

УДК 544.6:544.72

ФОРМИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНОЙ АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ПОКРЫТОМ УГЛЕРОДОМ КРЕМНИИ ПРИ ГЛУБОКОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ЛИТИРОВАНИИ

С.П. Куксенко*, И.О. Коваленко, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина*

Изучено электрохимическое поведение микро- и нанопорошков кремния с нанесенным физическим (механический размол) и химическим (пиролиз) методами углеродным покрытием как активных материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. Установлена уникальная роль углерода в формировании стабильной (некристаллизующейся) аморфной фазы в наружном слое кремния при его глубоком литировании. Эта фаза способствует увеличению сохранности обратимой емкости кремниевых электродов и снижению их накопленной необратимой емкости. Покрытый углеродом нанокремний имеет обратимую удельную емкость 2029 мА·ч/г, эффективность первого цикла 81,3 % и сохранность обратимой емкости 90,8 % после 100 циклов в режиме пт/пн (C/2, 5 мВ, C/200), пт (C/2, 1,0 В).

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются самыми распространенными устройствами хранения электрической энергии в портативных электронных устройствах, благодаря наивысшим удельным энергиям как на единицу веса, так и на единицу объема. Их потенциальные возможности распространяются также на энергообеспечение гибридных автомобилей и электромобилей, причем не только с позиции энергетики, но также экономики и охраны окружающей среды.

Основой отрицательного электрода (анода) ЛИА является углерод в виде ранее применяемых аморфных (неграфитизирующихся "твердых") или с низкой степенью графитизации ("мягких") и пришедших им на замену материалов с высокой степенью графитизации. К достоинствам графитов (в первую очередь синтетических) можно отнести их относительно высокую обратимую удельную емкость (теоретически – 372 мА·ч/г и 841 мА·ч/см³, практически – до 360 мА·ч/г), способность к заряду – разряду относительно большими токами и высокий ресурс циклирования. Успех интеркалируемых графитов является результатом сравнительно малых структурных и объемных (до 9 %) изменений и высокой подвижности ионов Li⁺ в межслоевом пространстве. Однако, как для при-

менения в портативных устройствах, так и для электромобилей остро необходимы ЛИА с новыми дешевыми и безопасными для окружающей среды электродными материалами с более высокими удельными емкостями.

Наиболее привлекательной альтернативой углероду является третий по содержанию элемент в земной коре - кремний (16,7 % ат.) с его исключительно высокой удельной емкостью на единицу массы (3579 мА·ч/г) и объема (8339 мА·ч/см³), т.е. примерно на порядок больше, чем у графита. Однако "расплачиваться" за столь высокую удельную емкость кремния приходится огромными изменениями его объема при электрохимическом сплавлении с литием (до 280 %) и серьезными изменениями структуры, вызываемыми периодическими фазовыми переходами при глубоком обратимом литировании. Для решения этих проблем проводятся активные исследования в четырех основных направлениях: (а) использование электродов на основе кремний-углеродных композитов; (б) применение более эффективных связующих, таких например, как натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ), для поддержания стабильного контакта между частицами даже после очень большого числа заряд-разрядных циклов; (в) ограничение потенциалов циклирования активного материала, тем самым снижая степень его объемного

*"Контактный" автор spkuksenko@rambler.ru

расширения и избегая фазовых переходов, но оставляя неиспользованной некоторую часть доступной обратимой емкости; (г) применение наноразмерного кремния. Повышение параметров циклирования кремниевых анодных материалов должно привести в ближайшем будущем к промышленному выпуску нового поколения ЛИА.

В нашем предыдущем сообщении [1] было показано, что углеродное покрытие микро- и нанопорошков кремния кардинально улучшает параметры циклирования кремниевых электродов, благодаря изоляции частиц кремния от прямого контакта с компонентами электролита. В настоящей работе впервые описана уникальная роль углерода в формировании стабильной (некристаллизующейся) аморфной фазы в наружном слое кремния, присутствие которой позволяет не только существенно повысить сохраняемость обратимой емкости кремниевых электродов при продолжительном циклировании (т.е. увеличить циклический ресурс), но и резко снизить накопленную необратимую емкость как интегральный показатель невосполнимой потери лития в побочных процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Активные компоненты электродов готовили следующим образом. Для получения композита "микроремний / графит" ("микро-Si / Г") смесь порошков поликристаллического кремния (к-Si) и природного графита (ПГ) механически измельчали в атмосфере аргона с помощью высокоскоростной шаровой вибромельницы "SPEX 8000". Ранее [2] было установлено, что чем выше содержание кремния в смеси с ПГ, тем меньшими становятся размеры частиц кремния после механического измельчения и тем большими остаются кристаллиты графита. Это, по-видимому, связано с тем, что относительно твердый и хрупкий кремний замедляет раскрошивание кристаллитов графита. И наоборот, при высоком содержании графита в смеси замедляется раскрошивание частиц кремния, а графит при этом аморфизуется. Оптимальное соотношение "микро-Si": ПГ равно 7 : 3 по массе. После механического измельчения в данных условиях размер частиц кремния становится менее 1 мкм, а на их поверхности образуется тонкий слой углерода, функционирующий как углеродное покрытие [2].

При синтезе композита "нанокремний / углеродное покрытие" ("нано-Si / УП") применяли порошок "нано-Si" с размерами частиц и кристаллитов соответственно 30–50 нм и 6–7 нм, полученный разложением силана по методу [3]. Для нахождения среднего размера кристаллитов использовали метод ширины рентгеновских линий, основанный на уравнении Шеррера. Порошок "нано-Si" представляет собой высокоструктурированные агрегаты частиц с тонким аморфным слоем природного слоя оксида на их поверхности. Композит "нано-Si / УП" получали, как в работе [4], путем высокотемпературного разложения органических прекурсоров, из расчета соотношения "нано-Si":УП в композите, равного (если не указано особо), как и в предыдущем случае, 7:3 по массе.

Исследования проводили электрохимическими методами на так называемых "намазных" электродах. Для изготовления электродов готовили суспензию из смеси порошков кремния (исходного или покрытого углеродом) и синтетического графита марки MAG (Hitachi Kasei Coke & Chemical Co., Japan) в таком соотношении, чтобы емкость 1 см² электродного слоя составляла примерно 2,5 мА·ч (что удовлетворяет потребности необходимой емкости на единицу поверхности, соответствующей традиционному положительному электроду ЛИА), а также бутадиевстирольного каучука (БСК) в виде водной суспензии (40,6 % мас.) и Na-КМЦ в виде водного раствора (1,2 % мас.), которую (как вязкую субстанцию) равномерно наносили на медную фольгу толщиной 20 мкм, выполняющую роль токоотвода, слоем толщиной 100–110 мкм; Na-КМЦ в составе электрода служит формообразующим компонентом. Минимально возможное количество смеси БСК и Na-КМЦ в электродной массе равно 3 % мас., а оптимальное соотношение Na-КМЦ:БСК составляет 5:1 по массе.

Приведенный состав электрода с относительно низким содержанием электрохимически неактивных материалов позволяет, тем не менее, свести к минимуму макроструктурные изменения и, таким образом, избежать потери электрического контакта токоотвода с частицами исследуемого активного материала (исходного или покрытого углеродом порошка кремния) при больших изменениях объема, которыми сопровождается электро-

химическое обратимое сплавообразование. Электродную ленту предварительно сушили при 60–90 °С на воздухе в течение 2–3 ч. Затем электродный слой уплотняли на вальцах до рабочей толщины примерно 70 мкм и подвергали окончательной сушке в вакууме при температуре 110–150 °С не менее 10 ч.

В особом случае готовили суспензию из 85 % мас. смеси (в массовом соотношении 1:2) "нано-Si / УП" (9:1 по массе) и синтетического графита марки KS6 (TIMCAL, Switzerland) с 15 % мас. поливинилидендифторида (ПВДФ), растворенного в 1-метил-2-пирролидиноне. Предварительную сушку электродной ленты проводили при 120 °С в течение 30 мин, а после уплотнения ее сушили не менее 10 ч при температуре 130 °С. Из электродной ленты вырезали рабочие диски диаметром 12 мм.

Электрохимические параметры изготовленных электродов изучали в полуэлементах, в которых металлический литий служит одновременно и противозатродом и электродом сравнения.

Для этого исследуемый электрод, пропитанный органическим электролитом (1 М раствор LiPF₆ в смеси монофторэтиленкарбоната и этилметилкарбоната (30:70 % об.) с добавками 3 % мас. винилкарбоната и 2 % мас. этиленсульфата [5]; содержание воды в электролите составляет менее 20 ppm) микропористый сепаратор, диск литиевой фольги и, для заполнения оставшегося объема, диски из меди и никелевой пены наслаивали последовательно в заполненном аргоном боксе (содержание H₂O и O₂ было менее 0,1 ppm каждого) и герметизировали в виде стандартных элементов габарита 2016, с последующей технологической выдержкой до начала циклирования в течение 24 ч.

Циклирование полуэлементов проводили при 25 °С в гальваностатическом (разряд) и смешанном гальваностатическом / потенциостатическом (заряд) режимах (если не указано особо), сокращенно *пт* и *пт / пн*. При заряде (т.е. при внедрении ионов лития в исследуемый электрод) ток удерживали на уровне C/10 (C – теоретическая удельная емкость активных материалов электрода), пока напряжение не снизится до 5 мВ. После этого напряжение удерживали на уровне 5 мВ, пока ток не уменьшится до значения C/200. Такой "мягкий" режим позволяет достичь макси-

ально полного насыщения кремния литием. Разряд (т.е. извлечение ионов лития) проводили током C/10 до напряжения 1,0 В.

После первых двух циклов последующее циклирование (в количестве 100 циклов) проводили током C/2 ("жесткий" режим) при неизменности остальных величин. Если не указано особо, удельную емкость рассчитывали на вес изучаемого активного материала (исходного или покрытого углеродом кремния).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое сплавообразование лития с к-Si в органических электролитах протекает по механизму послыонного разрушения кристаллической решетки кремния [6]. Амorfизация к-Si с хорошо выраженной межфазной границей "к-Si / аморфный кремний (а-Si)", отчетливо видная на ПЭМ и СЭМ-изображениях (рис. 1), подтверждается также снижением интенсивности пиков на рентгеновских дифрактограммах.

В исследовании [7], результаты которого подтверждаются данными, полученными в настоящей работе, при циклировании электрода на основе микрокристаллического кремния (средний диаметр частиц 10 мкм) зарядная емкость в первом цикле составляет 3260 мА·ч/г, а разрядная только 1170 мА·ч/г, что соответствует кулоновской эффективности ~35 %.

В дальнейшем наблюдается резкое падение обратимой емкости и в результате на 5 цикле она составляет менее 500 мА·ч/г. Быстрая потеря обратимой емкости электродов с относительно крупными частицами "микро-Si" является следствием их растрескивания и рассыпания при больших периодических изменениях объема с разрывом электропроводящих путей.

Доказательством служат положительные эффекты как от приложения внешнего давления, что проявляется ростом обратимой емкости и ее более высокой сохраняемостью, так и от увеличения содержания углерода как электропроводной добавки к электродной массе, что также резко повышает ресурс циклирования, за счет увеличения площади рабочего контакта между частицами кремния и токоотводом при внедрении и извлечении лития [7]. Применение жестких, формообразующих связующих материалов, таких, например, как Na-КМЦ [8], имитирует эффект наложения внешнего давления.

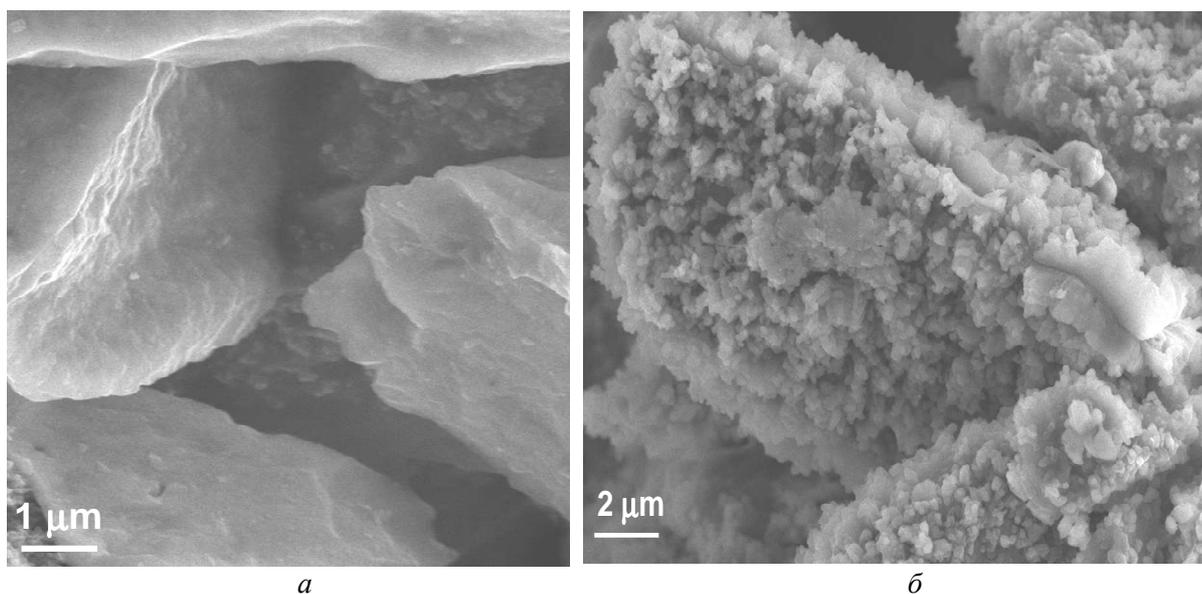


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных (а) и подвергнутых электрохимическому литированию (б) частиц кристаллического кремния.

Потеря электронного контакта частиц кристаллического кремния с токоподводом при обратимом сплавообразовании имеет исключительное влияние на параметры циклирования кремниевых электродов. На микроуровне это происходит либо вследствие больших изменений их объема, либо связано со структурными изменениями, вызванными фазовыми переходами, или является результатом комбинированного влияния того и другого факторов.

До последнего времени отсутствовали экспериментальные данные, на основании которых можно было бы достаточно уверенно выявить определяющую роль какого-либо одного из них. В настоящей работе предпринята попытка восполнить имеющийся пробел путем сведения к минимуму макроструктурных изменений в кремниевом электроде.

Уменьшение размера фракции порошкообразного кремния и переход в нанобласть должно оказывать положительное влияние на циклирование вследствие укорочения диффузионных путей и быстрой релаксации механических напряжений при структурных и объемных изменениях частиц, а также в связи с уменьшением механического воздейст-

вия на электродный слой в целом. Известно, что на "эффективную" прочность и пластичность наноматериала влияют размер его частиц, их форма, а также "поверхностные эффекты" – поверхностное напряжение, присутствие оксида, шероховатость и наличие дефектов. По мере смещения размеров частиц в нанобласть их твердость растет, а хрупкость уменьшается или не проявляется вовсе [9, 10]. Это наиболее интенсивно изучаемый путь улучшения параметров циклирования кремниевых электродов: проводятся исследования нанокремниевых материалов в виде кристаллических зерен [1, 11–13], проволок [14–17], трубок [4], а также напыленных на токоотвод аморфных или кристаллических пленок [18–23]. Однако необходимо учитывать, что эффект от применения наноразмерного кремния должен оправдывать затраты на его получение.

В изготовленном нами электроде нанокристаллиты кремния формируют длинные агрегаты, которые хорошо связаны со сферулитами синтетического графита марки MAG. На рис. 2 представлены зарядно-разрядные кривые электрода с "нано-Si" в "мягком" и "жестком" режимах циклирования.

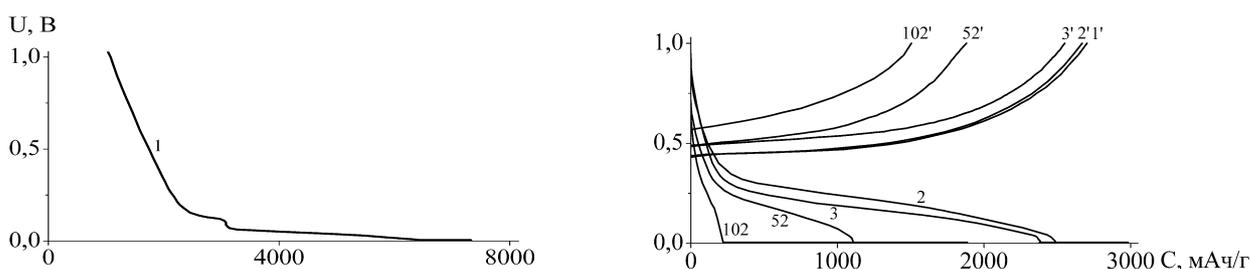


Рис. 2. Зарядные (1, 2, 3, 52, 102) и разрядные (1', 2', 3', 52', 102') кривые электрода с "нано-Si". Цифры у кривых соответствуют номерам циклов. U – напряжение на полуэлементе, C – зарядная (разрядная) емкость электрода.

Кремний проявляет уникальные свойства, когда электрохимически сплавляется с литием при комнатной температуре. Во-первых, кристаллический кремний при литировании становится аморфным (превращается в аморфный сплав $a\text{-Li}_x\text{Si}$; область сосуществования между $\kappa\text{-Si}$ и $a\text{-Li}_x\text{Si}$ составляет 3350 ± 200 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$), а при делитировании продолжает оставаться аморфным ($a\text{-Si}$) [6, 24–27]. Во-вторых, если напряжение на полуэлементе "Li/ $a\text{-Li}_x\text{Si}$ " опускается ниже 60 мВ, то высоколитированная фаза $a\text{-Li}_x\text{Si}$ быстро кристаллизуется в интерметаллид состава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (3579 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$); при делитировании эта кристаллическая фаза сосуществует с аморфной фазой $a\text{-Li}_z\text{Si}$, где z может изменяться от 2,0 до 1,0. После того как электроокисление $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ полностью завершается, извлечение лития продолжается уже из аморфной фазы. Образования кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ можно избежать, если при циклировании поддерживать потенциал кремниевого электрода (относительно литиевого электрода сравнения) выше 70 мВ [25, 26].

Силицид лития $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ является единственной стабильной фазой Li–Si при комнатной температуре, в которой все атомы Si имеют эквивалентные кристаллографические позиции. По-видимому, это свидетельствует о том, что расположение атомов кремния и лития в "металлическом стекле" $a\text{-Li}_{3,75}\text{Si}$ и интерметаллиде $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ является очень близким. Существенно, что состав $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ отсутствует на равновесной фазовой диаграмме Li–Si; он был впервые обнаружен в полученных электрохимическим путем сплавах Li_xSi [24]. Экспериментальное изучение кристаллографических и электрохимических параметров $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и их теоретическое обоснование было проведено в работах [24–31]. Пове-

дение электрохимической пары "Li/Si" при комнатной температуре существенно отличается от ее поведения при высоких температурах. Известно, что в условиях термодинамического равновесия зависимость "потенциал – состав" подчиняется правилу фаз Гиббса, в соответствии с которым потенциал остается постоянным в двухфазной области, но изменяется линейно в однофазной [32]. На кривых "потенциал – состав" при литировании кремниевого электрода в расплаве LiCl при 415 °С имеются четко выраженные ступени составов, которые соответствуют четырем кристаллическим фазам: $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [33] (позднее конечная фаза была уточнена как $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ [34]).

Анализируя характер кривых "квазиравновесный заряд (разряд) – напряжение на полуэлементе", можно использовать электрохимические данные для выявления структурных изменений в кремниевом электроде при его литировании – делитировании.

Кривую первого заряда электрода с "нано-Si" (в "мягком" режиме) можно условно разбить на четыре зоны: длинный наклонный участок, который отражает начинающиеся побочные реакции восстановления компонентов электролита при участии природного слоя оксида с гидратным покровом поверхности [1]; относительно короткое плато в области ~200 мВ, связанное, по-видимому, с процессом внедрения лития в аморфный слой на поверхности кремния (в первом цикле $a\text{-Si}$ сплавляется с литием при ~ 220 мВ [15, 16]); длинное плато при напряжении на полуэлементе менее 100 мВ, которое отвечает реакции взаимодействия $\kappa\text{-Si}$ с литием (в первом цикле $\kappa\text{-Si}$ сплавляется с литием при ~ 120 мВ [15, 16]) и, наконец, плато на уровне 5 мВ в соответствии с заданным режимом, при кото-

ром ток уменьшается до величины $C/200$ (именно такая "жесткая" процедура способствует образованию кристаллического $Li_{15}Si_4$).

При первом разряде напряжение на полупримере резко "подскакивает" до уровня примерно 450 мВ и стабилизируется в виде широкого плато, где кристаллическая фаза $Li_{15}Si_4$ превращается в аморфную фазу $a-Li_xSi$, т.е. при этом процессе сосуществуют две фазы. Зарядка электрода завершается извлечением лития из $a-Li_xSi$.

Аморфизация $k-Si$ после полного цикла подтверждается большой разницей потенциалов первого и второго зарядов электрода. Основная часть кривых второго и последующих полуциклов заряда имеет линейный характер, что соответствует однофазной области; зарядка электродов протекает при напряжении на полупримерах менее 300 мВ. В конце каждого полуцикла заряда $a-Li_xSi$ кристаллизуется с образованием $Li_{15}Si_4$. Во втором и последующих полуциклах разряда эта кристаллическая фаза вновь превращается в аморфную фазу кремния.

Естественно, что чем ближе потенциал электрода к потенциалу выделения металлического лития (чем выше степень литирования сплава), тем выше его восстановительная способность по отношению к компонентам электролита. Интерметаллид $Li_{15}Si_4$ сосуществует с $a-Li_xSi$ или $a-Li_2Si$ как двухфазные области; возникающие из-за его образования и распада механические напряжения на границах фаз приводят к нарушению целостности пассивирующего слоя на границе "активный материал / электролит" с накоплением продуктов побочных реакций (в основном, – фторидов кремния и углерода [1]); это вызывает рост поляризации электрода и снижение ресурса циклирования.

К основным критериям пригодности какого-либо материала для электродов ЛИА относятся его обратимая емкость ($C_{обр}$), под которой понимается максимальное значение разрядной емкости (C_p), которое достигается при заданном режиме циклирования, и сохраняемость обратимой емкости за n циклов ($C_{p(n)}/C_{обр}$).

Обратимая емкость электрода с "нано-Si" равна 2703 $mA \cdot ч/г$ кремния в первом цикле (в режиме nm / nn ($C/10$, 5 мВ, $C/200$), nm ($C/10$, 1,0 В) и 1505 $mA \cdot ч/г$ в 100-м цикле (в режиме nm / nn ($C/2$, 5 мВ, $C/200$), nm ($C/2$, 1,0 В)).

Так как обратимая емкость первого цикла составляет около 75 % от теоретической, можно сделать вывод, что не более 25 % массы частицы приходится на слой природного оксида.

Изготовленный в работе [11] кремниевый электрод, в котором наночастицы кремния (размером 10–20 нм) были осаждены на синтетический графит марки KS6 путем разложения силана и имели высокую адгезию к частицам графита, показал обратимую емкость 2650 $mA \cdot ч/г$ кремния в первом цикле (выполненном в режиме nm / nn ($C/50$, 5 мВ, $C/100$), nm / nn ($C/50$, 1,0 В, $C/100$)) и 1900 $mA \cdot ч/г$ в 100-м цикле (последующие, после первого, циклы проводили в режиме nm / nn ($C/10$, 5 мВ, $C/100$), nm / nn ($C/10$, 1,0 В, $C/100$)), что количественно примерно соответствует величинам обратимой емкости изготовленного нами электрода.

Как кристаллическая, так и аморфная формы кремния обратимо удерживают ионы Li^+ при одинаковой удельной емкости. Если не снижать потенциал электрода до такого уровня, при котором образуется кристаллическая фаза $Li_{15}Si_4$, то обратимое электрохимическое сплавообразование лития с $a-Si$, в отличие от $k-Si$, можно рассматривать как поведение твердого раствора, т.е. как однородный, без фазовых переходов (т.е. в отсутствие границы между фазами с различным содержанием Li), плавно протекающий процесс его насыщения и обеднения литием. При условии ограничения напряжения заряда $a-Si$ электрода величиной 100 мВ механические напряжения при циклировании также являются обратимыми; при этом предотвращается микро-растрескивание активного слоя [18].

Исследования, проведенные главным образом на напыленных тонкопленочных электродах, показали, что $a-Si$ имеет гораздо более высокие параметры циклирования по сравнению с $k-Si$ [14–23]. Высокая сохраняемость обратимой емкости достигнута для напыленных тонких пленок $a-Si$ даже при относительно глубоком циклировании емкостями 2000 $mA \cdot ч/г$ и выше. Например, электрод в виде нанесенного магнетронным напылением на медную фольгу слоя $a-Si$ толщиной 275 нм имеет обратимую емкость 2148 $mA \cdot ч/г$ при $C/2$ и кулоновскую эффективность первого цикла 87,2 %. Сохраняемость емкости такого электрода 78,5 % после 500 циклов [23].

Однако сомнительно, чтобы напыленные тонкопленочные электроды могли серьезно рассматриваться в качестве анодов высокоэнергоемких и относительно дешевых ЛИА из-за их низкой удельной емкости на единицу поверхности и высокой себестоимости процесса напыления. Для промышленности интерес представляют классические "намазные" электроды на основе кристаллических порошков кремния.

Из-за различия потенциалов процессов первого и последующих зарядов электрода с к-Si циклирование такого электрода не может быть выполнено простым ограничением пределов "электрохимического окна", как в случае интеркалируемых материалов, которые имеют одинаковые профили первого и последующих циклов. Поэтому в качестве инструмента для изучения электрохимического поведения к-Si – электродов может быть использована "процедура циклирования". На рис. 3 схематически представлено изменение микроструктуры частицы к-Si при использовании трех возможных процедур (I, II, III) циклирования.

Первые две стратегии основаны на многочисленных экспериментальных данных о более высоком ресурсе циклирования а-Si. Их основная идея состоит в том, чтобы сформировать внешний аморфный слой на исходных частицах кристаллического кремния. Так как а-Si реагирует с литием при несколько более высоких потенциалах чем к-Si, это дает возможность использовать структуру "к-Si – а-Si" подобно "ядру в оболочке". Подобная методика была впервые применена в работе [25].

Кардинальным путем уменьшения механических напряжений, раскрошивания и дезинтеграции к-Si – анодов является ограничение количества внедренного лития посредством контроля степени заряда и разряда (рис. 3, путь I). Эта стратегия исходит из влияния зарядной емкости на ресурс циклирования, так как ограничение количества внедренного Li^+ в значительной мере уменьшает объемные изменения частиц а- Li_xSi .

Однако такое ограничение в реальных ЛИА не осуществимо. Образование *in situ* а-Si (как в случае пути I) в течение начальных циклов так называемого "кондиционирования" (рис. 3, путь II) должно, в принципе, приводить к формированию анодов с боль-

шей циклической емкостью, но по-прежнему с приемлемым циклическим ресурсом. Циклы кондиционирования (т.е. установления требуемого состава) в этом случае означают проведение нескольких циклов при более высокой емкости C_1 (при кондиционировании избегают образования кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), а затем проведение циклирования при более низкой (рабочей) емкости C_2 (т.е. $C_1 > C_2$). После выполнения циклов кондиционирования к-Si функционирует как стабильная механическая основа для а-Si, который служит "резервуаром" для Li^+ – ионов.

Когда последующее циклирование проводят при более низкой емкости C_2 , емкость внешнего аморфного слоя является достаточной, чтобы фазовая граница не распространялась к кристаллическому ядру и структура оставалась стабильной большое число циклов. Циклический ресурс промышленно доступного порошка кремния может быть довольно высоким (более 100 циклов емкостью 900–1000 мА·ч/г), если электрод заряжать до уровня не ниже 170 мВ в последующих, после кондиционирования, циклах [25]. Тем не менее, трудно не согласиться с мнением авторов работы [35], что после выполнения циклов кондиционирования некоторая часть поглощенного Li^+ из катода остается необратимо связанной в аноде и это будет "сводить на нет" преимущество такого ЛИА, который имеет потенциально высокую обратимую емкость анода. С фундаментальной точки зрения эта стратегия выглядит безупречно, но ее реализация для практических целей весьма сомнительна.

К представленной выше стратегии относятся также работы по изготовлению структур "кристаллическое ядро – аморфная оболочка", в которых роль "ядра" выполняет кремниевая нанопроволока или углеродное волокно, а в роли "оболочки" выступает предварительно нанесенный на них аморфный кремний [15, 16]. В работе [15], когда кремниевые нанопроволоки "кристаллическое ядро–аморфная оболочка" циклировались при высоком уровне конечного зарядного потенциала (150 мВ, т.е. с недозарядом электрода), была получена обратимая емкость 1060 мА·ч/г при плотности тока $C/5$ с 85 % сохраняемостью обратимой емкости за 100 циклов (а при заряде до 10 мВ – соответственно 2500 мА·ч/г с сохраняемостью за 30 циклов на уровне 79 %).

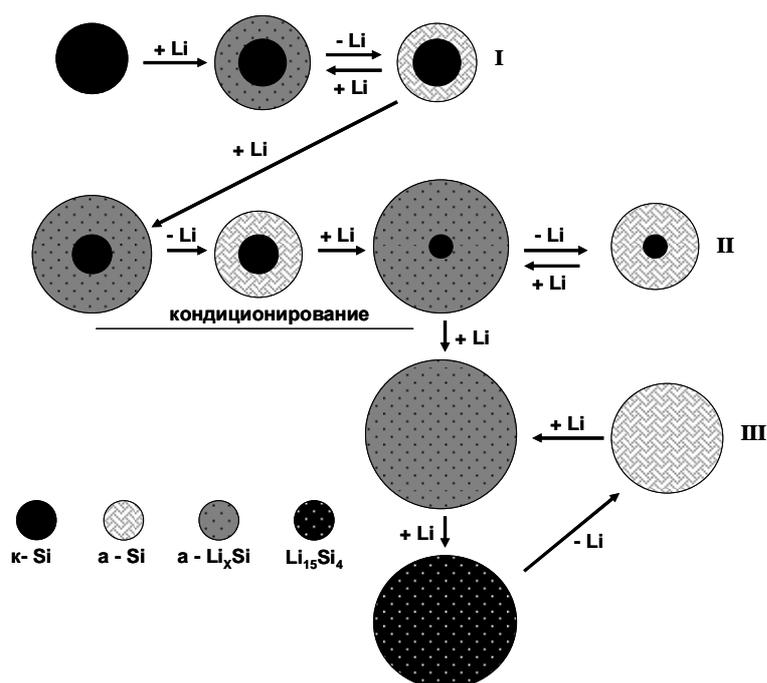


Рис. 3. Схематическое изображение изменения микроstructures частицы кристаллического кремния при использовании "процедуры циклирования" (разбухание и сжатие частицы представлено не в масштабе).

Прим. к рис. 1.

I. Неглубокое "литирование – делиитирование" кристаллического кремния.

При литировании формируется двухфазная микроstructure, состоящая из аморфного сплава "литий – кремний" и еще не подвергнутого литированию кристаллического кремния. Аморфный сплав лития с кремнием формируется в виде оболочки вокруг ядра, в роли которого выступает исходный кристаллический кремний. Делиитирование такой структуры приводит к образованию оболочки из аморфного кремния, окружающей ядро из кристаллического кремния. Если одно и то же количество лития вводится и извлекается, соответственно, при литировании и делиитировании в каждом цикле, а потенциал поддерживается настолько высоким, что исключается внедрение лития в кристаллический кремний, это будет способствовать сохранению микроstructures, образованной после первого цикла (однофазная реакция внедрения / извлечения лития).

II. Кондиционирование (установление требуемого состава).

Если при циклировании потенциал снижают до такого уровня, что становится возможным литирование исходного кремния, то все больше и больше лития может быть введено в частицу кремния в каждом цикле. Тем самым в процесс сплавообразования вовлекается все большее количество кристаллического кремния (так называемое "кондиционирование"). После установления требуемого состава потенциал поддерживают на более высоком уровне, чтобы способствовать сохранению образованной при кондиционировании микроstructures (однофазная реакция внедрения / извлечения лития).

III. Глубокое "литирование – делиитирование" кремния.

Снижение потенциала до очень низкого уровня (близкого к стандартному потенциалу литиевого электрода) приводит к окончательному литированию всего имеющегося на электроде кристаллического кремния с формированием аморфного сплава "литий – кремний", а затем к образованию кристаллической фазы силицида лития $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ с наивысшей достигаемой при комнатной температуре степенью литирования кремния. При делиитировании $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ образуется аморфный кремний, т.е., в данном случае циклирование проводится по механизму двухфазных превращений.

Практическую ценность представляет глубокое литирование – делитирование (циклической емкостью близкой к теоретической) кристаллических порошков кремния (путь III на рис. 3). Однако данная стратегия связана с двухфазными превращениями $\kappa\text{-Si} \rightarrow a\text{-Li}_x\text{Si}$ (одноразовое) и $a\text{-Li}_x\text{Si} \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4 / \text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow a\text{-Li}_2\text{Si}$ (повторяющиеся) с анизотропными механическими напряжениями на границах фаз.

Данная проблема может быть решена созданием функциональных слоев на поверхности кремния, которые приводят к ощутимым изменениям в динамико-механических свойствах таких композитов.

Эффективным подходом является размещение частиц $\kappa\text{-Si}$ внутри проводящей матрицы. Идеальным материалом для такой матрицы является углерод из-за его относительно высокой электронной проводимости, низкого удельного веса и незначительного увеличения объема при внедрении лития. Предполагается, что углеродное покрытие УП на поверхности кремния выполняет одновременно несколько функций: повышает проводимость частиц кремния; сглаживает (как буфер) изменения объема или противодействует (как прочный каркас) давлению увели-

чивающегося в объеме литий-кремниевое сплава при циклировании; изолирует частицы кремния от прямого контакта с компонентами электролита. В целом, это способствует повышению параметров циклирования кремниевых электродов [1, 2, 4, 12, 13, 21, 22, 35]. Тем не менее, природа и механизм улучшающего воздействия углеродного покрытия до сих пор остаются практически неизученными, а выбор материала углерода и условий его нанесения на кремний носят эмпирический характер.

В данной работе впервые установлено, что создание наноразмерных иерархических структур, где полностью литированная фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ образуется внутри пограничного (между этой фазой и углеродным покрытием) слоя аморфной фазы кремния, которая теряет возможность кристаллизации с выделением $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, – эффективный путь преодоления проблем, связанных с процессами обратимого сплавообразования кремния и лития.

На рис. 4а представлены зарядные и разрядные кривые электрода с "микро-Si / Г" в "мягком" (1 и 2 цикла) и "жестком" (3, 52 и 102 цикла) режимах.

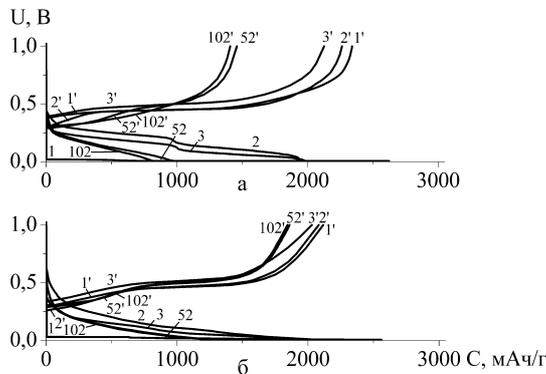


Рис. 4. Зарядные (1, 2, 3, 52, 102) и разрядные (1', 2', 3', 52', 102') кривые электродов с "микро-Si / Г" (а) и "нано-Si / УП" (б). Цифры у кривых соответствуют номерам циклов. U–напряжение на полуэлементе, С–зарядная (разрядная) емкость электрода.

Для первого заряда электрода характерна высокая поляризация обусловленная, кроме прочего, природой применяемого связующего и составом неводного электролита. В отличие от предшествующих исследований циклического поведения электродов с покрытым углеродом кремнием [4, 12, 13, 21, 22, 35], которые проводились только в гальваностатическом режиме, видно, что доля емкости на зарядных кривых, достигаемая после перехода из режима *ит* в режим *ин*, весьма существенна. В режиме *ин* при 5 мВ с падением тока до $C/200$ появляется кинетическая возмож-

ность для практически полного завершения как интеркалирования литием УП, так и процесса образования так называемого "металлического стекла" – $a\text{-Li}_{3,75}\text{Si}$ с выделением кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. На разрядных кривых 1, 2, 3 и, в меньшей мере 52-го цикла, отчетливо видно отвечающее фазовому переходу " $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow a\text{-Li}_2\text{Si}$ " плато в области 450 мВ (1 и 2 циклы) или 500 мВ (3-й и 52-й циклы).

Резкое повышение тока при переходе от 2-го к 3-му циклу (от $C/10$ до $C/2$) почти не сказывается на характере плато в области 450 – 500 мВ, что свидетельствует об относи-

тельно высоких коэффициентах диффузии катиона лития в структуре композита и надежном электрическом контакте активного материала с токоотводом.

В приповерхностных слоях полностью литированных фаз кремния $Li_{15}Si_4$ и углеродного покрытия $Li_y(УП)$ возможно смещение атомов из свойственных объему регулярных положений и их взаимодействие с образованием на границе раздела переходного слоя другой структуры и состава с включениями примесных атомов. Возможно, что в данном случае происходит присущий нанокристаллическим материалам процесс "самоочистки" путем адсорбции примесей на поверхности нанокристалла в процессе его роста, – механизм аналогичный описанному в [36] при допировании Mn в CdSe и ZnSe. В переходном слое исчезает возможность зародышеобразования или роста субкритических зародышей из-за взаимного влияния объема и поверхности [37] с формированием термодинамически предпочтительной кристаллической фазы $Li_{15}Si_4$, что приводит к постепенному переходу некоторой части кремния от образования двухфазной системы ($a-Li_xSi / Li_{15}Si_4$) к однофазной ($a-Li_xSi$, где число x теоретически может уменьшаться до нулевого значения). В результате на границе раздела образуется аморфная фаза, которая улучшает динамико-механические свойства нанокompозита. Оставшаяся часть кремния циклируется по-прежнему с образованием кристаллической фазы $Li_{15}Si_4$ и, взаимодействуя с компонентами электролита из-за постоянно обновляемой поверхности (с раскрошиванием микрочастиц кремния и потерей электрического контакта с распределенным токоотводом), становится электрохимически неактивной. Амorfизация проявляется тем, что напряжение на полуэлементе в начале разряда уже не "подскакивает" так высоко, а длина плато, которое соответствует фазовому переходу " $Li_{15}Si_4 \rightarrow a-Li_xSi$ ", уменьшается и полностью исчезает (примерно к 62-му циклу). После этого зарядно-разрядные кривые имеют линейный характер (на примере 102-го цикла) и полностью отвечают литированию – делитированию образовавшегося аморфного кремния, практически накладываясь одна на другую.

Полученные результаты показывают, что электроды на основе "микро-Si" могут впол-

не удовлетворительно циклироваться, а определяющую роль на параметры циклирования кремниевых электродов оказывают вызванные фазовыми переходами изменения структуры, а не последствия больших изменений их объема. Следовательно, нанокремний не является панацеей для преодоления проблем обратимого электрохимического сплавообразования. Однако многое здесь зависит от правильного выбора связующего и состава электролита.

Создание более тесного контакта между кремнием и углеродом обеспечивает появление более эффективного аморфного слоя (a^*-Si), который препятствует потере электрохимической активности какой-либо части кремния. Это видно из представленных на рис. 4б зарядных и разрядных кривых электрода с "нано-Si / УП" в различных режимах циклирования. Уже в первом полуцикле разряда соответствующая ему кривая вначале имеет линейный характер, свойственный однофазному процессу извлечения лития. Этот участок кривой после третьего цикла немного опускается, что может быть связано с уменьшением поляризации электрода при разряде. Для всех полуциклов разряда (вплоть до 102-го) характерно присутствие плато примерно одинаковой длины, соответствующее фазовому переходу " $Li_{15}Si_4 \rightarrow a-Li_xSi$ ", что свидетельствует о стабильности протекающих процессов обратимого сплавообразования.

Таким образом, можно предположить, что при глубоком литировании – делитировании покрытого углеродом кристаллического кремния формируется многослойный композит (рис. 5) "ядро" ($a-Li_xSi/Li_{15}Si_4$ и $Li_{15}Si_4/a-Li_xSi$) – "оболочки" (a^*-Li_xSi) и $Li_y(УП)$, где полностью литированная фаза $Li_{15}Si_4$ образуется внутри пограничного (между этой фазой и углеродным покрытием) слоя аморфной фазы*, которая теряет возможность кристаллизации с выделением $Li_{15}Si_4$). В аморфном слое примесные (допированные) атомы препятствуют образованию сплошной, макроскопической фазы сплава, вследствие чего соотношение компонентов Li:Si в среде изменяется непрерывным образом. Менее плотная структура аморфного слоя способствует снижению механических напряжений, возникающих при объемном расширении сплава в процессах внедрения и

извлечения ионов лития. Такие композиты являются "активно-активными": наночастицы активной кристаллизующейся фазы кремния заключены в активную наноматрицу аморфного кремния и активную матрицу углеродного покрытия. Нельзя ис-

ключать также возможность структурной самоорганизации на границе раздела между кремнием и углеродом (безотносительно к литированию) аналогично той, которую наблюдали в работе [38] при послойном напылении на электрод кремния и углерода.

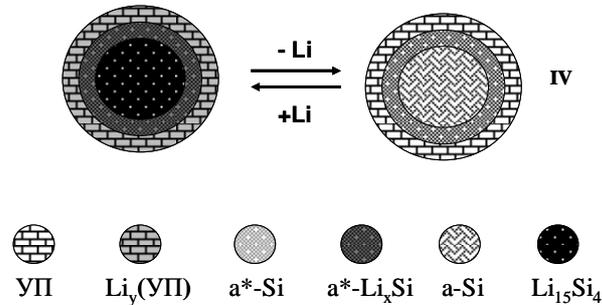


Рис. 5. Схематическое изображение изменения микроструктуры частицы покрытого углеродом кристаллического кремния при литировании – делиитировании (путь **IV** осуществляется аналогично пути **III** на рис. 3).

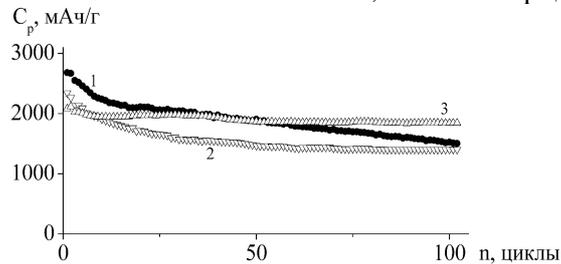
Прим. к рис.5.

IV. Глубокое "литирование – делиитирование" покрытого углеродом кремния.

На границе с углеродным покрытием формируется стабильный (некристаллизующийся) при циклировании слой аморфного кремния, который служит как дополнительная матрица для заключенной в нее двухфазной системы $a\text{-Li}_x\text{Si}/\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{15}\text{Si}_4/a\text{-Li}_z\text{Si}$.

Предложенная нами стратегия позволяет резко увеличить обратимую емкость кремниевых электродов, повысить ее сохраняемость и снизить необратимые потери лития при циклировании.

На рис. 6 приведены зависимости C_p электродов с "нано-Si", "микро-Si / Г" и "нано-Si / УП" от номера цикла. Для электрода с "нано-Si" характерно непрерывное снижение $C_{p(n)}$: после 100 циклов в "жестком" режиме сохраняемость обратимой емкости составляет лишь 59,0 %. Электрод



Эффективность активного материала отрицательного электрода ЛИА характеризуется не только такими параметрами как обратимая емкость и ее сохраняемость, но еще и кулоновской эффективностью циклов $E_n = C_p/C_3$ (%), хотя обычно приводят лишь значе-

с "микро-Si / Г" при $C_{обp} = 2134$ мА·ч/г имеет 65,8 % ее сохраняемости, а падение $C_{p(n)}$ прекращается после 62-го цикла. Формируемая при заряде электрода с "нано-Si / УП" аморфная "оболочка" кремния вокруг подвергающегося кристаллизации "ядра" позволяет при высокой обратимой емкости (2029 мА·ч/г) достигать высокой ее сохраняемости (90,8 % за 100 циклов) в "жестком" режиме nm / pn ($C/2$, 5 мВ, $C/200$), nm ($C/2$, 1,0 В).

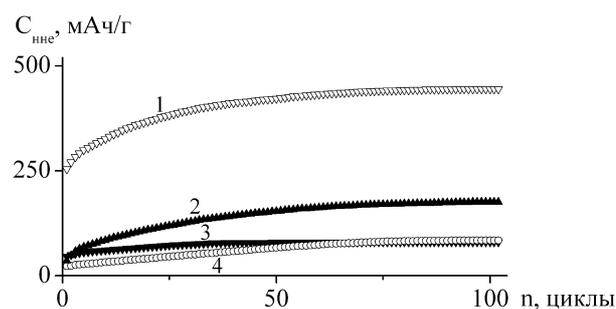
Рис. 6. Зависимости разрядной емкости (C_p) электродов с "нано-Si" (1), "микро-Si / Г" (2) и "нано-Si / УП" (3) от номера цикла (n).

ние E_1 , исходя только из одной причины потери зарядной емкости – формирования пассивирующего (изолирующего полифункционального) слоя в первом цикле [39]. Но необратимые потери зарядной емкости $C_{не} = C_3 - C_p$, обусловленные (по разным причинам)

связыванием ионов лития в продукт, не принимающий в дальнейшем участия в процессе разряда электрода, продолжается и в последующих циклах. В работе [15], как доказательство малой механической "усталости" кремния при циклировании, приведены значения кулоновской эффективности покрытых аморфным кремнием кристаллических нанопроволок (при высоком уровне конечного зарядного потенциала – 150 мВ): 86,2 % в первом цикле, 99–99,7 % в циклах с 5 по 70 и 98,4–99 % от 70-го до 100-го. Однако представляется затруднительным проведение сравнения различных электродов на основе подобного анализа их кулоновской эффективности. Поэтому нами предлагается новый параметр – "накопленная необратимая емкость" $C_{\text{нне}}$:

$$C_{\text{нне}} = \sum_1^n C_{\text{не}} = \sum_1^n (C_z - C_p),$$

который является интегральным показателем



Для всех электродов характерно, что необратимая емкость первого цикла составляет лишь некоторую долю накопленной в последующих циклах необратимой емкости. Значительный вклад в необратимую потерю емкости при первом заряде гибридного электрода с "нано-Si" вносит связывание ионов лития в виде химических соединений с естественным природным слоем оксидных и силанольных функциональных групп, гидратным покровом поверхности, а также с водородными группами, входящими в структуру кремния ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, $\equiv\text{Si-OH}$, H_2O и водород, растворенный в кремнии). Разрушение естественного природного слоя на поверхности кремния сопровождается формированием пассивирующего слоя из продуктов восстановления компонентов электролита [1]. Из-за протекания вторичных реакций и процессов "растворения – осаждения", которые способствуют накоплению менее растворимых продуктов, физико-химические свойства пассивирующего

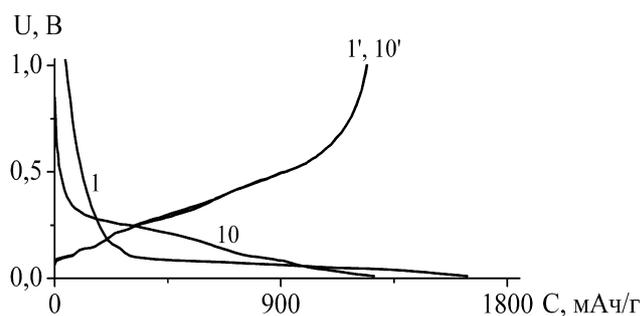
невосполнимой потери лития в побочных процессах.

Анодный материал может обладать высокой обратимой емкостью, высокой кулоновской эффективностью первого цикла и высокой сохраняемостью обратимой емкости, но даже незначительное отклонение величины E_p от 100 % в каждом цикле будет приводить к высоким значениям $C_{\text{нне}}$ при длительном циклировании и такой материал становится практически бесполезным.

Представленные на рис. 7 кривые роста накопленной необратимой емкости гибридных электродов на основе смеси синтетического графита MAG и кристаллического кремния в виде "нано-Si", "микро-Si / Г", "нано-Si / УП" при продолжительном циклировании в "мягком" (первые 2 цикла) и "жестком" (последующие 100 циклов) режимах количественно отражают происходящие на них побочные процессы.

Рис. 7. Зависимости накопленной необратимой емкости ($C_{\text{нне}}$) гибридных электродов на основе смеси MAG и "нано-Si" (1), "микро-Si / Г" (2), "нано-Si / УП" (3) в соотношении 95 : 5 (по массе) в сравнении с графитовым электродом MAG (4) от номера цикла (n).

слоя, сформированного в первом и в последующих циклах, отличаются. Формирование пассивирующего слоя на поверхности электрода не является единственной причиной необратимого связывания ионов лития. Кроме поверхностного возможен также необратимый захват ионов лития в объеме электродного материала. В случае гибридного электрода с "нано-Si / УП" важным обстоятельством является то, что в составе пассивирующего слоя на УП отсутствуют фторсодержащие соединения кремния и углерода, но зато в большом количестве присутствуют силоксановые группы [1]. Еще одним доказательством более важной роли углерода в формировании аморфного кремния, чем простое противодействие УП (как прочного каркаса) давлению увеличивающегося в объеме литий-кремниевого сплава, является поведение при циклировании гибридного электрода с композитом "нано-Si / УП (9 : 1)", в котором УП представлен в виде тонкого слоя (рис. 8).



При заряде такого электрода до 10 мВ циклические кривые (после первого полуцикла) имеют линейный характер без какого-либо заметного плато напряжения. Более того, кривые разрядных полуциклов практически накладываются одна на другую, что свидетельствует о высокой сохраняемости обратимой емкости. Относительно низкая кулоновская эффективность первого цикла гибридного электрода данного состава связана с наличием в нем большого количества синтетического графита KS6, вклад которого в необратимую потерю зарядной емкости слишком высок [11].

Таким образом, присутствие даже тонкого слоя УП на поверхности "нано-Si" способствует аморфности, стабилизируя твердый раствор $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$ на атомном уровне и предотвращая появление кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, с протеканием процесса циклирования по однофазному механизму.

Принимая во внимание особенности формирования аморфной фазы кремния в присутствии углерода, можно надеяться, что высококачественным исходным материалом для углеродного покрытия могут оказаться несколько более крупные, чем "нано-Si", порошки кремния.

ВЫВОДЫ

Определяющую роль на параметры циклирования кремниевых электродов оказывают вызванные фазовыми переходами изменения структуры, а не последствия больших изменений их объема. Создание наноразмерных иерархических структур, где полностью литированная фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ образуется внутри пограничного (между этой фазой и углеродным покрытием) слоя аморфной фазы кремния, которая теряет возможность кристаллизации с выделением $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, — эффективный путь преодоления проблем, связанных с процессами обратимого сплавообразования кремния и лития.

Рис. 8. Зарядные (1, 10) и разрядные (1', 10') кривые гибридного электрода на основе смеси (2 : 1) KS6 и "нано-Si / УП (9 : 1)" в режиме: *nm* (300 м·А/г, 10 мВ), *nm* (100 м·А/г, 1,0 В). Цифры у кривых — номера циклов. U — напряжение на полуэлементе, C — зарядная (разрядная) емкость электрода.

Электрод с покрытым углеродом нанокремнием показывает высокую обратимую удельную емкость 2029 мА·ч/г, эффективность первого цикла 81,3 % и сохраняемость обратимой емкости 90,8 % после 100 циклов в режиме *пт/пн* (C/2, 5 мВ, C/200), *пт* (C/2, 1,0 В) при низкой накопленной необратимой емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Коваленко И.О., Картель Н.Т. Углеродное покрытие микро- и нанокремния: прогресс кремниевых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Химия, физика и технология поверхности. — 2009. — Вып. 15. — С. 144–153.
2. Куксенко С.П. Необратимые потери емкости при внедрении/экстракции лития в графит — кремниевых электродах // Химия, физика и технология поверхности. — 2008. — Вып. 14. — С. 123–128.
3. Superfine Particle Technology / Eds. N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashu. — London: Springer-Verlag, 1992. — 223 p.
4. Park M.-H., Kim M.G., Joo J. et al. Silicon Nanotube Battery Anodes // Nano Lett. — 2009. — V. 9, N 11. — P. 3844–3847.
5. Коваленко И.О., Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А. Влияние состава органического электролита на электрохимические параметры кремниевых анодов литий-ионных аккумуляторов // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Тез. докл. междунар. научн. конф. (1–4 декабря, 2009, Харьков, Украина). — С. 42.
6. Limthongkul P., Jang Y.-I., Dudney N.J., Chiang Y.-M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage // Acta Mater. — 2003. — V. 51, N 4. — P. 1103–1113.
7. Ryu J.H., Kim W., Sung Y.E., Oh S.M. Failure

- modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7, N 10. – P. 306–309.
8. *Li J., Lewis R.B., Dahn J.R.* Sodium Carboxymethyl Cellulose: A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2007. – V. 10, N 2. – P. A17–A20.
 9. *He J., Lilley C.M.* Surface Effect on the Elastic Behavior of Static Bending Nanowires // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8, N 7. – P. 1798–1802.
 10. *Gordon M.J., Baron T., Dhalluin F. et al.* Size Effects in Mechanical Deformation and Fracture of Cantilevered Silicon Nanowires // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 2. – P. 525–529.
 11. *Holzappel M., Buqa H., Krumeich F. et al.* Chemical vapor deposited silicon/graphite compound material as negative electrode for lithium-ion batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2005. – V. 8, N 10. – P. A516–A520.
 12. *Ng S.-H., Wang J., Wexler D. et al.* Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45, N 41. – P. 6896–6899.
 13. *Datta M.K., Kumta P.N.* Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite anodes for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 165, N 1. – P. 368–378.
 14. *Chan C.K., Peng H., Liu G. et al.* High performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature Nanotech.* – 2008. – V. 3, N 1. – P. 31–35.
 15. *Cui L.-F., Ruffo R., Chan C.K. et al.* Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 1. – P. 491–495.
 16. *Cui L.-F., Yang Y., Hsu C.-M., Cui Y.* Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 9. – P. 3370–3374.
 17. *Kang K., Lee H.-S., Han D.-W. et al.* Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity three-dimensional Li-ion battery // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 053110/1–3.
 18. *Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H. et al.* Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode // *J. Power Sources.* – 2001. – V. 97–98. – P. 191–193.
 19. *Takamura T., Ohara S., Uehara M. et al.* A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life // *J. Power Sources.* – 2004. – V. 129, N 1. – P. 96–100.
 20. *Roginskaya Yu.E., Kulova T.L., Skundin A.M. et al.* Lithium Insertion into Silicon Films Produced by Magnetron Sputtering // *Russian J. Electrochem.* – 2008. – V. 44, N 9. – P. 992–1001.
 21. *Roginskaya Yu.E., Kulova T.L., Skundin A.M. et al.* New type of the nanostructured composite Si/C electrodes // *Russian J. Electrochem.* – 2008. – V. 44, N 11. – P. 1197–1203.
 22. *Arie A.A., Song J.O., Lee J.K.* Structural and electrochemical properties of fullerene-coated silicon thin film as anode materials for lithium secondary batteries // *Mat. Chem. Phys.* – 2009. – V. 113, N 1. – P. 249–254.
 23. *Chen L.B., Xie J.Y., Yu H.C., Wang T.H.* An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – V. 39, N 8. – P. 1157–1162.
 24. *Obrovac M.N., Christensen L.* Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7, N 5. – P. A93–A96.
 25. *Obrovac M.N., Krause L.J.* Reversible cycling of crystalline silicon powder // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, N 2. – P. A103–A108.
 26. *Li J., Dahn J.R.* An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, N 3. – P. A156–A161.
 27. *Hatchard T.D., Dahn J.R.* In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151, N 6. – P. A838–A842.
 28. *Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M. et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131, N 26. – P. 9239–9249.
 29. *Chevrier V.L., Dahn J.R.* First Principles Model of Amorphous Silicon Lithiation //

- J. Electrochem. Soc. – 2009. – V. 156, N 6. – P. A454–A458.
30. *Chevrier V.L., Zwanziger J.W., Dahn J.R.* First principles studies of silicon as a negative electrode material for lithium-ion batteries // *Can. J. Phys.* – 2009. – V. 87, N 6. – P. 625–632.
31. *Chevrier V.L., Dahn J.R.* First Principles Studies of Disordered Lithiated Silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, N. 4. – P. A392–A398.
32. *Thompson A.H.* Electrochemical Potential Spectroscopy: A New Electrochemical Measurement // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126, N 4. – P. 608–616.
33. *Wen C.J., Huggins R.A.* Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system // *J. Solid State Chem.* – 1981. – V. 37, N 3. – P. 271–278.
34. *Nesper R., Schnering H.G.* $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase // *J. Solid State Chem.* – 1987. – V. 70, N 1. – P. 48–57.
35. *Dimov N., Xia Y., Yoshio M.* Practical silicon-based composite anodes for lithium-ion batteries: Fundamental and technological features // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 171, N 2. – P. 886–893.
36. *Erwin S.C., Zu L., Haftel M.I., Efros A.L.* Doping semiconductor nanocrystals // *Nature.* – 2005. – V. 436, N 7. – P. 91–94.
37. *Lee B.-S., Burr G.W., Shelby R.M. et al.* Observation of the Role of Subcritical Nuclei in Crystallization of a Glassy Solid // *Science.* – 2009. – V. 326, N 5955. – P. 980–984.
38. *Kupriyanov L.Yu., Galyamov L.Yu., Kozlova N.V., Roginskaya Yu.E.* Self-Organization in Thin Films of Nanocomposite Silicon-Carbon // *Nanotechnologies in Russia.* – 2009. – V. 4, N 7-8. – P. 499–502.
39. *Kulova T.L.* Irreversible capacity of the amorphous silicon thin-film electrodes // *Russian J. Electrochem.* – 2008. – V. 44, N 5. – P. 525–529.

Поступила 15.01.2010, принята 12.03.2010

Формування стабільної аморфної фази у вкритому вуглецем кремнії в умовах глибокого електрохімічного літіювання

С.П. Куксенко, І.О. Коваленко, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, spkuksenko@rambler.ru*

Вивчена електрохімічна поведінка мікро- і нанопорошків кремнію з нанесеним фізичним (механічний розмол) і хімічним (піроліз) методами вуглецевим покриттям як активних матеріалів негативного електроду літій-іонних акумуляторів. Встановлено унікальну роль вуглецю у формуванні стабільної (тобто такої, що не кристалізується) аморфної фази у зовнішньому шарі кремнію при його глибокому літіюванні. Ця фаза сприяє покращенню зберігання оборотної ємності кремнієвих електродів і зниженню їхньої накопиченої необоротної ємності. Вкритий вуглецем нанокремній має оборотну питому ємність 2029 мАгод/г, ефективність першого циклу 81,3 % і зберігання оборотної ємності 90,8 % після 100 циклів в режимі пс/пн (C/2, 5 мВ, C/200), пс (C/2, 1,0 В).

Forming a Stable Amorphous Phase in the Carbon-Coated Silicon upon Deep Electrochemical Lithiation

S.P. Kuksenko, I.O. Kovalenko, Yu.A. Tarasenko, N.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov street, Kyiv 03164, Ukraine, spkuksenko@rambler.ru*

Investigation of electrochemical behaviour of the micro- and nanosilicon powders, coated with carbon by physical (mechanical milling) and chemical (pyrolysis) methods, as anodes for Li-ion batteries have been carried out. Unique role of carbon in forming a stable (noncrystalized) amorphous phase in silicon outer region upon deep lithiation has been revealed. The amorphous phase facilitates to enhancing the capacity retention and decreasing the accumulated irreversible capacity of the silicon electrodes. Carbon-coated nanosilicon composite has the reversible capacity 2029 mAh/g, first cycle efficiency 81.3 % and capacity retention 90.8 % after 100 cycles in the mode: cc/cv (C/2, 5 mV, C/200), cc(C/2, 1.0 V).