

06.1

## Электрохимические характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов на основе монооксида кремния: влияние диспропорционирования и обработки в HF

© А.А. Грушина<sup>1,2</sup>, Д.А. Ложкина<sup>2</sup>, А.А. Красилин<sup>2</sup>, А.М. Румянцев<sup>2</sup>, Е.В. Астрова<sup>2</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: darina.lozhka94@gmail.com

Поступило в Редакцию 13 октября 2022 г.

В окончательной редакции 13 октября 2022 г.

Принято к публикации 22 декабря 2022 г.

Исследованы композитные аноды для литий-ионных аккумуляторов SiO/C, полученные карбонизацией монооксида кремния с помощью фторуглерода. Предварительная модификация исходной монооксида кремния осуществлялась путем диспропорционирования и последующей обработки в плавиковой кислоте. Изучение элементного состава модифицированного SiO и электрохимических характеристик изготовленных из него композитных анодов показало, что определяющую роль в изменении их поведения играет содержание кислорода в оксидной матрице. Обогащение ее кислородом в результате обработки в HF оказывает благоприятное воздействие, приводя к более высокой стабильности электродов при циклировании, возрастанию их емкости, кулоновской эффективности и быстродействию.

**Ключевые слова:** композитные SiO/C-аноды, литий-ионные аккумуляторы, травление в HF.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.05.54663.19392

Оксиды кремния считаются альтернативными кремнию анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов, поскольку они обладают высокой скоростью переноса заряда и меньшим изменением объема при циклировании. Тем не менее высокое сопротивление SiO-анодов снижает их электрохимическую активность, а образование необратимых фаз на первом цикле приводит к относительно низкой начальной кулоновской эффективности. Для решения данных проблем были разработаны разные стратегии, такие как создание различных композитов и диспропорционирование (ДП) [1]. ДП — это разложение SiO при высокотемпературном отжиге с выделением новой фазы нанокристаллического кремния, заключенного в диэлектрической матрице диоксида [2].

Получаемый в этом случае материал будем обозначать как *d*-SiO. Зависимости количества образующегося Si, размера его преципитатов и состава матрицы, окружающей эти преципитаты, от температуры отжига были изучены с помощью количественного рентгенофазового анализа [3]. Для получения композитов с углеродом SiO/C и *d*-SiO/C хорошо зарекомендовал себя метод карбонизации, основанный на взаимодействии с твердофазным фторуглеродом при относительно низкой температуре (600–800°C) [4–6]. В [4,7] было обнаружено, что снижение в композитах *d*-SiO/C оксидной составляющей существенно улучшает емкостные характеристики полученных из них анодов. В настоящей работе проводится изучение этого явления путем предварительной модификации SiO с помощью ДП при высокой температуре и обработки в плавиковой кислоте.

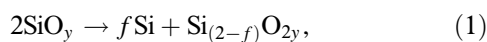
Синтез электродного материала проводился в несколько этапов. На первом этапе исходный порошок монооксида кремния марки ОСЧ отжигался при 1200°C в атмосфере аргона высокой чистоты в течение часа, в результате такого отжига был получен *d*-SiO. После этого осуществлялось травление исходного SiO и *d*-SiO в 24 wt.% растворе плавиковой кислоты в течение 15 min при комнатной температуре. Затем раствор испаряли в течение 10 min при  $T \approx 70^\circ\text{C}$ . После травления были получены порошки SiO–HF и *d*-SiO–HF. Элементный состав порошков до и после травления определялся рентгеноспектральным микроанализом (EDS) с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200. На втором этапе была проведена карбонизация с помощью фторуглерода всех четырех материалов: исходного SiO, *d*-SiO, SiO–HF и *d*-SiO–HF. Для этого каждый из порошков смешивался и перетирался в агатовой ступке с фторуглеродом CF<sub>0.8</sub> (Halo Polymer) в соотношении 40:60 wt.%. Из полученной смеси путем холодного сухого прессования при давлении 180 МПа формировались таблетки диаметром 10 mm и толщиной  $\sim 650 \mu\text{m}$ , которые далее отжигались в Ar в квазизамкнутом объеме графитовых кассет при  $T = 800^\circ\text{C}$  в течение 20 min. Скорость нагрева составляла  $3.3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Отметим, что  $T = 800^\circ\text{C}$  заведомо ниже температуры начала диспропорционирования SiO, которое становится заметным только при  $T > 900^\circ\text{C}$ . Для изготовления электродов из полученных таблеток их толщина уменьшалась с помощью шлифовки до  $\sim 110 \mu\text{m}$ , после чего образцы приклеивались на медную фольгу с использованием суспензии на

Таблица 1. Элементный состав образцов

Номер образца	Образец	Si, at.%	O, at.%	F, at.%	$y = [O]/[Si]$ (эффективный состав $SiO_y$ )	$x$ в матрице $SiO_x$
1	SiO	54.22	45.78	0	0.84	0.84
2	SiO–HF	55.67	41.36	2.97	0.74	0.74
3	<i>d</i> -SiO	53.40	46.60	0	0.87	1.74
4	<i>d</i> -SiO–HF	72.69	25.54	1.77	0.35	0.70

основе поливинилиденфторида, высокорасщепленного графита и N-метилпирролидона. Для проведения электрохимических исследований использовались двухэлектродные ячейки CR2032 с литиевым противоэлектродом. В качестве электролита применялся Tinci TC-E918, представляющий собой 1M раствор  $LiPF_6$  в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат). Гальваностатические измерения проводились с использованием зарядно-разрядного стенда CT-3008W-5V10mA (Neware). При заряде (литировании) напряжение на аноде лимитировалось 10 mV, а при разряде (делитировании) — 2V. Заряд и разряд ячеек осуществлялись плотностью тока 10 и 20 mA/g.

В табл. 1 представлены данные EDS для порошков, исследованных до карбонизации. Данные табл. 1 показывают, что исходный порошок представляет собой нестехиометрическую моноокись кремния, обедненную кислородом ( $y = 0.84$ ). В общем случае реакцию ДП можно записать как



где  $f$  — число атомов выделившегося кремния. Усредненный состав аморфной матрицы, окружающей преципитаты Si в *d*-SiO, обозначим как  $SiO_x$ . Образующийся в результате ДП двухфазный порошок можно охарактеризовать эффективным составом  $SiO_y$ , где  $y = [O]/[Si]$  — отношение концентраций кислорода и кремния в at.%. Из (1) следует, что  $SiO_x = Si_{(2-f)}O_{2y}$  или  $x = y/(1 - f/2)$ . В работе [3] было показано, что в процессе ДП при температуре 1200°C происходит полное диспропорционирование, при котором  $f = 1$  и, следовательно,  $x = 2y$ . Действительно, ДП исходной моноокиси состава  $SiO_{0.9}$  приводило к образованию оксидной матрицы  $SiO_{1.8}$ , а размер преципитатов Si составлял 13.4 nm.

Вернемся к табл. 1. Очевидно, что значение  $y$  до и после ДП (в образцах № 1 и 3) должно быть одинаковым. Однако для образца № 3 эта величина несколько больше ( $y = 0.87$ ), что, по-видимому, связано с частичным окислением Si, произошедшим в процессе отжига. В соответствии с (1) для матрицы образца № 3  $x = 1.74$ . Это значение довольно хорошо согласуется с приведенными выше данными работы [3]. После обработки в плавиковой кислоте в составе порошков

появляется фтор из-за оставшихся после травления продуктов реакции, а величина  $y$  уменьшается, причем сильнее в образце № 4, чем в образце № 2. Известно, что в ряду  $Si \rightarrow SiO \rightarrow SiO_2$  скорость травления в HF возрастает на несколько порядков. Таким образом, в первую очередь растворяются оксиды, наиболее обогащенные кислородом, а именно таковые образуются в результате ДП SiO при высокой температуре. Обращает на себя внимание то, что значения  $x$ , характеризующие состав матрицы в образцах № 2 и 4, близки (0.74 и 0.70 соответственно). С учетом того факта, что при комнатной температуре плавиковая кислота практически не воздействует на кремний, получается, что в обоих образцах после травления остаются оксиды кремния примерно с одинаковым усредненным составом. На рис. 1, а представлены зарядно-разрядные кривые цикла 1 для композитных анодов № 1С–4С, полученных из соответствующих порошков № 1–4 (табл. 1 и 2). Графики показывают, что на зарядной кривой для образцов № 1С и 2С имеется длинное плато, характерное для внедрения лития в материал SiO. После ДП в образце № 3С оно исчезает, и емкость сильно снижается. Следующая за ДП обработка в HF вновь приводит к возрастанию емкости и появлению данного плато (образец № 4С). Из зарядно-разрядных кривых, представленных на рис. 1, видно, что травление в HF исходной моноокиси кремния снижает зарядную и разрядную емкости, в то время как травление *d*-SiO приводит к их возрастанию. Данные табл. 2 показывают, что обработка в плавиковой кислоте исходного SiO приводит к снижению  $Q_{dch}$  изготовленного из него композита № 2С, в то время как в случае материала *d*-SiO (композит № 4С) происходит увеличение разрядной емкости в ~ 2.8 раза. При этом кулоновская эффективность возрастает в ~ 1.8 раза. При дальнейшем циклировании для всех электродов наблюдается постепенное снижение разрядной емкости (рис. 1, b, 2, a). Однако наибольшую стабильность демонстрирует электрод № 4С, для которого к циклу 10 емкость выходит на постоянное значение 84.4% от первоначальной емкости, тогда как для образцов № 1С и 2С на основе SiO емкость к циклу 10 ( $Q_{10}/Q_1$ ) уменьшается в 2 раза (табл. 2). Для образца № 4С также характерен выход на высокое значение кулоновской эффективности за меньшее количество циклов по сравнению с другими образцами (рис. 2, b). Увеличение

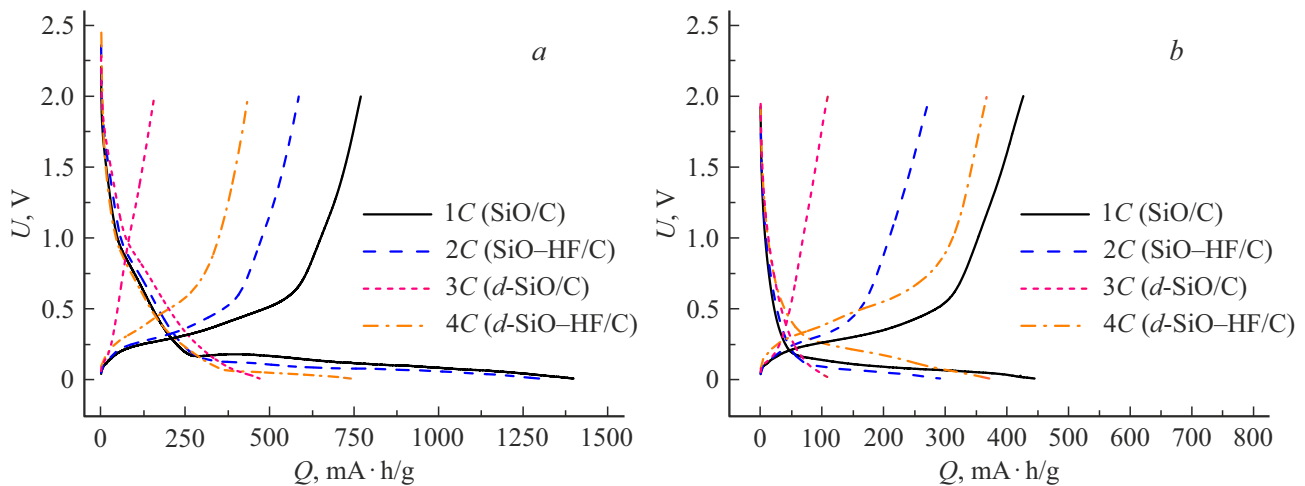


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые циклов 1 (а) и 10 (b).

Таблица 2. Значения зарядной и разрядной емкостей, кулоновской эффективности цикла 1, доли разрядной емкости, сохранившейся к циклу 10, и падение емкости на цикле 11 при увеличении тока от 10 до 20 mA/g

Номер образца	Образец	$Q_{ch}$ , mA·h/g	$Q_{dch}$ , mA·h/g	CE, %	$Q_{10}/Q_1$ , %	$\Delta Q_{20\text{ mA/g}}/Q_{10\text{ mA/g}}$ , %
1C	SiO/C	1399.8	769.4	55	55.4	21.7
2C	SiO-HF/C	1297.9	585.8	45.1	47.0	38.7
3C	<i>d</i> -SiO/C	469.6	157.7	33.6	71.8	—
4C	<i>d</i> -SiO-HF/C	740	435.1	58.8	84.4	14.9

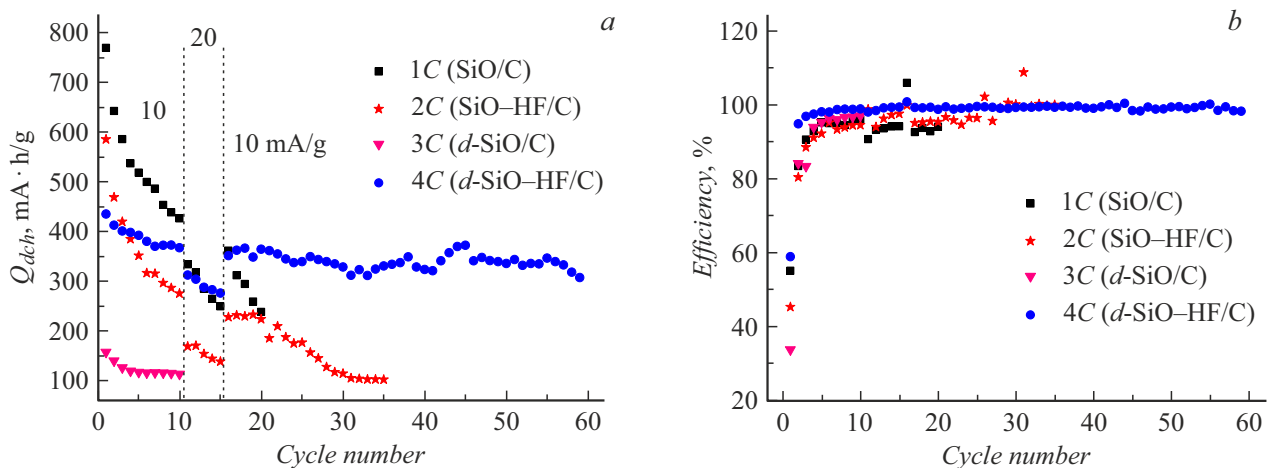


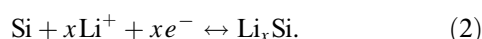
Рис. 2. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (b) от номера цикла.

плотности тока после цикла 10 приводит к падению емкости  $\Delta Q_{20\text{ mA/g}}/Q_{10\text{ mA/g}} = (Q_{10\text{ mA/g}} - Q_{20\text{ mA/g}})/Q_{10\text{ mA/g}}$  (табл. 2), наименьшее падение 14.9% наблюдается для образца № 4C. Возвращение на цикле 16 в прежний режим 10 mA/g приводит к возрастанию емкости всех образцов. Для образца № 4C емкость практически возвращается к значению, которое было до повышения тока, и сохраняет его на протяжении всего циклирования, в то время как образцы № 1C и 2C быстро

деградируют. Образец № 3C был снят с испытаний ввиду низкого значения емкости  $\sim 100$  mA·h/g.

Анодные материалы на основе монооксида кремния относятся к материалам конверсионного типа, в которых при первом литировании происходит необратимая реакция образования кремния, оксида лития и его силикатов [1]. Именно это является причиной более низкой кулоновской эффективности цикла 1, чем в случае кремниевых электродов. В дальнейшем обратимая перезаряд-

ка происходит благодаря литированию и делиитированию образовавшегося кремния



Но наночастицы кремния могут быть образованы и до литирования в результате ДП. В этом случае размер, структура и количество Si-преципитатов могут отличаться от образовавшихся на цикле 1 в результате необратимых реакций взаимодействия лития и SiO [1]. Однако основной причиной наблюдаемого поведения электродов являются изменения состава и структуры матрицы SiO<sub>x</sub>, происходящие в процессе ДП при высокотемпературном отжиге и/или в результате обработки в HF. ДП приводит к возрастанию *x*, травление в HF — к его уменьшению. Обработка в HF снижает долю оксидов с высоким содержанием кислорода в оболочке вокруг кремниевых частиц и повышает их пористость. В результате матрица становится более проницаемой для электролита и ионов лития, и Si-частицы могут легче вступать с ними во взаимодействие. Увеличение количества фазы Si, размера их частиц и уменьшение доли оксидов также способствует возрастанию кулоновской эффективности за счет снижения необратимых потерь, обусловленных образованием силикатов лития и Li<sub>2</sub>O. Возрастание *x* в материале после ДП приводит к снижению потенциала литирования электродов (рис. 1, *a*). В результате электрод не заряжается, так как напряжение при литировании быстро достигает установленного ограничения 10 mV. После обработки такого материала в HF наблюдается возрастание потенциала литирования, что сопровождается возрастанием емкости электродов.

Таким образом, электрохимические характеристики и стабильность работы электродов на основе SiO зависят от наличия в нем кристаллических частиц кремния и проницаемости для ионов Li<sup>+</sup> окружающей их оксидной оболочки, которая в свою очередь определяется содержанием в ней кислорода. Этими параметрами можно управлять с помощью ДП и обработки в HF. Наилучшие результаты дает модификация, состоящая из ДП с последующей обработкой в HF. Первый процесс обеспечивает формирование кремниевых наночастиц, второй уменьшает содержание кислорода в оксидной матрице.

## Благодарности

Авторы благодарят В.П. Улина за полезное обсуждение.

## Финансирование работы

Работа проводилась в рамках государственного задания по теме 0040-2019-0012.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Zh. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai, Chem. Soc. Rev., **48** (1), 285 (2019). DOI: 10.1039/C8CS00441B
- [2] M. Mamiya, M. Kikuchi, H. Takei, J. Cryst. Growth, **237** (3), 1909 (2002). DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02244-8
- [3] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин, ФТП, **55** (4), 373 (2021). DOI: 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), 423 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621040096].
- [4] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев, ЖТФ, **92** (3), 421 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52137.267-21 [D.A. Lozhkina, E.V. Astrova, A.M. Rumyantsev, Tech. Phys., **92** (3), 339 (2022). DOI: 10.21883/TP.2022.03.53264.267-21].
- [5] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нашекин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова, ФТП, **54** (8), 753 (2020). DOI: 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: 10.1134/S1063782620080059].
- [6] Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, А.Н. Смирнов, В.П. Улин, ЖТФ, **91** (9), 1381 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51218.83-21 [D.A. Lozhkina, E.V. Astrova, A.I. Likhachev, A.V. Parfeneva, A.M. Rumyantsev, A.N. Smirnov, V.P. Ulin, Tech. Phys., **66**, 1228 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221090103].
- [7] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto, Solid State Ion., **152-153**, 125 (2002). DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00362-4