

УДК 544.6:544.72

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СИСТЕМЫ Si_nLi_m

С.П. Куксенко*, В.С. Куць, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель

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

Эффективными, но неосуществимыми в промышленных литий-ионных аккумуляторах, способами повышения параметров циклирования Si -электродов являются ограничение заряда высокими потенциалами и проведение заряда большими токами, то есть сокращение времени нахождения электрода при низких потенциалах относительно Li^+/Li^0 . Эти способы широко используются в академических исследованиях без учета практической применимости полученных результатов. В работе экспериментально показано, что подавляя кристаллизацию $\alpha\text{-SiLi}_x$ в $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ и способствуя формированию аморфных или наноструктурных состояний сплавов литий – кремний, можно существенно улучшить электрохимические параметры кремнийсодержащих электродов литий-ионных аккумуляторов при заряде в режиме, который применяется для реальных изделий. Особенности поведения электрохимической системы Si/Li обоснованы квантовохимическими расчетами кластерных моделей сплава Si_nLi_m в зависимости от соотношения числа атомов Si и Li . Для этого на теоретическом уровне рассмотрено пространственное и электронное строение нанокластеров Si_n ($n = 2\text{--}16$) и Si_nLi_m ($n = 4, 8, 12, 16$; $m = 2\text{--}54$).

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимически формируемые сплавы лития с оловом, алюминием и кремнием привлекают пристальное внимание как активные компоненты отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в связи с их относительно высокой теоретической удельной емкостью (весовой и объемной) и способностью к обратимому заряду–разряду (циклированию) в области потенциалов, близких к стандартному потенциалу литиевого электрода [1]. Так, олово уже нашло практическое применение в выпускаемых корпорацией Sony аккумуляторах торговой марки Nexelion [2] в виде "аморфного" композита Sn-Co-C (с размером частиц менее 300 нм), получаемого механическим размолотом в высокоскоростной вибромельнице. На очереди кремний – доступный и недорогой материал, электроды на основе которого могут обеспечить гораздо более высокие, по сравнению с оловом и алюминием, электрохимические параметры ЛИА [1, 3].

Для максимально полной реализации преимуществ обратимой электрохимической реакции сплавообразования Si и Li необходимо фундаментальное понимание протекающих при этом процессов. В настоящей работе предпринята попытка объяснить особенности поведения электрохимической системы Si/Li квантовохими-

ческими расчетами сплава Si_nLi_m в зависимости от соотношения числа атомов Si и Li в нанокластере. Для этого на теоретическом уровне рассмотрено пространственное и электронное строение нанокластеров Si_n ($n = 2\text{--}16$) и Si_nLi_m ($n = 4, 8, 12, 16$; $m = 2\text{--}54$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли нанопорошок кремния (нано-Si) с размером частиц 30–50 нм и удельной поверхностью 70–80 м²/г, а также синтетический графит промышленной марки KS6 (фирмы TIMCAL SA, Швейцария) с размером частиц (изометрического типа) 6,5 мкм (d_{90}) и удельной поверхностью 20,0 м²/г. Углеродное покрытие (УП) на частицы кремния наносили путем высокотемпературного разложения органических прекурсоров при соотношении нано-Si: УП, равном 9:1 по массе.

Электрохимические исследования проводили на так называемых "намазных" электродах. Механические смеси нано-Si/KS6 и (нано-Si/УП)/KS6 готовили соответственно в соотношениях 1:4 и 1:2 по массе. При изготовлении электродной массы в качестве связующего применяли поливинилиденфторид (ПВДФ). Суспензию из 85 мас. % смеси нано-Si/KS6 или (нано-Si/УП)/KS6 с 15 мас. % ПВДФ (растворенного в 1-метил-2-пирролидиноне) наносили равномерным слоем толщиной

* контактный автор spkuxenko@rambler.ru

70–90 мкм на медную фольгу толщиной 20 мкм, выполняющую роль токоотвода. Предварительную сушку полученных электродных лент проводили при 120°C в течение 30 мин. Затем электродную ленту уплотняли на вальцах до рабочей толщины 50–70 мкм и подвергали окончательной сушке в вакууме при температуре 130°C не менее 10 ч. Из электродных лент вырезали рабочие диски диаметром 12 мм. Содержание nano-Si в электродах составляет 1,5–2 мг/см².

Электрохимическое поведение электродов изучали в полуэлементах, в которых металлический литий служит одновременно противозатродом и электродом сравнения. Для этого пропитанные органическим электролитом (1М раствор LiPF₆ в смеси фторэтиленкарбоната (ФЭК) и этилметилкарбоната (ЭМК) (30:70 об.%) с добавкой 3 мас.% винилкарбоната (ВК) и 2 мас.% этиленсульфата (ЭС)) исследуемый электрод и микропористый сепаратор, диск литиевой фольги и для компенсации оставшегося объема диски из меди и никелевой пены наслаивали последовательно в заполненном аргоном боксе, содержание H₂O и O₂ в котором было менее 1 ppm каждого, и герметизировали в виде стандартных элементов габарита 2016 с последующей технологической выдержкой до начала циклирования в течение 24 ч. Содержание воды в применяемом электролите не превышало 10 ppm (титрование по Фишеру).

Циклирование полуэлементов проводили при 25°C в режиме постоянного тока (*nm*) и в смешанном режиме: постоянный ток (*nm*) и постоянный ток/постоянное напряжение (*nm/nv*). Условная запись применяемых в данной работе режимов заряда-разряда: *nm* (300 мА/г, 10 мВ) и *nm* (100 мА/г, 1,0 В); *nm/nv* (250 мА/г, 10 мВ, 25 мА/г) и *nm* (250 мА/г, 1,0 В). При заряде (т.е. при внедрении ионов лития) в режиме *nm/nv* ток удерживали на заданном уровне (250 мА/г из расчета на количество активных материалов – nano-Si и графита) до тех пор, пока напряжение не снизится до необходимой величины (10 мВ). Затем, для максимального насыщения материала литием, напряжение на полуэлементе удерживали на указанном уровне до тех пор, пока ток не уменьшится до заданного значения (25 мА/г). Именно смешанный режим заряда применяется для реальных изделий.

Квантовохимические расчеты системы Si_nLi_m проводили полуэмпирическим методом PM3 самосогласованного поля (пакет программ Нурер

Chem 7), который, как и методы *ab initio* (DFT, UHF), адекватно описывает межмолекулярные взаимодействия (донорно-акцепторные, "молекула – поверхность") и энергетику кластерообразования.

Рассчитанные методом PM3 в соответствии с ур. (1) характеристики стабильности ${}_2E(n)$ кластеров Si_n качественно совпадают с данными, полученными в работах [4, 5] методами *ab initio* (DFT, UHF), что видно из рис. 1, причем коэффициент корреляции между величинами ${}_2E(\text{PM3})$ и ${}_2E(\text{DFT})$ равен 0,833.

$${}_2E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n); n = 3-16. \quad (1)$$

Кроме того, рассчитанные для кластеров Si_n величины вертикальных потенциалов ионизации IP(PM3) хорошо согласуются со значениями IP(MP2/6-31G(d)), полученными в работе [6]

$$\text{IP}(\text{MP3}) = 1,325 \cdot \text{IP}(\text{MP2/6-31G(d)}) - 3 < 100; \quad (2) \\ n = 9 (12-20), r = 0,943.$$

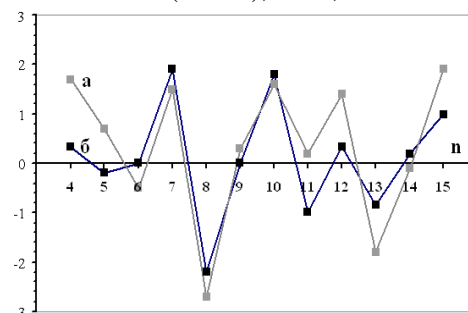


Рис. 1. Характеристики стабильности (вторые производные по энергии) кластеров Si_n

Геометрическое строение кластеров Si₁₅ и Si₄Li₄, рассчитанное как методом PM3, так и MP2/3-21G(d), также практически одинаково (рис. 2).

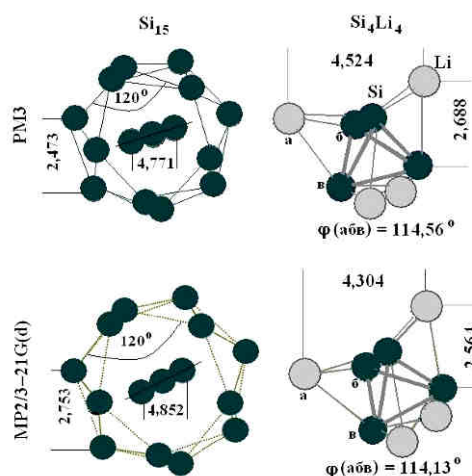


Рис. 2. Пространственное строение нанокластеров Si₁₅ и Si₄Li₄

Таким образом, полуэмпирический метод само-согласованного поля РМЗ может быть использован для квантовохимических расчетов электронного строения нанокластеров Si_n и Si_nLi_m .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что как кристаллическая (к-Si), так и аморфная (а-Si) модификации кремния могут обратимо удерживать атомы лития и имеют одинаковую удельную емкость [7–15]. При описании процесса литирования кремния за конечный продукт часто принимают фазу $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ (или даже $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$), исходя из фазовой диаграммы состояния системы Si–Li [16], и эта точка зрения существовала длительное время, с той поры, как начали изучать поведение Si-анодов в ЛИА. Дело в том, что на кривых "потенциал – состав" при литировании кремниевого электрода в расплаве LiCl при 415°C имеются четко выраженные ступени, которые соответствуют четырем кристаллическим фазам: $\text{Si}_7\text{Li}_{12}$, Si_3Li_7 , $\text{Si}_4\text{Li}_{13}$, $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$ (позднее конечная фаза была уточнена как $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$).

Обровка и Кристинсен [17] впервые идентифицировали $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ посредством *ex situ* рентгеновской дифракции как конечный продукт литирования для к-Si при комнатной температуре при потенциалах ниже 50 мВ (отн. Li^+/Li^0) с теоретической удельной емкостью 3579 мАч/г. Хатчард и Дэн [18] также наблюдали образование интерметаллида $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ посредством *in situ* рентгеновской дифракции в а-Si-пленках при потенциалах ниже 30 мВ (отн. Li^+/Li^0).

При комнатной температуре два плато потенциалов вначале присутствуют в более или менее явном виде на зарядной (электровосстановление) кривой электрода на основе кристаллической формы кремния (рис. 3а), что соответствует превращению к-Si в а-SiLi_x и его последующей кристаллизации в $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ при очень низких потенциалах [15–20]. По-видимому, кристаллографические положения атомов кремния и лития в "металлическом стекле" а-SiLi_{3,75} и интерметаллиде $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ являются очень близкими. Внедрение в к-Si большого количества лития сопровождается огромным увеличением объема – до 280% в случае образования кристаллической фазы $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ [17].

При извлечении лития $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ превращается в а-SiLi_z (разрядное плато в области ~0,45 В отн. Li^+/Li^0), а затем а-SiLi_x делитируется до а-Si. Образование а-Si, а не к-Si после полного делитирования сплава Li–Si обусловлено, очевидно,

низкой подвижностью атомов кремния из-за ковалентного связывания (температура плавления кремния 1414°C). В последующих зарядных полуциклах происходит насыщение литием твердого раствора а-SiLi_x, а при низких потенциалах и малых токах вновь образуется метастабильная кристаллическая фаза $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$. Таким образом, интерметаллид $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ сосуществует с а-SiLi_x или а-SiLi_z в виде двухфазных областей (рис. 3а и рис. 4).

Экспериментальное изучение кристаллографических и электрохимических параметров $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ и их теоретическое обоснование проведено также в работах [21–28].

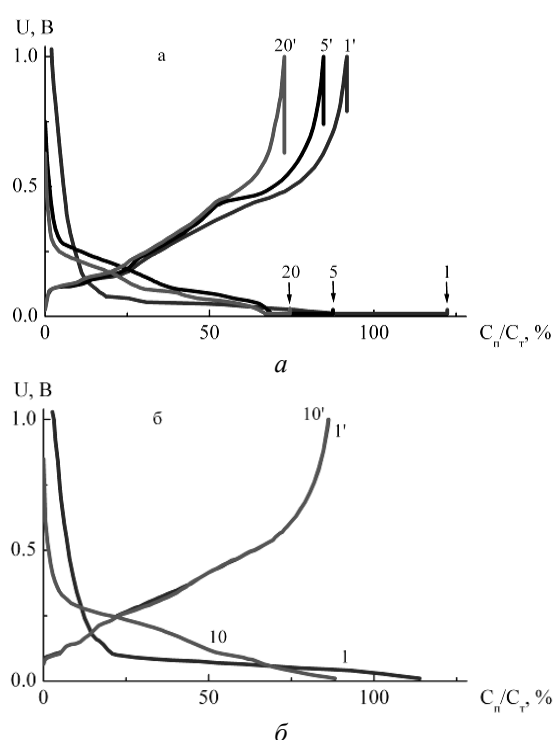


Рис. 3. Циклическое поведение электродов на основе nano-Si/KS6 (а) и (nano-Si/YIP)/KS6 (б) в режимах длительного (а) и кратковременного (б) нахождения при низких потенциалах. Содержание nano-Si в активной массе электрода: 20 мас. % (а); 30 мас. % (б). Режимы заряда – разряда: *nm/nm* (250 мА/г, 10 мВ, 25 мА/г) и *nm* (250 мА/г, 1,0 В) (а); *nm* (300 мА/г, 10 мВ) и *nm* (100 мА/г, 1,0 В) (б). U – потенциал электрода отн. Li^+/Li^0 (В), C_p/C_T – доля реализуемой емкости от теоретической (%).

Вертикальные линии в конце кривых отображают изменение потенциала в момент изменения направления протекания тока; стрелками отмечены концы зарядных кривых; цифры у кривых – номера полуциклов

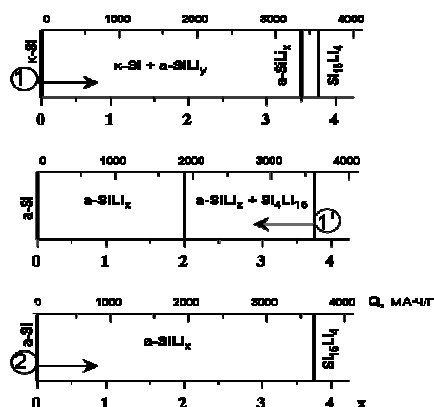


Рис. 4. Фазовая диаграмма процессов литирования – делитирования кремниевого электрода. Цифрами показаны номера полуциклов заряда (1 и 2) и разряда (1'), а стрелками – направление процессов. При построении использованы данные работы [19]

В исследовании [27], исходя из общих энергий реагентов и их продуктов, были рассчитаны равновесные потенциалы реакций образования интерметаллидов. Для составов Si_1Li_1 , $\text{Si}_7\text{Li}_{12}$, Si_1Li_2 , Si_2Li_7 , $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ и $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$ они изменяются в ряду +435, +422, +340, +284, +306 и +253 мВ соответственно. Из этой непрерывно уменьшающейся последовательности исключением является состав Si_2Li_7 . Более высокий потенциал, чем Si_2Li_7 , имеет $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$, т.е. термодинамически более предпочтительным является образование $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$, а не Si_2Li_7 . Этот вывод служит еще одним аргументом в пользу предположения Обровака и Кристинсена [17] о том, что именно интерметаллид $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ ($\text{SiLi}_{3,75}$) электрохимически образуется при комнатной температуре в области близкой к 0,0 В отн. Li^+/Li^0 .

Убедительные доказательства образования $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ (с теоретической удельной емкостью 3579 мА·ч/г) как предельного состава литирования кремния при комнатной температуре приводятся в статье [28], авторы которой изучали природу фаз сплава Si–Li, образующихся в электрохимическом процессе на электроде из a-Si (толщиной 650 ± 30 нм) при различных температурах от 25 до 120°C. Электрохимическое литирование кремниевого электрода проводили при 0,0 В (отн. Li^+/Li^0) посредством длительного (от 12 ч до 1 недели) короткого замыкания с противоэлектродом из металлического лития. При 25–85°C образуется кристаллическая фаза $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$, а в области 100–120°C – $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ (4008 мА·ч/г), что доказано рентгенографическим анализом и электрохимическими спектрами (плотность тока очень

низкая – 15 мА/г, для того чтобы избежать уменьшения емкости электрода из-за поляризации). При делитировании $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ превращается в a-SiLi_x. Поскольку кристаллизация в $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ кинетически затруднена, фаза $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ не появляется в последующих циклах даже при 120°C. Повторное образование $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ возможно только после длительного (не менее 24 ч) литирования электрода при потенциале 0,0 В и температуре 100–120°C. Доказано также, что $\text{Si}_5\text{Li}_{21}$ имеет более разупорядоченную решетку, чем $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$.

Таким образом, имеются достаточные основания полагать, что именно $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ – это предельный состав литирования кремния при комнатной температуре, что находится в хорошем согласии с приведенными в литературе значениями обратимой удельной емкости кремниевых электродов. Среди них наиболее высокие значения достигнуты при циклировании электродов на основе: покрытых тонким слоем аморфного углерода кремниевых нанотрубок (с толщиной стенок ~40 нм) – 3247 мА·ч/г при кулоновской эффективности первого цикла 89% (заряд – разряд током C/5 в диапазоне от 0 до 1,5 В) [13], что не превышает теоретически достижимую величину 3579 мА·ч/г; кремниевых нанопроводов (диаметром 100 нм) в диапазоне 0,01–2,00 В (в гальваностатическом режиме) на протяжении 50 циклов – 3706 мА·ч/г с образованием $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$, при беспрецедентно высокой, по утверждению авторов работы [29], кулоновской эффективности первого цикла – 97% (кулоновская эффективность остальных циклов была 98–99%, если следовать тексту указанной статьи, и 95–99%, как видно из приведенных в ней графиков); микросфер размером 15–35 мкм с удельной поверхностью 24 м²/г в виде разветвленных структур, полученных осаждением кремния путем разложения силана SiH_4 на поверхность графитизированной сажи. При этом условия были подобраны таким образом, чтобы осаждающийся кремний обеспечивал формирование наносфер (~30 нм) и не мигрировал. Полученные композиты были сшиты между собой в процессе CVD-осаждения углерода при разложении C_3H_6 при 700°C [30]. Авторы работы заявляют, что им удалось достичь обратимой емкости по кремнию ~3670 мА·ч/г в гальваностатическом режиме (при C/20, то есть примерно 200 мА/г) в диапазоне 0–1,1 В, которая является наивысшей величиной среди когда-либо полученных для кремниевых наночастиц. Данное исследование имеет слишком много методологических

ошибок (например, не учитывается истощение электролита в порах синтезированных структур, блокирование пор из-за газовой выделения в процессе формирования пассивирующего слоя и т.д.), чтобы принимать во внимание ее результаты.

Следует отметить и предостеречь, что наиболее типичные ошибки при работе с нанокремниевыми материалами возникают при определении массы нано-Si, а также из-за неоднородного осаждения нано-Si на рабочую поверхность электрода (иногда приходится работать с очень малыми количествами активного материала – порядка десятых или даже сотых долей мг на 1 см² площади электрода).

Весьма эффективными (но неосуществимыми в реальных ЛИА) способами повышения параметров циклирования Si-электродов (используемыми в большинстве публикуемых исследований, кстати, без учета практической применимости полученных результатов) являются ограничение заряда высокими потенциалами или сокращение времени нахождения при низких потенциалах и, тем самым, перевод двухфазного процесса сплавообразования в однофазный (рис. 3б). Действительно, высокая сохраняемость обратимой емкости сплавов Si_nLi_m в анодах ЛИА легко достигается, если избегать образования кристаллической фазы Si_4Li_{15} , т.е. проведением циклирования не по схеме



а по пути



Практически осуществимым решением проблемы может быть создание наноразмерных иерархических структур [10, 31–34].

Для объяснения особенностей поведения электрохимической системы Si/Li при глубоком циклировании проведены квантовохимические расчеты электронного и пространственного строения нанокластеров Si_4Li_m ($m = 2–16$) и ($m = 2–48$), моделирующих системы Si_nLi_m , а также их функций плотности состояний (локальных по атомам Si и Li) [35, 36]. Полученные результаты (рис. 5) показывают, что по мере накопления атомов лития в нанокластерах Si_4 и Si_{12} (увеличение соотношения $\alpha = m/n$) первоначальные электронные и пространственные характеристики систем Si_nLi_m изменяются. Наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны ($\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$), что приводит к росту электронной проводимости системы и способствует осуществлению электронообменных процессов. При этом в

нанокластерах Si_nLi_m электронная плотность переносится от Li-подсистемы на Si-подсистему, причем электрон-донорные свойства увеличиваются (величины $E_{ВЗМО}$ сдвигаются на $\sim 3–4$ эВ в сторону положительных энергий), а электрон-акцепторные – уменьшаются (величины $E_{НСМО}$ сдвигаются на $\sim 2–3$ эВ в сторону положительных значений) по сравнению с соответствующими кластерами Si_n .

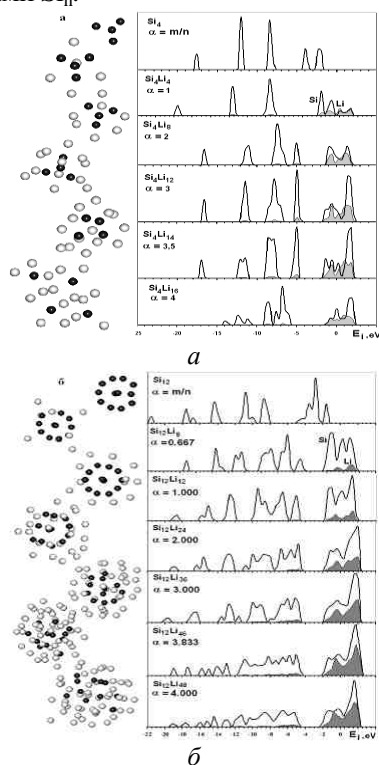


Рис. 5. Пространственное строение и локальные (по атомам Si и Li) функции плотности состояний нанокластеров Si_4Li_m (а) и Li_m (б)

Изменение формы функций плотности состояний нанокластеров Si_4Li_m и $Si_{12}Li_m$ позволяет предположить, что с увеличением количества атомов лития в нанокластерах Si_nLi_m разрушается исходная пространственная и зонная структура нанокластеров Si_n . Действительно, как видно из рис. 5, при значениях коэффициента $\alpha \leq 2$ еще сохраняется (хотя и в несколько искаженном виде) первоначально существовавшая пространственная и зонная структура кластеров кремния Si_4 и Si_{12} . По мере увеличения содержания атомов лития в системах Si_nLi_m в кремниевых подсистемах нанокластеров Si_4Li_m и $Si_{12}Li_m$ наблюдается постепенное обобществление орбиталей кремния и лития, энергетический спектр систем Si_nLi_m становится похожим на спектр молекулярных систем без зонной структуры. Появляются четкие границы потолка валентной зоны E_v (E_v стремится

к значению вертикального потенциала ионизации системы – высшей занятой молекулярной орбитали, ВЗМО) и дна зоны проводимости E_n (низшей свободной молекулярной орбитали, НСМО).

Из рис. 5 также видно, что в наноклстерах Si_nLi_m ($\alpha > 3,75$) происходит не только разрушение их кристаллической и зонной структур, но и осуществляется дробление относительно больших наноклстеров Si_nLi_m на несколько более мелких $Si_{n1<n}Li_{m1<m}$. При этом расстояния между атомами кремния в Si_nLi_m могут значительно превышать таковые в Si_n . Так, в кластере Si_{12} присутствуют только два расстояния 2,52 и 4,93 Å, тогда как в кластере $Si_{12}Li_{36}$ ($\alpha = 3$) – 2,56... 4,25... 5,23 ... 6,57 Å, а в кластере $Si_{12}Li_{46}$ ($\alpha = 3,83$) – от 2,67 до 7,64 Å.

Величины $d = 2,52-2,67$ Å указывают на прямое связывание атомов кремния в таких системах, а значения $d > 4,25$ Å – на отсутствие связей Si-Si [27], то есть на разрушение исходного пространственного строения кремниевых электродных материалов. С увеличением числа циклов нарастает электрическая изоляция частиц сплава, уменьшается обратимая емкость и растет омическая составляющая поляризации электрода, что проявляется в увеличении величины падения напряжения на полужелателе в момент изменения направления протекания тока, особенно заметное в его разряженном состоянии, когда электропроводность сплава при извлечении лития резко уменьшается (рис. 3а).

Из рис. 6 видно, что литирование кластера Si_{12} приводит к разрыхлению его начальной структуры (увеличению объема) и увеличению проводимости системы Si_nLi_m (уменьшению запрещенной зоны от ~6 до ~3 эВ, рис. 5б). При делиитировании кластера Si_4Li_{46} ($\alpha = 3,83$), практически имеющего структуру высокоактивной фазы Si_4Li_{15} ($\alpha = 3,75$), ширина запрещенной зоны увеличивается (что также приводит к росту омической составляющей поляризации кремниевых электродов), но энергетические характеристики ($E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$) полностью делиитированных кластеров $Si_{12}Li_{\rightarrow 0}$ не восстанавливаются до первоначальных значений. После первого цикла электрон-донорные свойства $Si_{12}Li_{\rightarrow 0,1}$ возрастают, а электрон-акцепторные снижаются. Дальнейшее циклирование, то есть получение кластеров $Si_{12}Li_{\rightarrow 0,n}$ вызывает лишь незначительный сдвиг $E_{ВЗМО}$ в сторону увеличения их электрон-донорных свойств.

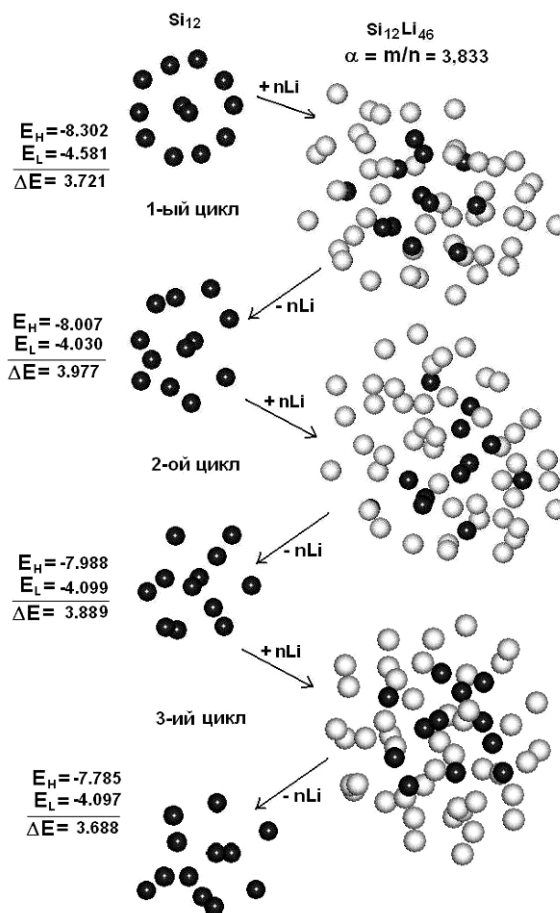


Рис. 6. Пространственные и энергетические характеристики нанокластеров Si_{12} в процессах литирования ($m \rightarrow 2-46$) – делиитирования ($m \rightarrow 46-2$) нанокластера $Si_{12}Li_m$

ВЫВОДЫ

При электрохимическом сплавлении кремния с литием разрушается исходная пространственная и зонная структура нанокластеров Si_n , а также происходит дробление относительно больших нанокластеров Si_nLi_m на несколько более мелких $Si_{n1<n}Li_{m1<m}$.

Подавлением кристаллизации $\alpha-SiLi_x$ в Si_4Li_{15} и формированием аморфных или наноструктурных состояний сплавов Si_nLi_m (путем создания наноразмерных иерархических структур), можно существенно улучшить электрохимические параметры кремнийсодержащих электродов литий-ионных аккумуляторов даже при заряде в смешанном режиме, который применяется для реальных изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЦНТП "Нанотехнологии и наноматериалы" (проект № 6.22.7.16).

ЛИТЕРАТУРА

1. Larcher D., Beattie S., Morcrette M. et al. Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17, N 36. – P. 3759–3772.
2. Inoue H. High capacity negative electrode materials next to carbon: Nexelion // *Proceedings of International Meeting on Lithium Batteries.* (18–23 June, 2006, Biarritz, France). – Abstr. 228.
3. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J. Nano- and bulk-silicon based insertion anodes for lithium-ion secondary cells // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 163, N 2. – P. 1003–1039.
4. Iwamatsu M. Global geometry optimization of silicon clusters using the space-fixed genetic algorithm // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112, N 24. – P. 10976–10983.
5. Li B.-X., Cao P.-L., Zhan S.-C. Ground state structures of Si_n ($n = 11–25$) clusters // *Phys. Lett. A.* – 2003. – V. 316, N 3–4. – P. 252–260.
6. Zhu X.L., Zeng X.C., Lei Y.A., Pan B. Structures and stability of medium silicon clusters. II. *Ab initio* molecular orbital calculations of $Si_{12}–Si_{20}$ // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 120, N 19. – P. 8985–8965.
7. Holzapfel 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Park M.-H., Kim M.G., Joo J. et al. Silicon nanotube battery anodes // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9, N 11. – P. 3844–3847.
14. 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.
15. 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.
16. 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 Materialia.* – 2003. – V. 51, N 4. – P. 1103–1113.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Obrovac M.N., Krause L.J. Reversible cycling of crystalline silicon powder // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154, N 2. – P. A103–A108.
21. Xu Y.H., Yin G.P., Zuo P.J. Geometric and electronic studies of $Li_{15}Si_4$ for silicon anode // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 54, N 2. – P. 341–345.
22. Chan C.K., Ruffo R., Hong S.S. et al. Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 189, N 1. – P. 34–39.
23. 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.
24. Chevrier V.L., Dahn J.R. First principles model of amorphous silicon lithiation // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156, N 6. – P. A454–A458.
25. 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.
26. Chevrier V.L., Dahn J.R. First principles studies of disordered lithiated silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157, N 4. – P. A392–A398.
27. Doh C.-H., Kim J.-S., Jin B.-S., Moon S.-I. Lithium alloying potentials of silicon as anode of lithium secondary batteries // *Proceedings of International Meeting on Lithium Batteries.* (June 27–July 2, 2010, Montreal, Canada). – Abstr. 42.
28. Kwon J. Y., Ryu J.H., Oh S.M. Performance of electrochemically generated $Li_{21}Si_5$ phase for lith-

- ium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55, N 27. – P. 8051–8055.
29. 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.
30. Magasinski A., Dixon P., Hertzberg B. et al. High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach // *Nature Mater.* – 2010. – V. 9, N 4. – P. 353–358.
31. Куксенко С.П., Коваленко И.О., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Формирование стабильной аморфной фазы в покрытом углеродом кремнии при глубоком электрохимическом литировании // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 57–71.
32. Куксенко С.П. Параметры циклирования кремниевых анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 589–595.
33. Куксенко С.П., Коваленко И.О. Получение композита кремний–графит для гибридного электрода литий-ионных аккумуляторов // *Журн. прикл. химии.* – 2010. – Т. 83, № 10. – С. 1672–1676.
34. Куксенко С.П. Кремниевые электроды литий-ионных аккумуляторов: пути улучшения параметров циклирования // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах* / под ред. М.С. Плешакова. Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ). – 2010. – С. 147–151.
35. Hoffmann R. *Solids and Surfaces a Chemistry View of Bonding in Extended Structures.* – New-York: Wiley VCH, 1988. – 209 p.
36. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. – Киев: БЕК+, 1999. – 228 с.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Електрохімічні дослідження і квантовохімічні розрахунки системи Si_nLi_m

С.П. Куксенко, В.С. Куць, 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

Ефективними, але нездійсненними в промислових літій-іонних акумуляторах, способами підвищення електрохімічних параметрів Si-електродів є обмеження заряду високими потенціалами або проведення заряду великими струмами, тобто скорочення часу перебування електрода при низьких потенціалах щодо Li^+/Li^0 . Ці способи широко використовуються в академічних дослідженнях без урахування практичного застосування одержаних результатів. У роботі експериментально показано, що пригнічуючи кристалізацію $\alpha\text{-SiLi}_x$ в $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ і сприяючи формуванню аморфних або наноструктурованих станів сплавів літій – кремній, можна істотно покращити електрохімічні параметри кремніймісних электродів літій-іонних акумуляторів при заряді в режимі, який застосовується для реальних виробів. Особливості поведінки електрохімічної системи Si/Li обґрунтовані квантовохімічними розрахунками кластерних моделей сплаву Si_nLi_m залежно від співвідношення числа атомів Si і Li. Для цього на теоретичному рівні розглянуто просторову та електронну будову нанокластерів Si_n ($n = 2\text{--}16$) та Si_nLi_m ($n = 4, 8, 12, 16; m = 2\text{--}54$).

Electrochemical Investigations and Quantum Chemical Calculations of the System Si_nLi_m

S.P. Kuksenko, V.S. Kuts, Yu.A. Tarasenko, M.T. Kartel

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

Effective (but impracticable in the industrial lithium-ion batteries) ways to improve the cycling parameters of Si-electrodes are high end charge potentials or high charge rates, i.e. reducing the time spent at low electrode potentials vs. Li^+/Li^0 . These methods are widely used in academic researches without regard to the practical applicability of the results. We have shown experimentally that by suppressing the crystallization of $\alpha\text{-SiLi}_x$ in $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ and by stimulating formation of amorphous or nanostructured states of lithium – silicon alloys one can significantly improve the electrochemical parameters of silicon electrodes of lithium-ion batteries in cycling mode usually applied to real batteries. Peculiarities of the behavior of electrochemical system Si/Li have been substantiated by the results of quantum-chemical calculations of cluster models for Si_nLi_m alloy as dependent on the Si : Li ratio. Thus, the spatial and electronic structure of nanoclusters Si_n ($n = 2\text{--}16$) and Si_nLi_m ($n = 4, 8, 12, 16; m = 2\text{--}54$) have been examined theoretically.