из гексагональных колец. В работе [23] при высокотемпературных ($2200\text{--}2700^\circ\text{C}$) отжигах различных саж отмечалось уменьшение ее интенсивности и появление двух новых пиков, один из которых связывают с трехмерным упорядочением. Наблюдаемое нами снижение I_{2D}/I_G с температурой (рис. 10, a), по-видимому, также можно связать с начальной стадией формирования областей с трехмерной структурой графита, что вместе с сужением пика $2D$ от 220 до 100 cm^{-1} (рис. 10, b) свидетельствует о повышении степени структурного совершенства в образцах углеродных кластеров.

Таким образом, наблюдавшиеся температурные изменения спектров КРС углерода, выделившегося при карбонизации SiO, такие как снижение ширины полос D и $2D$, уменьшение отношений I_D/I_G и I_{2D}/I_G свидетельствуют о возрастающей степени графитизации исследуемого материала [18,23].

Следует отметить, что в спектрах КРС образцов, отожженных при температурах $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$, наблюдались очень слабые особенности в области частот $440\text{--}505\text{ cm}^{-1}$. Эти особенности могут быть приписаны колебаниям SiO [24]. Однако из-за малой эффективности рассеяния (по сравнению с эффективностью КРС в SiC и углеродном материале), регистрация этих особенностей была затруднительна.

2.4. Электрохимические характеристики SiO/C-анодов

Электрохимические характеристики анодов на базе полученных SiO/C-композитов исследовались при плотности тока 6.25 mA/g . На рис. 11 показаны зарядно-разрядные кривые для 1-го и 10-го циклов, из которых видно, что высокотемпературный отжиг приводит к существенному изменению формы кривых и снижению емкости до значений менее 100 mAh/g .

На рис. 12 показана температурная зависимость зарядной/разрядной емкости и кулоновской эффективности (CE) исследованных образцов.

Из рис. 12 видно, что емкость и CE первого цикла резко падают для образцов, отжигавшихся при $T > 1100^\circ\text{C}$. Можно предположить, что это обусловлено образованием карбида кремния в форме, непригодной для интеркаляции лития, как это наблюдалось в работе [7]. Для проверки этого предположения была использована двухстадийная обработка SiO, включающая предварительный отжиг при высоких температурах, с целью ее диспропорционирования, и последующую карбонизацию при $T = 800^\circ\text{C}$ в смеси с фторуглеродом. Для электрохимических испытаний из полученного композита $d\text{-SiO/C}$ изготавливались электроды по намазной технологии. Электродная масса составлялась в этом случае из: $88\%d\text{-SiO/C} + 5\%$ сажа + $5\%\text{PVDF} + 2\%$ углеродные волокна VGCF. При этом с ростом температуры предварительного отжига SiO также отмечалось падение зарядной и разрядной емкостей, хотя при такой последовательности проведения процесса получения композита карбид кремния образоваться в нем не мог.

Для анализа причин снижения емкости при использовании высокотемпературного отжига SiO были опробованы порошки, подвергшиеся после карбонизации дополнительной обработке в HF. Как известно, при диспропорционировании SiO происходит выделение новой фазы нанокристаллического кремния, который может участвовать в реакции электрохимического литирования. Поскольку скорость растворения оксидов кремния в

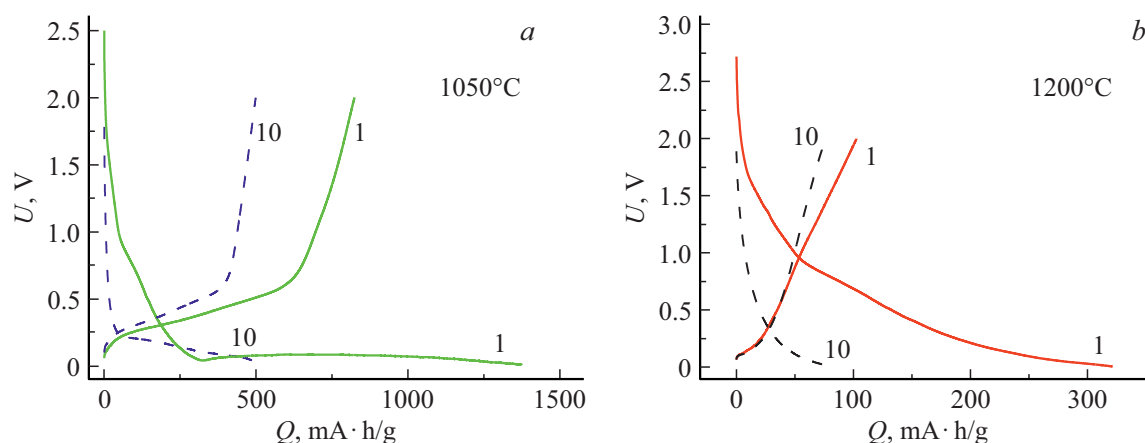


Рис. 11. Зарядно-разрядные кривые для 1-го и 10-го циклов для образцов, отжигавшихся: *a* — при 1050, *b* — при 1200°C.

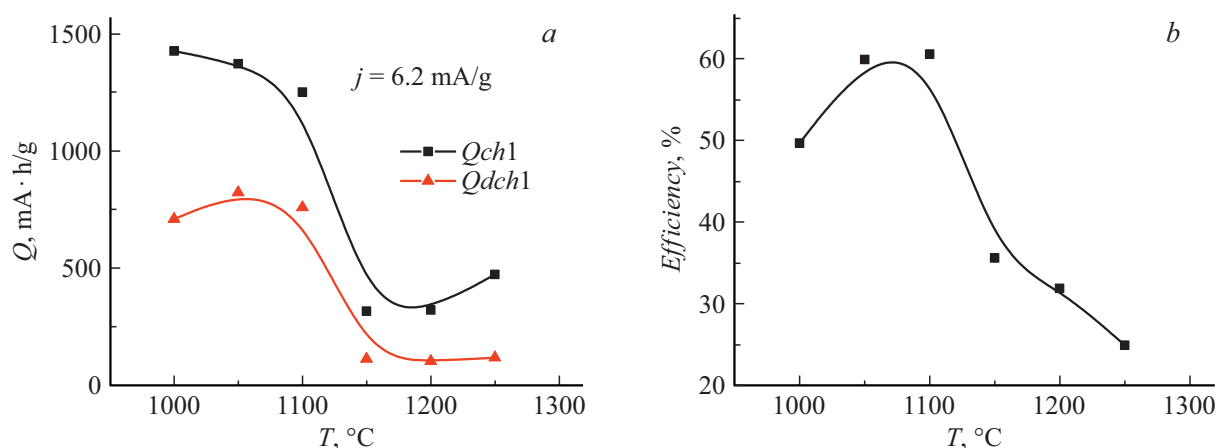


Рис. 12. Зависимость емкости заряда и разряда (*a*) и кулоновской эффективности первого цикла (*b*) от температуры отжига.

плавиковой кислоте на несколько порядков выше, чем самого кремния, удаление матрицы SiO_x , окружающей преципитаты кремния, позволяет выявить роль Si в процессах заряда и разряда ячейки. Травление композита в смеси $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) проводилось в течение 2 h, далее осуществлялась фильтрация, промывка деионизованной водой и спиртом. Полученный порошок $d\text{-SiO/C}$ (HF) использовался для изготовления анодов по намазной технологии, описанной выше. На рис. 13, *a* и *c* приводятся зарядно-разрядные кривые 1-го цикла и зависимость разрядной емкости от номера цикла для анодов из композитов, полученных в двустадийном процессе при разной температуре первого этапа (диспропорционирования), включая отсутствующий первый этап (initial). На рис. 13, *b, d* показаны аналогичные зависимости для анодов из тех же порошков, но подвергшихся после карбонизации дополнительному травлению в HF.

Из рис. 13 видно, что после обработки в HF поведение композитов меняется на прямо противоположное. Если увеличение температуры диспропорционирования SiO приводит к падению емкости анодов на основе $d\text{-SiO/C}$, то дополнительное травление композита в HF ведет

к возрастанию емкости по мере того, как повышается температура предварительного отжига SiO. Очевидно, что в последнем случае SiO_x матрица в частицах $d\text{-SiO}$ должна содержать больше кислорода, приближаясь к SiO_2 . Это приводит к ее более эффективному растворению в HF. Образовавшиеся преципитаты кремния становятся доступнее для электролита и обеспечивают большую емкость электрода. Из табл. 3 видно, что кулоновская эффективность первого цикла для образцов $d\text{-SiO/C}$, обработанных в HF, также возрастает, что, очевидно, связано с меньшими потерями, обусловленными необратимым образованием силикатов и оксидов Li.

В табл. 4 приведены данные из предыдущей работы [9] о количестве и размере кластеров Si-фазы, а также о составе матрицы SiO_x , формирующейся при диспропорционировании монооксида кремния в том же температурном и временном режиме.

Кроме того, формирующееся при литировании силикатное окружение преципитатов кремния в $d\text{-SiO}$ оказывается, по-видимому, более плотным и в большей степени ограничивает проникновение к кремнию ионов лития из электролита, нежели это происходит в частицах

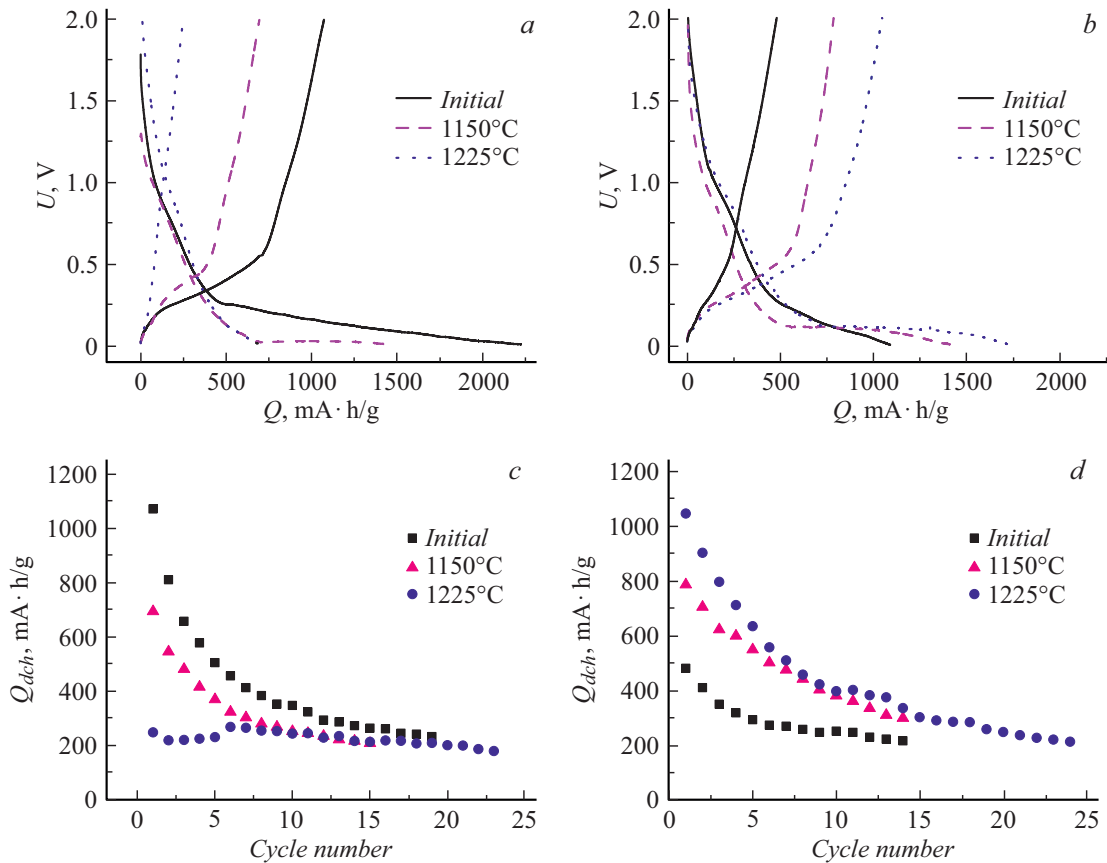


Рис. 13. Заряд/разрядные кривые 1-го цикла (a, b) и зависимость разрядной емкости от номера цикла (c, d) для композитных анодов с разной степенью диспропорционирования SiO до (a, c) и после обработки их в HF (b, d). Плотность тока заряда и разряда 9 mA/g.

Таблица 3. SE первого цикла до и после обработки композитов в HF

T, °C	SE, %	
	После отжига	После отжига и дополнительной обработки в HF
Initial	48.2	44.1
1150	48.1	54.9
1225	35.6	60.4

SiO, не подвергшихся предварительному отжигу. Следовательно, если присутствие SiC в композите и влияет на емкостные характеристики анодов, то это влияние не оказывается определяющим.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что повышения емкости и стабильности при циклировании анодов можно ожидать от SiO/C-композитов, изготовленных при $T < 1100^\circ\text{C}$ в условиях, когда SiO_x-матрица, окружающая кремниевые преципитаты, остается при литировании еще достаточно проницаемой для ионов лития и когда карбид кремния еще не образуется.

Из табл. 2 и рис. 4 следует, что в области низких температур отжига исходной смеси ($T < 1050^\circ\text{C}$), ко-

Таблица 4. Содержание кремниевых преципитатов (wt.% Si), их диаметр (D) и состав окружающей их матрицы субоксида SiO_x в зависимости от температуры отжига монооксида кремния в Ag в течение 1 h

T, °C	Si, wt.%	D, nm	x в SiO _x
Initial	6.7	3.6	1.0
800	10.3	3.3	1.1
900	19.0	3.5	1.2
1000	25.0	4.3	1.4
1100	28.3	7.8	1.5
1200	34.6	13.4	1.8

гда $y = 0$, состав образующегося композита близок к 50 wt.% SiO+50 wt.% C. Вследствие выделения в процессе карбонизации газообразных тетрафторида кремния и монооксида углерода, такой твердофазный продукт разрыхляется, приобретая дополнительную пористость. Его интегральную пористость можно оценить как

$$p = 1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{mix}} = 57.7\%, \quad (10)$$

где $\rho_{\text{exp}} = 0.84 \text{ g/cm}^3$ — плотность таблетки после отжига, $\rho_{\text{mix}} = 1.99 \text{ g/cm}^3$ — расчетная плотность компактной

смеси, состоящей из равных массовых долей SiO и C, с учетом того, что $\rho_{\text{SiO}} = 2.13 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{C}} = 1.86 \text{ g/cm}^3$.

2.5. Влияние температуры термообработки на скоростные характеристики и СЕ

Исследования скоростной способности анодов $d\text{-SiO/C}$ (1050°C) проводились на таблетке толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$, изготовленной в одностадийном режиме при $T = 1050^\circ\text{C}$ (рис. 14). Первые 10 циклов испытаний проводились при одинаковой плотности тока заряда и разряда 10 mA/g . При этом кулоновская эффективность возросла до 98.5%. Далее ток увеличивали, но оставляли одинаковым для заряда и разряда. Начиная с 16-го цикла, испытания проводились в режиме разных токов заряда и разряда (на рис. 14 плотности тока указаны соответственно как числитель и знаменатель). Для сравнения в таком же режиме проводились испытания образца, который карбонизировался при $T = 800^\circ\text{C}$ и не содержал SiO, подвергнувшись диспропорционированию. Полученные результаты приведены также на рис. 14.

Из сравнения данных на рис. 14 видно, что отжиг при 1050°C , когда происходит частичное диспропорционирование SiO, приводит к росту абсолютного значения емкости Q_0 , установившейся при токе 10 mA/g , по сравнению с образцом, отжигавшимся при низкой температуре 800°C , когда диспропорционирования еще нет ($Q_0 = 717 \text{ mAh/g}$ по сравнению с $Q_0 = 566 \text{ mAh/g}$). Для обоих образцов увеличение тока приводит к снижению емкости, но для 800°C образца это выражено сильнее. Например, для режима $j = 25/50 \text{ mA/g}$ новая емкость 800°C образца составляет 57% от Q_0 , а для 1050°C — 74% от соответствующего этой температуре начального значения Q_0 . При возвращении после 20-го цикла к току 10 mA/g в обоих образцах емкость вновь поднимается до прежней величины Q_0 , что свидетельствует об отсутствии необратимых изменений

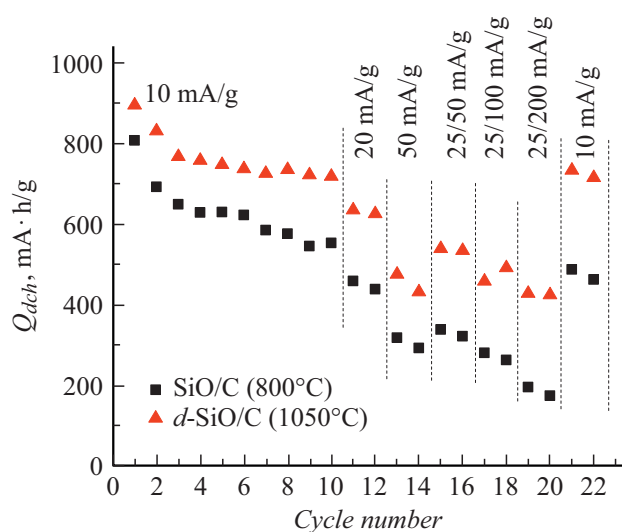


Рис. 14. Разрядная емкость анодов SiO/C (800°C) и $d\text{-SiO/C}$ (1050°C) при разных токах заряда/разряда.

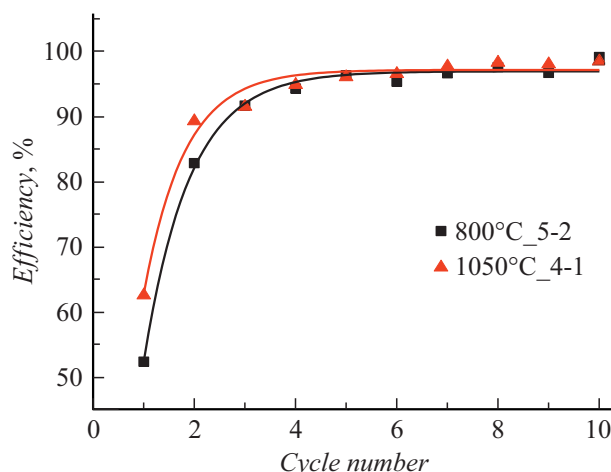


Рис. 15. СЕ-образцов, отожженных при разной температуре.

(разрушения) анодов при проведенном циклировании повышенными токами.

Диспропорционирование монооксида кремния влияет и на кулоновскую эффективность. На рис. 15 показана зависимость кулоновской эффективности анодов из SiO/C и $d\text{-SiO/C}$ (1050°C) от номера цикла, из которой видно, что оба образца характеризуются относительно низкой эффективностью в первом цикле, и постепенно возрастающей в последующих. Для 1050°C образца она выше: 62.5% против 52%, и для него же выход на полочку происходит быстрее.

Заключение

Проведенные исследования показали, что

- получение композитов монооксида кремния с углеродом путем отжига смеси SiO и $\text{CF}_{0.8}$ может быть совмещено с диспропорционированием SiO;
- при $T \geq 1100^\circ\text{C}$ в продукте реакции образуется заметное количество карбида кремния, частично в виде нановискеров, размеры которых существенно изменяются с температурой;
- из экспериментальных данных об изменении массы образцов до и после отжига сделаны оценки количества SiC, а также C и SiO в образовавшемся композите в зависимости от температуры термообработки. Согласно полученным данным для исходного состава 40 wt.% SiO+60 wt.% $\text{CF}_{0.8}$, количество SiC, образующееся при отжиге 1250°C в течение 1 h, достигает 64 wt.%;
- спектры КРС от образцов, полученных при $T > 1100^\circ\text{C}$, также свидетельствуют о присутствии в них 3C–SiC. Проявленный в указанных спектрах пик с максимумом $\sim 854 \text{ cm}^{-1}$, подтверждает образование SiC в форме вискероидов;
- из анализа спектров КРС композитов, полученных при $T = 1000\text{--}1250^\circ\text{C}$, следует, что образующийся углерод состоит из нанокристаллического графита с латераль-

ным размером кластеров ~ 2 nm и аморфного углерода. По мере увеличения температуры отжига наблюдается небольшое повышение степени графитизации углерода;

- карбонизация SiO с помощью фторуглерода позволяет получить аноды, которые характеризуются удельной гравиметрической емкостью, превышающей емкость углеродных анодов;

- удаление из *d*-SiO/C композитов оксидной составляющей существенно улучшает емкостные характеристики полученных из них анодов;

- испытания показали, что высокие температуры отжига нежелательны для получения композитного анодного материала SiO/C, в то время как температуры вблизи 1050°C, при которых происходит не только карбонизация, но и частичное диспропорционирование монооксида кремния, способствуют повышению разрядной емкости, скорости заряда/разряда и эффективности первого цикла.

Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu, J.-H. Kim. *J. Power Sources*, **413**, 20 (2019). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.12.010
- [2] J. Park, S.S. Park, Y.S. Won. *Electrochim. Acta*, **107**, 467 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.059>
- [3] M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku. *J. Electrochem. Soc.*, **158** (4), A417 (2011). DOI: 10.1149/1.3551539
- [4] T. Tan, P.-K. Lee, D.Y.W. Yu. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (3), A5210 (2019). DOI: 10.1149/2.0321903jes
- [5] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, В.Б. Воронков. Письма в ЖТФ, **45** (13), 29 (2019). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2019.13.47954.17818> [E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, V.B. Voronkov. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (7), 664 (2019). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063785019070022>]
- [6] E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.M. Romyantsev, V.B. Voronkov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, Y.M. Koshtyal, M.V. Tomkovich. *J. Alloy. Compd.*, **826**, 154242 (2020) DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154242>
- [7] Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.П. Улин, М.В. Байдакова, В.Н. Неведомский, А.В. Нашекин. Письма в ЖТФ, **46** (3), 14 (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2020.03.48985.18067> [E.V. Astrova, A.V. Parfeneva, A.M. Romyantsev, V.P. Ulin, M.V. Baidakova, V.N. Nevedomskii, A.V. Nashchekin. *Tech. Phys. Lett.*, **46** (2), 114 (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063785020020042>]
- [8] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нашекин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова. ФТП, **54** (8), 753 (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2020.08.49647.9402> [E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, M.V. Baidakova. *Semiconductors*, **54** (8), 900 (2020). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063782620080059>]
- [9] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кирилenco, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин. ФТП, **55** (4), 373 (2021). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/FTP.2021.04.50743.9575> [D.A. Lozhkina, E.V. Astrova, R.V. Sokolov, D.A. Kirilenko, A.A. Levin, A.V. Parfeneva, V.P. Ulin. *Semiconductors*, **55** (4), 373 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621040096]
- [10] Ch.-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J.-H. Kim, G. Jeong, H.-J. Sohn. *J. Mater. Chem.*, **20**, 4854 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1039/B923926J>
- [11] D. Sri Maha Vishnu, J. Sure, H.-K. Kim, R. Vasant Kumar, C. Schwandt. *Energy Storage Mater.*, **26**, 234 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.041>
- [12] Y. Hu, X. Liu, X. Zhang, N. Wan, D. Pan, X. Li, Y. Bai, W. Zhang. *Electrochim. Acta*, **190**, 33 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.211>
- [13] M. Wojdyr. *J. Appl. Cryst.*, **43** (5), 1126 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
- [14] R. Dhiman, E. Johnson, P. Morgen. *Ceram. Int.*, **37** (8), 3759 (2011). DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.001
- [15] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 939 (2007). DOI: 10.1002/adfm.200600816
- [16] S.-L. Zhang, B.-F. Zhu, F. Huang, Y. Yan, E.-Y. Shang, S. Fan, W. Han. *Solid State Commun.*, **111**, 647 (1999). DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00262-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00262-8)
- [17] A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud. *Coatings*, **7** (10), 153 (2017). DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings7100153>
- [18] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. *Carbon*, **43** (8), 1731 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018
- [19] А.Я. Виноградов, С.А. Грудинкин, Н.А. Беседина, С.В. Кошнякин, М.К. Рабчинский, Е.Д. Эйдельман, В.Г. Голубев. ФТП, **52** (7), 775 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51218.83-21 [A.Y. Vinogradov, S.A. Grudinkin, N.A. Besedina, S.V. Koniakhin, M.K. Rabchinskii, E.D. Eidelman, V.G. Golubev. *Semiconductors*, **52** (7), 914 (2018). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063782618070266>]
- [20] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61** (20), 14095 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- [21] F. Tuinstra, J.L. Koenig. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- [22] M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, P.C. Eklund, G. Dresselhaus. In: *Raman Scattering in Materials Science*, ed. by W.H. Weber, R. Merlin (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2000), v. 42, с. 314.
- [23] L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta. *Carbon*, **46**, 272 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.11.015>
- [24] T.P. Nguyen, S. Lefrant. *Solid State Commun.*, **57** (4), 235 (1986). DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90146-8)