

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Ложкина Дарина Андреевна

Кремниевые аноды для литий-ионных аккумуляторов

1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Астрова Екатерина Владимировна

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Литературный обзор	9
1.1 Внедрение лития в кремнийсодержащие материалы	9
1.2 Способы уменьшения деградации Si и SiO электродов	12
1.2.1 Синтез наноструктур кремния	12
1.2.2 Диспропорционирование SiO	15
1.2.3 Получение композитных SiO/C и Si/C материалов	17
1.2.4 Использование электролитных добавок	17
Глава 2 Методы исследования	19
2.1 Физико-химические методы исследования	19
2.2. Электрохимические ячейки и э/х методы исследования	20
Глава 3 Аноды на основе спеченного кремния	21
3.1 Спекание нанопорошка кремния	21
3.1.1 Изохронный отжиг	22
3.1.2 Изотермический отжиг	27
3.1.3 Механизм спекания материала	28
3.2 Электрохимические характеристики Si анодов	30
3.2.1 Гальваностатические характеристики спеченных Si образцов	30
3.2.2 Циклическая вольтамперометрия	35
3.2.3 Спектроскопия электрохимического импеданса	38
Выводы по главе 3	44
Глава 4 Карбонизация кремния	46
4.1 Карбонизация пиролизом сахарозы спеченного кремния	46
4.2.1 Электрохимические характеристики Si/C электродов, карбонизированных с помощью пиролиза сахарозы	48
4.2 Карбонизация с помощью фторуглерода	50
4.2.1 Синтез никельсодержащих композитов	52

4.2.2 Растровая электронная микроскопия	54
4.2.3 Рентгенофазовый анализ	56
4.2.3 Комбинационное рассеяние света	60
4.2.4 Электрохимические характеристики образцов	63
4.2.5 Влияние фторэтиленкарбоната (FEC) в составе апротонного электролита	66
Выводы по главе 4	68
Глава 5 Диспропорционирование SiO	70
5.1 Качественный рентгенофазовый анализ.....	70
5.2 Количественный рентгенофазовый анализ	72
5.3 Состав матрицы d-SiO	74
5.4 Размер и концентрация Si кристаллитов	76
5.5 Энергии активации процессов диффузии атомов Si в матрице SiO _x и энергии перекристаллизации выделяющихся в ней кластеров.....	79
5.6 Анизотропная деформация	80
Глава 6 Карбонизация SiO	88
6.1 Карбонизация SiO с помощью фторуглерода	88
6.1.1 Вискеры SiC	88
6.1.2 Количество образовавшегося карбида кремния.....	90
6.1.3 Комбинационное рассеяние света	94
6.2 Электрохимические характеристики композитных SiO/C электродов	98
6.2.1 Влияние температуры отжига	98
6.2.2 Влияние состава SiO/C на электрохимические характеристики анодов	108
6.2.3 Анализ необратимых потерь первого цикла.....	111
Выводы по главе 6	114
Заключение.....	117
Список литературы.....	119

Список сокращений

ЛИА – литий-ионные аккумуляторы

SEI – твердофазная пленка (solid electrolyte interphase)

CVD (chemical vapour deposition) – химическое осаждение из паровой фазы

РЭМ – растровая электронная микроскопия

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

Q_{ch} – зарядная емкость

Q_{dch} – разрядная емкость

η – кулоновская эффективность

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭИ – спектроскопия электрохимического импеданса

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

КРС – комбинационное рассеяние света

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

d-SiO – диспропорционированный монооксид кремния

э/х – электрохимические характеристики

Введение

Актуальность работы

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – это самые распространенные вторичные химические источники тока. В основе работы ЛИА лежит обратимый процесс переноса заряда между двумя электродами: катодом и анодом. В качестве катода в коммерческих ЛИА используются LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , в качестве анода – графит, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. ЛИА обладают высокой удельной энергией, длительным сроком службы по сравнению с свинцово-кислотными или никель-кадмиевыми аккумуляторами. Данный факт обуславливает их широкое применение в различных электронных устройствах. Однако все возрастающие требования к расширению областей применения литий-ионных аккумуляторов (транспорт, стационарные накопители энергии) приводят к тому, что в настоящее время во всем мире стремительно развиваются исследования в сфере литий-ионных технологий. Одним из главных направлений исследований является разработка и использование новых обладающих высоким значением емкости анодных материалов. Среди которых наиболее перспективными считаются кремнийсодержащие соединения: Si, SiO. Теоретическая емкость кремния составляет $3600 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что на порядок больше емкости графита, используемого в коммерческих ЛИА. Кроме того, кремний является вторым по распространенности в земной коре, экологически безвредным, полупроводниковая промышленность имеет сформированную технологию для его крупномасштабного производства. Монооксид кремния также имеет высокое значение емкости $\sim 2600 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, низкую стоимость и достаточно простой синтез. Основным препятствием для использования кремнийсодержащих соединений в качестве электродного материала является их деградация при внедрении/экстракции лития из-за возникающих в результате изменения объема механических напряжений и процессов, протекающих на межфазной границе. Несмотря на интенсивные исследования, указанные недостатки не были полностью преодолены, поэтому исследования, направленные на решение данных проблем, остаются актуальными на сегодняшний день.

В связи с чем **целью работы** является разработка принципов формирования кремнийсодержащих материалов, обладающих высокой энергоемкостью.

Задачи: исследование физико-химических и электрохимических процессов, протекающих при синтезе и функционировании кремнийсодержащих электродов на основе:

1. спеченного нанопорошка;
2. монооксида кремния;
3. композитов Si и SiO с углеродом.

Научная новизна

1. Предложен способ получения пористого кремния путем спекания нанопорошка;
2. Обнаружено, что в процессе отжига смеси $\text{Si-C-Ni}(\text{NO}_3)_2$ образуются силициды никеля, которые снижают температуру образования карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ с 1100 до 800 °С;
3. С помощью рентгенофазового анализа исследована температурная зависимость количества кремния, выделяющегося в процессе диспропорционирования SiO . Выявлена анизотропная деформация образующихся при этом нанокристаллитов кремния;
4. Определены энергии активации процессов нуклеации Si кристаллитов $E_{a1} = 1.64$ эВ и их роста $E_{a2} = 2.38$ эВ при диспропорционировании SiO ;
5. Предложено формировать композитный SiO/C материал путем взаимодействия монооксида кремния со фторуглеродом и исследованы электрохимические характеристики анодов на его основе;

Положения выносимые на защиту

1. Пористый кремний, полученный спеканием, может быть использован как электродный материал литий-ионных аккумуляторов;
2. Ni катализатор в составе Si/C композитов не только повышает степень графитизации углеродной составляющей, но и понижает температуру образования $\beta\text{-SiC}$, в результате чего емкость композитных Si/C электродов уменьшается;
3. Карбонизация SiO с помощью фторуглерода для получения композитных SiO/C электродов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами карбонизации: низкая температура процесса, высокая воспроизводимость, простота технологического процесса;
4. Электрохимические характеристики SiO/C электродов зависят от количества в оксидной матрице нанокристаллитов Si и содержания в ней кислорода, влиять на которые можно с помощью диспропорционирования монооксида кремния и обработки его в HF .

Методы исследования

Для изучения физико-химических свойств материала в работе использовались следующие методы исследования: растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), комбинационное рассеяние света (КРС), адсорбции азота метод Брауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), гелиевая пикнометрия. Исследование электрохимических свойств полученного материала проводилось с использованием методов гальваностатического циклирования, спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложена методика формирования электродного материала на основе пористого кремния, полученного с помощью спекания нанопорошка Si;
2. Исследованы физико-химические и электрохимические процессы, лежащие в основе синтеза и функционирования SiO/C анодов. Определены оптимальные значения состава, режима формирования и модификации электродного SiO/C материала.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были доложены на следующих конференциях: XV international conference Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems, г. Санкт-Петербург, 2018; XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г. Санкт-Петербург, 2019; Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, г. Санкт-Петербург, 2019; 5th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Turkey, 2021; XVI международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», г. Санкт-Петербург, 2021; Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, г. Санкт-Петербург, 2021; XII научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ 2022, г. Санкт-Петербург, 2022;

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, а также в 7 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в синтезе материалов, изготовлении образцов, сборке электрохимических ячеек, проведении электрохимических измерений, в обработке и анализе результатов исследований, в подготовке публикаций.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается высокой воспроизводимостью полученных данных, непротиворечивостью результатов, полученных с помощью различных методов анализа, а также их согласованностью с литературными источниками.

Связь работы с научными программами Работа выполнена в рамках госзадания 0040-2019-0012

Соответствие диссертации паспорту научной специальности Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.11 физика полупроводников

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения списка цитируемой литературы. Материал изложен на 132 стр., содержит 87 рисунков, 21 таблицу и 139 наименований литературных источников.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Внедрение лития в кремнийсодержащие материалы

Среди анодных материалов, максимальную емкость имеют кремнийсодержащие материалы. Исходя из закона электролиза Фарадея, удельная гравиметрическая емкость электродного материала может быть выражена формулой:

$$Q = F \cdot x / M \quad (1.1)$$

где F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль; M – молярная масса электродного материала, г/моль; x – количество лития, участвующего в электрохимическом процессе, атом/ион.

Из формулы (1.1) следует, что для получения высокой удельной емкости необходимы материалы, которые, во-первых, имеют небольшую молярную массу, и, во-вторых, в структуру которых может обратимо внедряться как можно большее количество ионов лития.

Электрохимическое взаимодействие между Si и литием происходит с образованием интерметаллического соединения Li_xSi (1.2), когда на один атом Si приходится, при максимальном заряде 3.75 атомов лития, что обуславливает высокое значение теоретической емкости $\sim 3600 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$.



где $0 \leq x \leq 3.75$ [1-3]

Для сравнения теоретическая емкость графита составляет $\sim 375 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, поскольку на 6 атомов углерода приходится лишь один атом лития (1.3).



В случае SiO электродов высокое значение емкости обусловлено тем, что литий также обратимо внедряется в наночастицы Si (при потенциале $\sim 370 \text{ мВ}$), которые образуются в результате реакции конверсии SiO наряду с необратимыми фазами силикатов лития и Li_2O . Силикаты лития и Li_2O образуются при потенциалах 1.0 – 1.4 В. [4].



Высокое значение емкости в сочетании с низким потенциалом разряда ~ 370 мВ кремнийсодержащих материалов способно обеспечить высокую плотность энергии.

Однако, внедрение лития в кремнийсодержащие материалы сопровождается рядом проблем, которые в итоге приводят к деградации электродов.

1.1 Причины деградации Si и SiO электродов

Электрохимическое взаимодействие между Si и литием происходит с образованием интерметаллического соединения Li_xSi (где $0 \leq x \leq 3.75$). При этом при первом литировании кристаллических Si структур происходит разрушение их кристаллической решетки, образуется аморфное соединение Li_xSi . При делитировании структура Si, вступавшего во взаимодействие с литием остается аморфной [5]. Образование соединений Li_xSi приводит к объемному расширению материала около ~ 280 %. На рис. 1.1 продемонстрировано, как изменяется диаметр Si нанопроволки при ее литировании [6]. В результате изменения объема материала возникают огромные механические напряжения [1, 7, 8] которые приводят к растрескиванию Si частиц, к их изоляции от проводящей сети и отделению от токосъемного контакта. Как итог, происходит образование неактивного по отношению к литию кремния и ухудшается электропроводность материала.

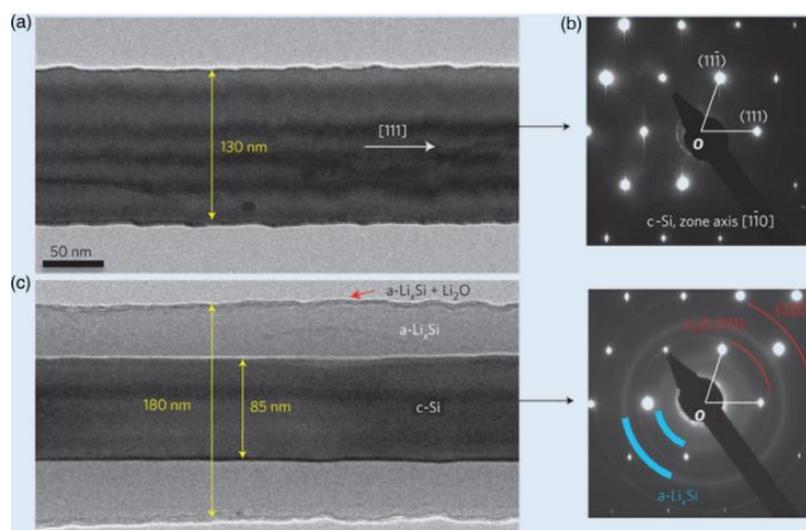


Рисунок 1.1. ПЭМ изображения исходной Si нанопроволки, частично литированной и соответствующие им электронограммы [5]

В случае SiO_x электродов образующиеся силикаты лития выполняют функцию буферной матрицы, уменьшая объемное расширение Si частиц в два раза ~ 150 % [9]. Однако этого недостаточно для устранения механических напряжений. Для сравнения изменение объема графита при циклировании составляет ~ 10 %.

Особенностью анодных материалов является то, что при первом литировании на их поверхности в результате восстановления компонентов электролита на первых циклах заряда образуется пленка SEI (SEI – solid electrolyte interphase). Электролит представляет собой соль лития (LiPF_6 , LiBF_4 , LiBOB (диоксалатоборат лития)), растворенную в органических растворителях [10]. В большинстве исследований используется коммерческий электролит: соль LiPF_6 , растворенная в двух карбонатных растворителях (этиленкарбонат или диэтилкарбонат, пропиленкарбонат) [1,2,5,11]. При первом внедрении лития происходит восстановление компонентов электролита с образованием Li_2CO_3 , алкилкарбонатов лития ROCO_2Li , фторида лития LiF , оксида лития Li_2O и непроводящих полимеров (сшитых олигомеров), помимо этого, при наличии в электролите следовых количеств воды, происходит взаимодействие соли LiPF_6 с водой с образованием Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ и Li_3PO_4 , HF , PF_5 [12,13].

Можно выделить три этапа формирования SEI на кремнийсодержащих материалах [14, 15]:

1. Выше 0.4 В: образование первичного слоя ~ 5 нм, состоящего из гидрокарбонатов, литийалкилкарбонатов, ПЭО (полиэтиленоксидных) олигомеров, LiF ;
2. Ниже 0.4 В наблюдается активный рост пленки SEI, толщина увеличивается до 10 – 20 нм, помимо выше перечисленных соединений происходит образование Li_2CO_3 ;
3. Ниже 0.1 В скорость роста SEI снижается. В конечном итоге при полном литировании до 10 мВ твердофазный слой состоит преимущественно из LiF и Li_2CO_3 .

Сформированный слой SEI выполняет защитную функцию, предотвращая процесс дальнейшего разложения электролита, его взаимодействия с электродным материалом и препятствуя прохождению сольватированных ионов лития.

Однако, как было показано в работах [12, 14, 16], на кремнийсодержащих материалах образуется пористая пленка SEI, которая может пропускать крупные сольватированные ионы лития, способные разорвать связь между атомами кремния, она достаточно нестабильна, претерпевает существенные изменения по составу и строению во время циклирования. При этом повторяющееся изменение объема и растрескивание материала в процессе литирования/делитирования обнажает новую поверхность Si , на которой происходит повторное образование SEI, а также увеличивается толщина ранее сформированного твердофазного слоя. Кроме того, кремний и SiO активны по отношению к продуктам разложения электролита таким как HF (образующейся из LiPF_6 в присутствии следов воды). В результате возрастает необратимый расход лития (уменьшается

кулоновская эффективность), происходит увеличение диффузионной длины Li^+ и рост сопротивления SEI, наблюдается постепенная деградация материала.

При этом важно отметить, что в случае SiO электродов к низкому значению кулоновской эффективности приводит не только формирование SEI, но и образование необратимых фаз силикатов и оксида лития [17, 9] (1.3-1.7)

Кроме всего вышесказанного SiO и Si материалы имеют низкое значение электронной проводимости $\sim 10^{-3}$ См/см и коэффициента диффузии Li^+ (10^{-13} см²/с) [18] по сравнению с графитом $\sim 10^{-8}$ см²/с [19] и $\sim 10^4$ См/см, соответственно. В результате SiO и Si материалы не могут работать высокими плотностями тока.

1.2 Способы уменьшения деградации Si и SiO электродов

В последнее десятилетие были предприняты огромные усилия для решения вышеперечисленных проблем с помощью следующих способов: синтез различных наноструктур, синтез композитных материалов, применение новых электролитов и добавок.

1.2.1 Синтез наноструктур кремния

Эффективным способом снижения механических напряжений, возникающих из-за градиента концентрации лития в кремнии, является синтез наноструктур Si, имеющих пустое пространство для увеличивающегося в процессе литирования объема кремния. На сегодняшний день предложены самые разнообразные структуры: одномерные 1D (нанопроволки, нанотрубки), двумерные 2D (нанолисты, тонкие пленки) и трехмерные 3D (пористые) Si.

Первое сообщение об использовании 1D структур, а именно нанопроволок, в качестве электродов было сделано в 2008 году [20], Si нанопроволки были выращены на подложке из нержавеющей стали с использованием катализатора Au и газа SiH_4 в качестве прекурсора. Полученные нанопроволки продемонстрировали стабильное циклирование по сравнению с микронными кремниевыми частицами (рис. 1.2).

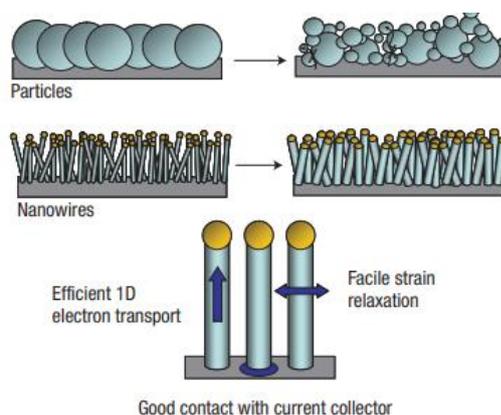


Рисунок 1.2. Схема морфологических изменений, происходящих в различных Si материалах [20]

Помимо аккомодации механических напряжений, одномерные структуры облегчают проникновение электролита, обеспечивают каналы для передачи заряда, и сокращают диффузионный путь ионов лития. Дальнейшие исследования по изготовлению одномерных структур были сосредоточены на получении нанотрубок [21], наностержней [22].

Самыми распространенными двумерными структурами, которые, как было показано в ряде работ [23-27], демонстрируют большую удельную емкость и хорошую циклическую стабильность, являются тонкопленочные аноды из аморфного кремния. Кремниевые пленки изготавливаются химическим осаждением (CVD), магнетронным напылением на плоскую металлическую (Cu, Ni) подложку, без дополнительного связующего, что уменьшает массу неактивного материала и, таким образом, увеличивает плотность энергии. Толщина пленок может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон, и она оказывает существенное влияние на емкостные характеристики электродов. В работах [25-27] было показано, чем меньше толщина, тем выше стойкость к деградации электродов (за одинаковое количество циклов наблюдается меньшее изменение емкости от первоначальной). Однако малая толщина пленки приводит к уменьшению емкости на единицу площади электрода, что не позволяет использовать пленки аморфного кремния на практике.

Наибольший интерес для практического применения представляют трехмерные пористые Si материалы из-за наличия электропроводящего каркаса, малого размера составляющих его элементов и большой пористости. Поры в пористом кремнии обеспечивают пространство для аккомодации огромного увеличения объема кремния в процессе литирования, что снижает механические напряжения. Помимо этого, происходит увеличение площади контакта между электролитом и Si, которое может приводить к уменьшению диффузионного пути атомов лития, в результате чего могут улучшаться

мощностные характеристики электродов. Основными методами синтеза пористого кремния, используемого для анодов ЛИА, являются электрохимическое травление, химическое травление, магнийтермическое восстановление SiO_2 .

Электрохимическое травление монокристаллических пластин в растворе плавиковой кислоты – это наиболее известный и широко применяемый метод получения пористого кремния. В зависимости от типа проводимости и удельного сопротивления пластин, состава электролита и режима анодирования, можно получить слои с разной пористостью (микро-, мезо- и макропористые) и соответственно с разным размером кристаллитов Si и пор (< 2 нм, 2–50 нм и > 50 нм) [28,29,30].

При химическом травлении кремния (пластины Si, частицы) на его поверхность наносится металлический катализатор Au/Ag/Cu, после чего покрытый металлом кремний помещается в травильный раствор HF/сильные окислители (H_2O_2 , HNO_3). Металл на поверхности катализирует восстановление окислителя и, следовательно окисление, растворение Si [31,32].

Структуры, полученные электрохимическим и химическим травлением, демонстрируют длительное стабильное циклирование > 300 циклов с высоким значением емкости ≥ 500 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$

Однако несмотря на это, практическое применение их весьма ограничено. Ограниченность их применения в качестве электродов обусловлена сложной многоэтапной технологией их изготовления, высокой стоимостью прекурсоров и, кроме того, их токсичностью.

Наиболее подходящим с этой точки зрения способом получения пористого кремния является магнийтермическое восстановление SiO_2 . В данном методе SiO_2 восстанавливается парами магния до Si и MgO при температуре 500 – 950 °C, а затем MgO удаляется соляной кислотой, в результате образуется пористый кремний. Электроды на основе полученного таким способом материала демонстрируют высокое значение емкости и кулоновской эффективности при длительном циклировании [33,34,35]. Так в работе [35] было показано, что после 300 циклов при плотности тока 2.1 А/г емкость электродов составляла более 1500 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, а значение кулоновской эффективности – 99.3 % после 100 циклов. Однако стоит отметить небезопасность данного метода получения пористого кремния, поскольку магний очень чувствителен к наличию кислорода в среде отжига, в присутствии которого при температурах выше 650 °C Mg воспламеняется.

1.2.2 Диспропорционирование SiO

Монооксид кремния привлекателен в качестве электродного материала тем, что образующиеся при первом внедрении лития силикаты лития и Li_2O выполняют роль буферной матрицы, уменьшая изменение объема литированных Si частиц. Кроме того, как полагают авторы [36], силикаты лития способствуют повышению скорости переноса заряда, а Li_2O увеличению коэффициента диффузии Li^+ [9]. Однако образование необратимых фаз приводит к относительно низкой начальной кулоновской эффективности. Диспропорционирование является результативным способом повышения кулоновской эффективности и циклической стабильности SiO электродов [37-39].

Диспропорционирование – это процесс разложения SiO при температурах выше 850 °C, в результате которого образуется композитный материал с нанокластерами кристаллического кремния, фиксированными в аморфной диэлектрической среде (диспропорционированный SiO принято обозначать как d-SiO).



В исходном SiO все атомы кремния находятся в sp^3 -гибридизированном состоянии и стремятся приобрести тетраэдрическое окружение [40]. Соответственно, аморфный SiO построен из пяти типов сопрягающихся структурных модулей $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$, где y может принимать значения от 0 до 4. В существующих композиционных моделях SiO допускаются различные количественные соотношения между участвующими в формировании структуры модулями. В соответствии с моделью случайной смеси (RM – random-mixture) [41, 42] SiO преимущественно составляют модули двух типов, $\text{Si}(\text{Si}_4)$ и $\text{Si}(\text{O}_4)$, отвечающие фазам кремния и двуокиси кремния. Кремний при этом формирует кластеры нанометрового размера, распределенные случайным образом в аморфной матрице. Другая модель случайных связей (RB – random-bonding) [43] предполагает статистическое распределение всех пяти типов модулей. Наиболее вероятной, по мнению авторов [40], является модель, согласно которой области Si и SiO_2 диаметром 0.5-2.5 нм соединены межфазными переходными слоями, состоящим из $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$ ($y = 1-3$) модулей, причем объемная доля такого субоксида в общем объеме материала < 25%. Образование переходных областей было подробно рассмотрено в работе [44] и экспериментально подтверждено в [45].

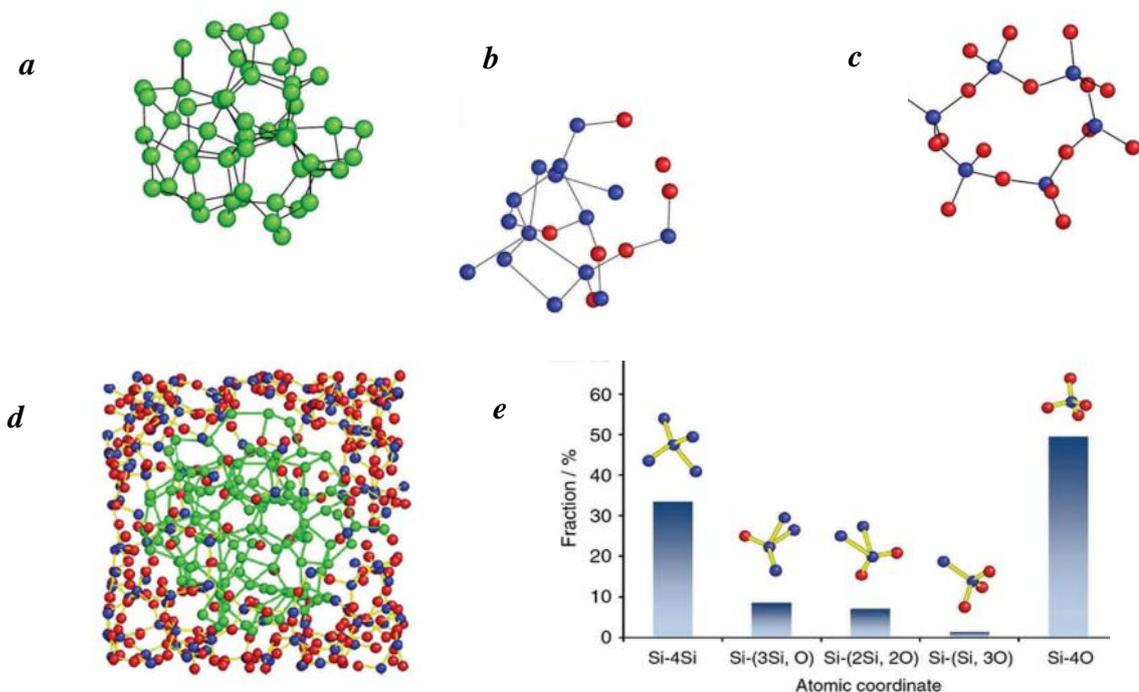


Рисунок 1.3. Атомные модели аморфного Si (a), межфазного субоксида кремния (b) и аморфного SiO₂ (c). Модель аморфного SiO (d). Доли пяти атомных модулей, существующих в аморфном SiO (e). Si-Si₄; Si-O₄; Si-(Si₃O), Si-(Si₂O₂) и Si-(SiO₃) [45].

Однако механизм разделения фаз Si/SiO₂ (1.9) при высокотемпературном отжиге SiO остается не до конца понятным. Различие методов и условий осаждения монооксида кремния и близких к ней по составу субоксидов SiO_x обуславливают изначальную неодинаковость структур ближнего порядка в этих материалах. Возможно, поэтому многочисленные исследования кинетики их диспропорционирования, проводившиеся как на объемных, так и пленочных образцах, показали значительный разброс полученных величин энергий активации процессов диффузии кремния и роста его кристаллитов [46, 47, 40, 48, 49].

Варьируя температуру диспропорционирования, то есть изменяя концентрацию кремниевых кристаллитов и их размер можно получить требуемую удельную емкость, приемлемую кулоновскую эффективность и необходимое количество электрохимически малоактивной составляющей, чтобы уменьшить объемное расширение.

В работах было показано [37-39], при отжиге SiO при температурах $T \geq 1100$ °C происходит возрастание кулоновской эффективности, емкости, ресурса электродов по сравнению с исходным SiO. Улучшение электрохимических характеристик объясняется уменьшением доли субоксидной матрицы, образованием малоактивного SiO₂ и хорошо распределенных нанокристаллитов Si в аморфной матрице SiO_x. Кроме того, образование Si частиц приводит к изменению потенциала внедрения лития в SiO, с повышением T

диспропорционирования, приближаясь к потенциалу внедрения лития в чисто кремниевые электроды. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1200 °С, напротив, приводит к снижению емкости и кулоновской эффективности. Предполагают, что это связано с тем, что нанокристаллические частицы Si окружены малоактивной фазой SiO₂ и не могут реагировать с Li.

Стоит отметить, что в представленных выше работах полученные значения кулоновской эффективности, емкости, ресурса, коэффициента диффузии, потенциала литирования сильно различаются.

1.2.3 Получение композитных SiO/C и Si/C материалов

Использование различных наноструктур не решает всех проблем, особенно тех, что связаны с низкой электронной проводимостью SiO_x и Si материалов. В отличие от кремния, анодные материалы из углерода мало изменяют объем в процессе литирования и делитирования (10.6 %), имеют высокую электропроводность и хорошую стабильность при циклировании. Поэтому углерод представляется наиболее подходящим материалом для формирования композитов с кремнием. Покрытие кремнийсодержащих частиц углеродом не только способствует увеличению электронной проводимости, но и может изолировать активный материал от электролита, что позволяет избежать дополнительных побочных реакций.

В большинстве случаев для получения углеродного покрытия Si частиц используют различные органические материалы: сахарозу [50], лимонную кислоту [51], рисовую шелуху [52], которые смешивают с кремнийсодержащими материалами и прокаливают при высоких температурах или осаждают из газовой фазы из C₂H₂, CH₄ [53,54]. В результате такой карбонизации образуется преимущественно аморфное углеродное покрытие вокруг Si и SiO частиц. Высокая дисперсность углеродной составляющей таких композитов снижает ее удельную электропроводность, а большая удельная площадь поверхности углеродных частиц обуславливает значительные необратимые потери при образовании SEI. В связи с чем стремятся получать графитоподобную углеродную оболочку на кремниевых частицах [55-57].

1.2.4 Использование электролитных добавок

Эффективным способом решения проблемы, связанной с формированием на поверхности кремнийсодержащих электродов нестабильной пленки SEI, с целью улучшения ее свойств и структуры, является использование функциональных добавок к электролиту. Широко используемой добавкой к коммерческому электролиту (LiPF₆, растворенная в органических растворителях) является фторэтиленкарбонат (FEC). Использование этой добавки

позволило увеличить стойкость Si электродов к деградации [58]. Механизм влияния добавки FEC состоит в том, что ее дефторирование, как было показано в работе [13], приводит к тому, что на первом цикле образуется большое количество LiF, содержание которого возрастает в процессе циклирования, в то время как количество продуктов гидролиза и органических веществ практически не изменяется. Обогащение пленки SEI фторидом лития приводит к тому, что она практически не изменяет своей толщины в процессе циклирования, обладает высокой плотностью и механической прочностью. Аналогичным действием обладают фторсодержащие добавки транс-дифторэтиленкарбонат [59], дифтор(оксалато)борат лития (LiFOB) [60], трифторпропилен карбонат [61].

Глава 2 Методы исследования

2.1 Физико-химические методы исследования

Для изучения свойств исследуемого материала на основе кремния использовались методы исследования, представленные в таб. 2.1.

Таблица 2.1 Характеристика физико-химических методов исследования

Метод	Прибор	Условия измерений
Гелиевая пикнометрия	Пикнометр AccuPyc1330 фирмы Micromeritics (США).	
РЭМ и РСМА	FEI Quanta 200 с энергодисперсионным микроанализатором марки EDAX (США) (гл. 4, п.4.2). JSM 7001F (JEOL, Япония).	
ПЭМ	Jeol JEM-2100F (Япония)	
БЭТ	Адсорбционно-структурный анализатор ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США)	$T = 77 \text{ K}$
РФА	Rigaku Corporation SmartLab 3 (Япония) (гл. 3 и 4).	Интервал сканирования $2\theta = 5-80^\circ$; шаг $2\theta = 0.01^\circ$, $\lambda_{\text{Cu}} = 0.1542 \text{ нм}$. Расшифровка осуществлялась с использованием базы данных ICDD PDF-2.
	D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) (гл.5)	$2\theta = 5-120^\circ$; шаг $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $\lambda_{\text{Cu}} = 0.1542 \text{ нм}$. Базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2, ICDD, 2014) и Открытая Кристаллографическая (Crystallographic Open Database, COD). Программы EVA (Bruker AXS, Germany) и Fityk.
КРС	МикроAMANовский спектрометр HORIBA-JOBIN-YVON MRS 320 (Япония), оборудованный микроскопом OLIMPUS BX41 (Япония) (гл.4)	He-Ne лазер с $\lambda = 632.81 \text{ нм}$. Анализ с помощью программы Fityk.
	Спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000 (Франция), оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX41 (Япония)	Твердотельный лазер с диодной накачкой Nd:YAG (Torus, Великобритания) с $\lambda = 532 \text{ нм}$. Анализ с помощью программы Fityk.
Удельное электрическое сопротивление	четырёхзондовая установка с головкой фирмы Jandel (Великобритания)	

2.2. Электрохимические ячейки и э/х методы исследования

Изготовление электродов осуществлялось в виде таблеток, токосъемный контакт формировался либо путем химического и гальванического осаждения меди на одной из сторон таблетки (гл.3), либо путем приклейки таблетки на медную фольгу суспензией на основе поливинилиденфторида (PVDF), высокорасщепленного графита и N-метилпиролидона (NMP) (гл.4, гл.6.). При этом толщина таблеток уменьшалась с помощью шлифовки карбидом кремния в первом случае до 10 – 30 мкм, во втором – до 100 мкм. В гл.4. п.4.2.5 электроды изготавливались по намазной технологии. Использовалась смесь следующего состава: композит Si/C : сажа : PVDF : VGCF (углеродные волокна, выращенные из паровой фазы) = 88 : 5 : 5 : 2 вес.%. Полученную массу наносили на медную фольгу ($l_{Cu} = 14$ мкм) слоем в 100 мкм и сушили при 80°C в течение 30 минут. Высушенный слой прокатывали через вальцы, при этом толщина активного слоя уменьшалась с 31 до 15 мкм. После этого вырезались электроды диаметром 15 мм и сушились при 110 °C в атмосфере аргона.

В работе использовались двухэлектродные ячейки типа CR2032 и трехэлектродные HS 3E Cell. В качестве противоиэлектрода и электрода сравнения использовался литий. Для электрической изоляции электродов – сепараторы Celgard 2325. Электролит: TC-E918 (Tinci, KHP), который представлял собой 1M LiPF₆ в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропилацетат). В таб.2.2. представлены электрохимические методы исследования.

Таблица 2.2 Характеристика электрохимических методов исследования

Метод	Прибор	Условия измерений
Гальваностатическое циклирование	Стенд СТ3008W-5V10mA (Neware, KHP)	Ограничение по напряжению: $U_{зар.} = 10$ мВ; $U_{раз.} = 2$ В
ЦВА	Потенцио-/гальваностат фирмы AUTOLAB модель PGSTAT302N (Нидерланды) (гл.3)	Скорость развертки потенциала 0.05 мВ/с
СЭИ		f от 100 кГц до 0.01 Гц, амплитуда переменного напряжения 5 мВ. Обработка импеданса осуществлялась с помощью программы Zview.
	потенцио-/гальваностат фирмы Biologic VSP (США)	f от 100 кГц до 0.01 Гц, амплитуда переменного напряжения 7 мВ.

Глава 3 Аноды на основе спеченного кремния

Как показано в литературном обзоре, актуальной задачей является разработка простого и экономичного способа получения пористого кремния. В работах [62-64] было предложено формировать макропористый кремний с помощью спекания механически измельченного поликристаллического или монокристаллического Si или просто методом холодной компрессии. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что скорость спекания сильно зависит от размера частиц Si, состояния их поверхности, а также от условий компрессии и отжига. Известна лишь одна работа, посвященная спеканию ультрамелкого порошка Si, полученного из моносилана [65]. Наиболее плотные и прочные образцы формируются в процессе одновременного воздействия высокого давления и температуры (hot pressed) [66-69]. Их пористость составляет единицы процентов, и используют их в основном в технологии солнечных элементов. В отличие от солнечных элементов аноды ЛИА, напротив, должны обладать достаточно высокой пористостью. В этом случае больше подходит холодная компрессия и последующее спекание. В данном разделе будет изучен процесс формирования объемного пористого кремния с помощью компрессии и последующего спекания нанопорошка Si, исследованы физико-химические и электрохимические свойства полученного материала [70].

3.1 Спекание нанопорошка кремния

Исходным материалом для экспериментов служил коммерческий продукт китайской фирмы Hongwu Nanometer, полученный методом термического разложения силана с помощью лазера. Порошок состоял из сферических частиц размером 30 – 50 нм (рис. 3.1) с содержанием Si ≥ 99 %, удельная площадь поверхности которого составляла 90 – 95 м²/г. Наночастицы имели кристаллическую структуру. Пикнометрическая плотность Si нанопорошка составляла 2.34 г/см³, что хорошо согласуется с плотностью монокристаллического кремния – 2.33 г/см³. То есть исходный материал не является пористым.

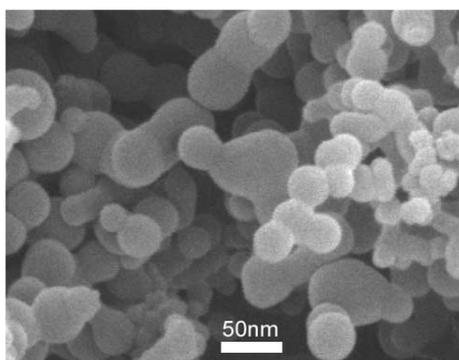


Рисунок 3.1. Исходный нанопорошок Si, фотография из сертификата фирмы Hongwu Nanometer

Исходный порошок подвергался компрессии в пресс-форме, в которую засыпалось 15 – 20 мг порошка. Прессование проводилось всухую с помощью гидравлического прессы при давлении 200 МПа. Полученная таблетка имела диаметр ~ 6 мм и толщину 400 – 600 мкм. Спекание таблеток проводилось в диапазоне температур $T = 750 - 1250$ °С в муфельной печи с горизонтальной кварцевой трубой диаметром 46 мм, продуваемой аргоном высокой чистоты 99.998%

Для изучения зависимости свойств материала от температуры спекания использовались изохронный и изотермический отжики.

Изохронный отжиг осуществлялся в течение 1 часа в диапазоне $T = 750 - 1250$ °С, изотермический – при температуре 1125 °С в течение разного промежутка времени: 1, 2, 3, 5, 10 ч.

Плотность спрессованного и спеченного материала определялась по формуле 3.1

$$\rho = \frac{m}{l \cdot S} \quad (3.1)$$

где m – масса, г; l – толщина образца, см; S – площадь, см².

Далее из плотности вычислялось значение пористости:

$$p = 1 - \frac{\rho}{\rho_m} \quad (3.2)$$

где ρ_m – плотность монолитного материала, в нашем случае чистого кремния $\rho_m = \rho_{Si} = 2.33$ г/см³.

3.1.1 Изохронный отжиг

После прессовки плотность образцов составляла $\rho_c = 0.92$ г/см³ ($p = 60.5\%$). После термообработки при высокой температуре происходила значительная усадка материала, которая выражалась в уменьшении диаметра и толщины таблеток, т.е. в увеличении их

плотности (рис. 3.2) Спекание при 1250 °С привело к тому, что образец приобрел серый цвет, как у монолитного кремния.

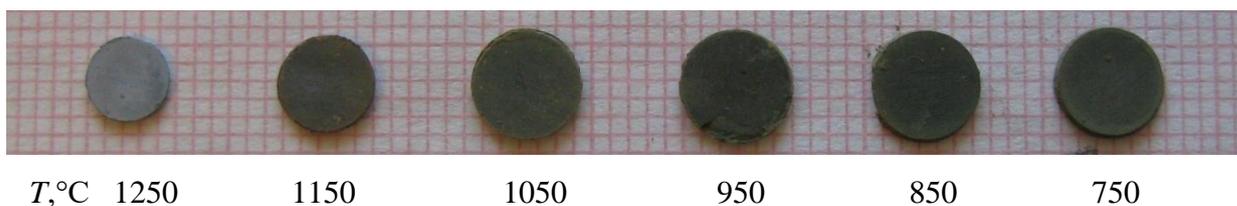


Рисунок 3.2. Фотография образцов после отжига в диапазоне температур $T = 750 - 1250$ °С

Рис. 3.3 показывает изменения плотности и пористости образцов с повышением температуры отжига. Для температур отжига $T < 1100$ °С плотность и пористость практически не изменяют своих значений и составляют ~ 1 г/см³ и ~ 60 %, соответственно. Начиная с 1100 °С наблюдается постепенное возрастание плотности до ~ 2 г/см³ и уменьшение пористости до 10 %. Важно отметить, что значение пикнометрической плотности для исследуемого материала несколько ниже плотности исходного нанопорошка Si. Так для 1150 °С ее значение составляет 2.11 г/см³, что соответствует пористости 9.44 %, обусловленной закрытыми порами. То есть какая-то часть пор в исследуемом материале является закрытой, для 1150 °С – это порядка четверти.

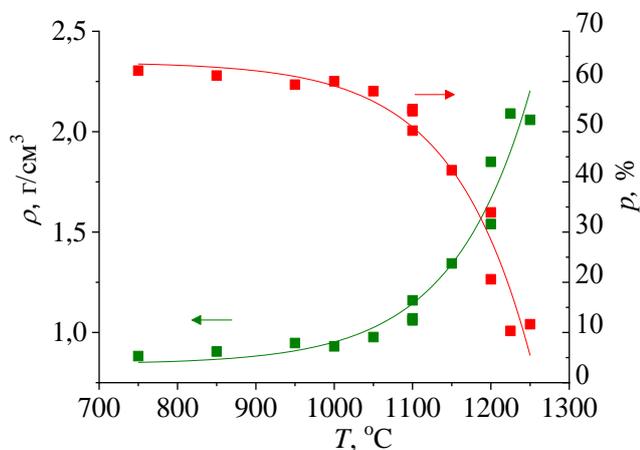


Рисунок 3.3. Зависимость плотности и пористости образцов от температуры отжига

Таким образом, основные изменения структуры материала происходят при температуре около $T \approx 1100 - 1150$ °С.

Как известно, процесс спекания начинается с плавления поверхностного слоя, оценить температуру плавления которого можно по формуле [71]:

$$T_G = (0.65 \pm 0.1) \cdot T_M \quad (3.3)$$

где T_M – температура плавления объемной фазы, 1414 °С.

Для исследуемого материала $T_G = 916.5 \pm 140$ °С, что очень хорошо согласуется с полученным экспериментальным значением. Поверхностный слой в нашем случае может представлять собой локализованное состояние Si на границе объемной фазы кремния и поры, на границе или стыке зерен, а также на границе с окислом SiO₂, который, возможно, присутствует на поверхности Si частиц.

Данные РЭМ также подтверждают, что основные структурные изменения в материале начинаются в интервале температур 1100 – 1150 °С. На рис. 3.4 представлены СЭМ изображения поперечного сечения образцов, отожженных в диапазоне температур 1100 – 1200 °С, то есть в диапазоне, где происходят основные изменения плотности и пористости образцов. Для сравнения также приведено РЭМ изображение спрессованного, но не отожженного образца. Электронно-микроскопические исследования структуры проводились на сколе образца и на его поверхности. Как показывают РЭМ изображения, при спекании наночастицы Si соединяются между собой с помощью перемычек и образуют более крупные зерна. Увеличение размера зерен и снижение пористости становятся заметными, начиная с $T = 1125$ °С. Размер Si зерен и пор лежит в диапазоне от нескольких десятков до сотен нанометров, то есть материал является макропористым. При $T \leq 1150$ °С поры остаются открытыми, а при более высоких температурах большая их часть закрывается и уменьшается в размере.

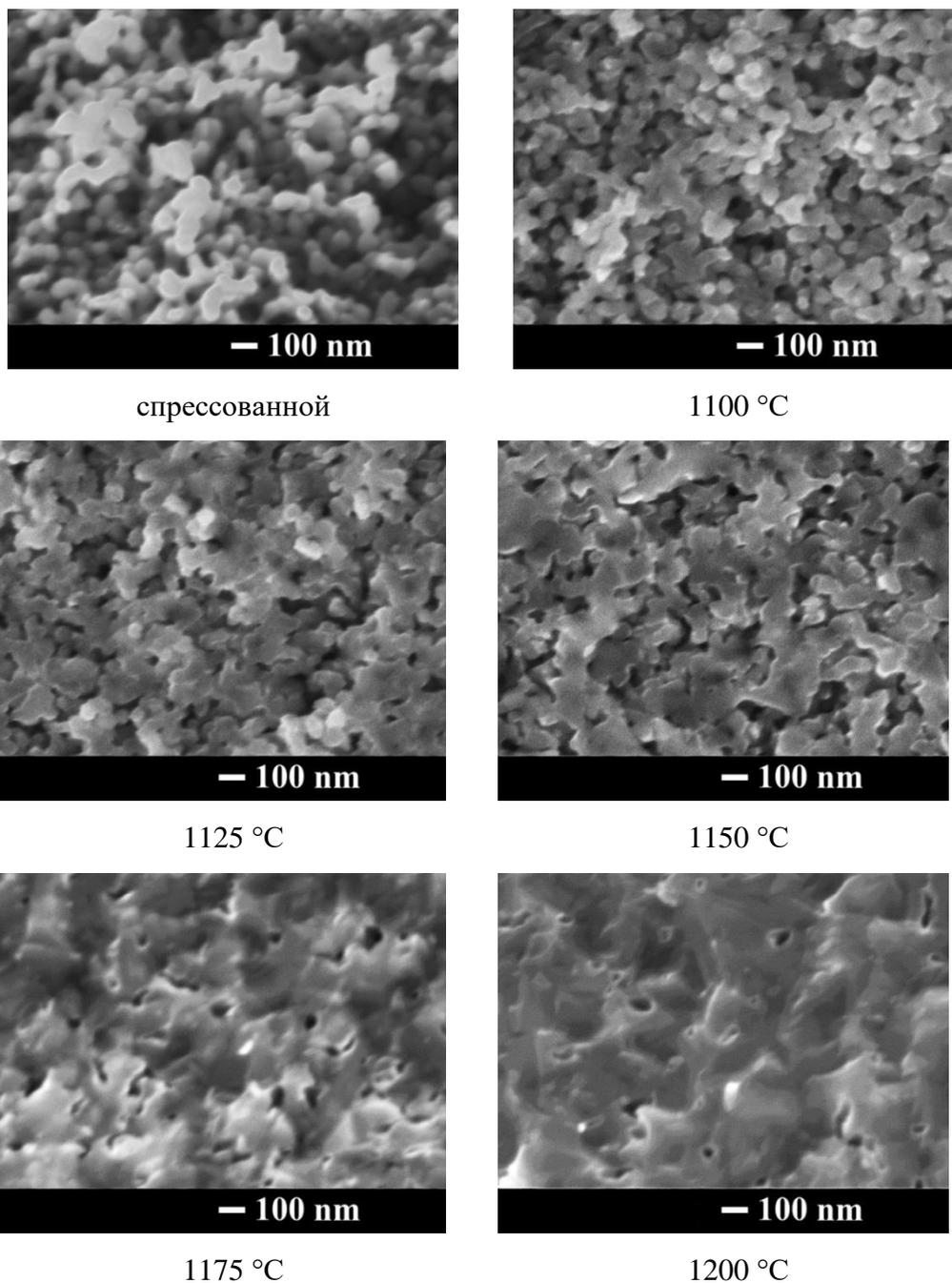


Рисунок 3.4. РЭМ изображения поперечного сечения образцов, спеченных при разной температуре в диапазоне $T = 1100 - 1200$ °C в течение 1 часа

Стоит отметить, что для большинства образцов отсутствовал градиент пористости по глубине, и микроструктура оставалась неизменной как в средней части образца, так и вблизи поверхности. Изменение пористости вблизи поверхности и образование корки наблюдалось только при высоких температурах отжига > 1200 °C. Отжиг при температуре $T = 1250$ °C приводит к практически полному исчезновению пор и образованию на поверхности корки (рис. 3.5).

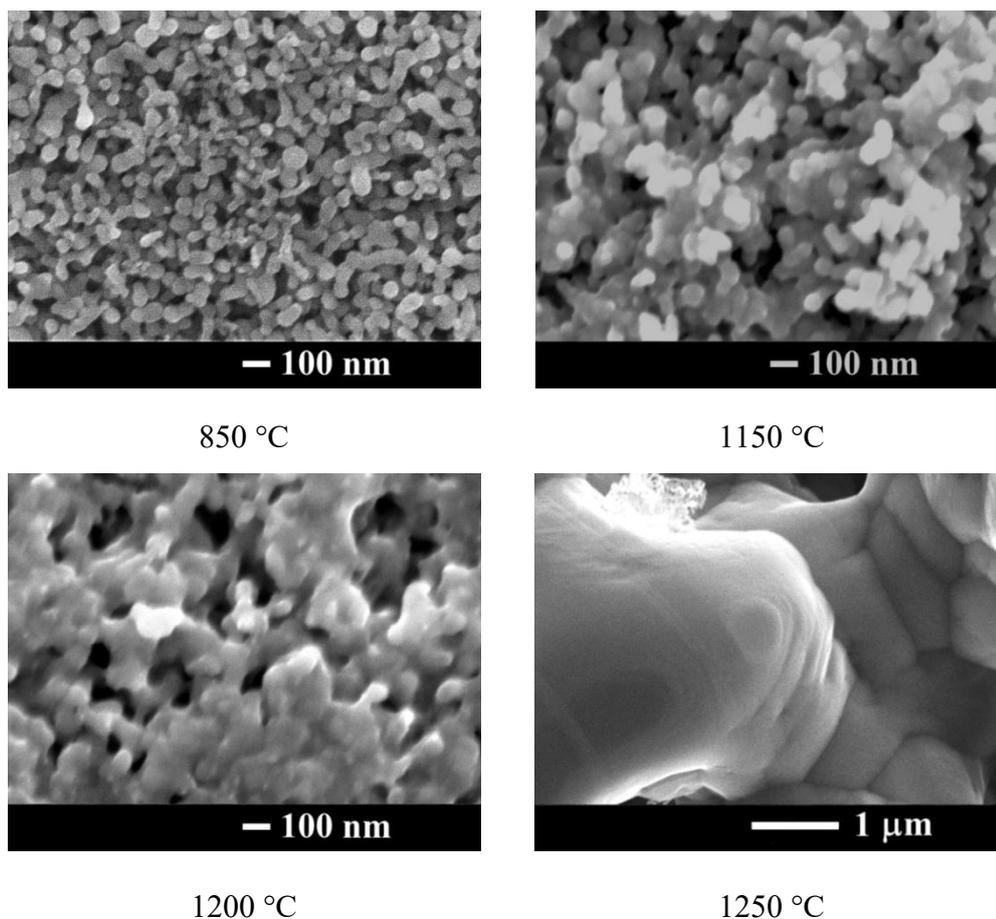


Рисунок 3.5. РЭМ изображения поверхности образцов, отожженных при разной температуре

Образование перемычек между частицами приводит к формированию связного Si каркаса, в результате чего наблюдается увеличение электропроводности материала. (рис.3.6). Удельное электрическое сопротивление определялось с помощью четырехзондового метода. Высокой температуре 1250 °C соответствует удельное сопротивление 1.4 Ом·см. Снижение температуры отжига приводит к возрастанию ρ_{el} . Для $T < 1150$ °C сопротивление увеличивается на несколько порядков. Проводимость, определявшаяся термозондовым методом, оказалась p-типа.

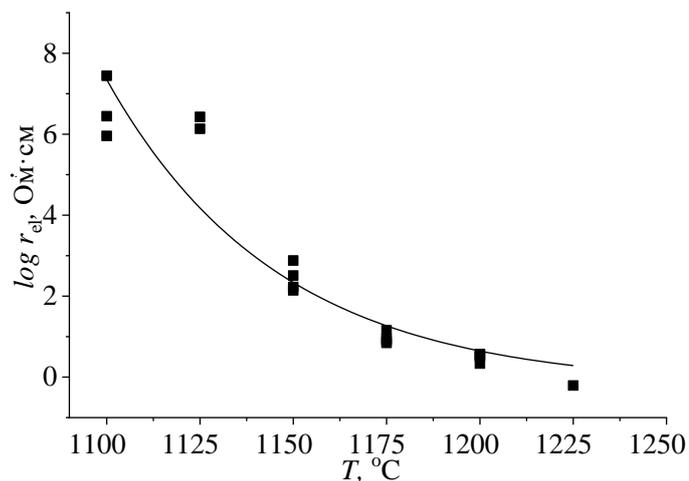


Рисунок 3.6. Удельное электрическое сопротивление спеченного кремния в зависимости от температуры отжига

3.1.2 Изотермический отжиг

Для осуществления спекания материала с целью получения материала с заданными свойствами можно варьировать не только температуру отжига, но и время.

На рис. 3.7 показан график зависимости плотности от времени отжига.

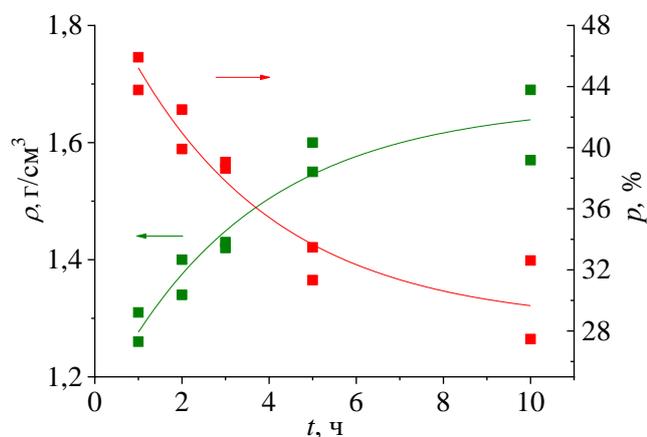


Рисунок 3.7. Зависимость плотности и пористости образцов от времени отжига для $T = 1125$ °C

С увеличением времени отжига происходит увеличение размера зерен, плотности образцов, а число пор и пористость снижается подобно тому, как это происходит по мере возрастания температуры отжига при изохронном отжиге (рис. 3.8). Структура и плотность образцов, отожженных в течение 10 часов при $T = 1125$ °C, примерно такая же, как и образцов, отожженных в течение 1 часа, но при $T = 1150$ °C.

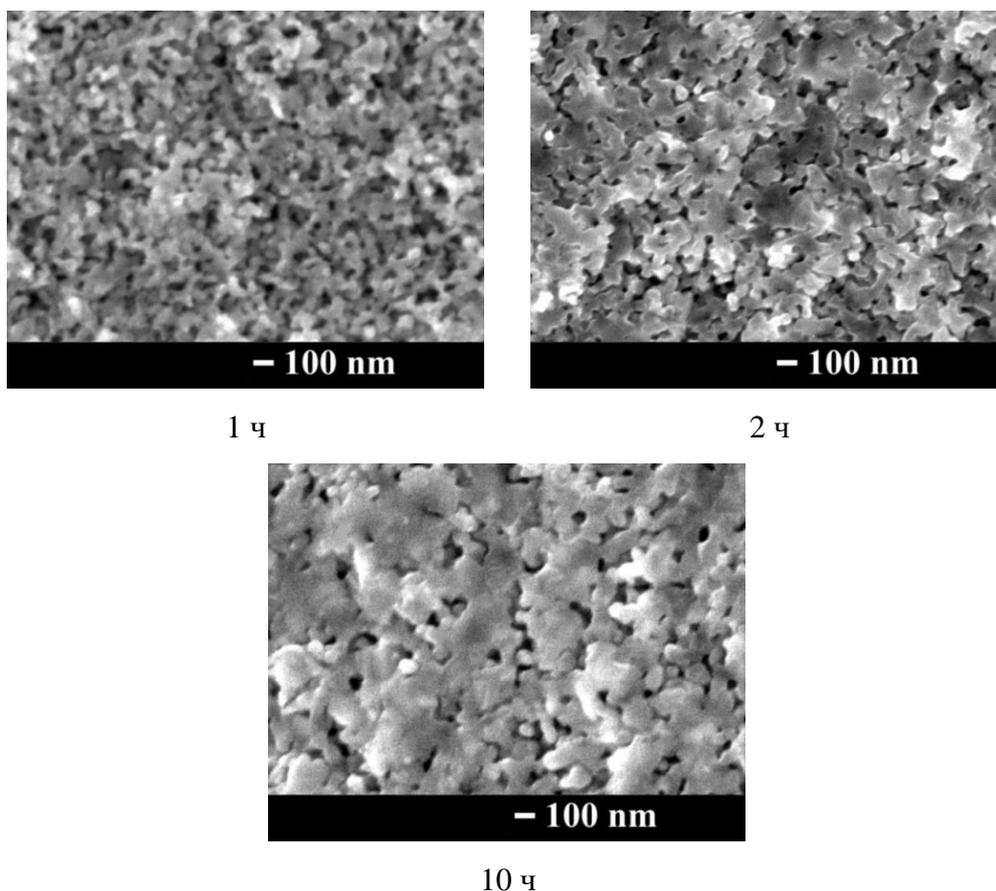


Рисунок 3.8. Поперечное сечение образцов, отожженных при $T = 1125^{\circ}\text{C}$ в течение разного промежутка времени

3.1.3 Механизм спекания материала

Как известно, движущей силой процесса спекания является минимизация поверхностной энергии. Изменение формы и размера зерен в процессе спекания происходит за счет массопереноса атомов Si под действием сил поверхностного давления (лапласовских сил) [72]. Лапласовское давление Δp , которое приложено к поверхности одиночной сферической поры, пропорционально поверхностному натяжению α и обратно пропорционально радиусу кривизны R .

$$\Delta p = -2\alpha/R \quad (3.4)$$

Допуская что диаметр пор приблизительно равен размеру частиц нанопорошка кремния $\sim 30\text{-}50$ нм и с учетом $\alpha = 6.24 \cdot 10^{14}$ эВ/см² [73], это давление составляет $\sim 10^2$ атм.

Механизмом массопереноса при спекании является объемная либо поверхностная диффузия атомов Si. Температурная зависимость коэффициента диффузии носит экспоненциальный характер:

$$D_{Si} = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (3.5)$$

где E_a — энергия активации, эВ; k — постоянная Больцмана, эВ/град; T — абсолютная температура, К. При фиксированном времени спекания (изохронном отжиге) диффузионная длина $L \sim (D_{Si})^{0.5}$. Исходя из того, что усадка материала определяется диффузионной длиной, можно оценить энергию активации коэффициента самодиффузии атомов кремния из температурной зависимости диаметра таблетки (B). С учетом сказанного получаем:

$$\lg B = 2528 \cdot E_a / T \quad (3.6)$$

На рис. 3.9 построена зависимость $\lg B = f(1/T)$, из наклона которой получена величина $E_a = 3.13$ эВ.

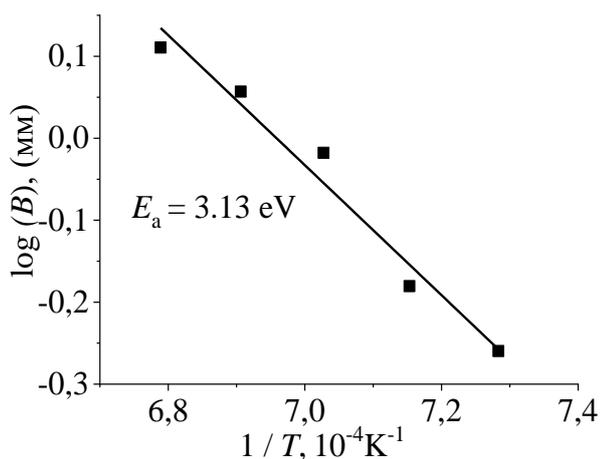


Рисунок 3.9. Зависимость диаметра таблеток от обратной температуры спекания в полулогарифмическом масштабе

Она превосходит $E_a = 2.57$ эВ, найденную при исследовании спекания традиционного макропористого кремния [74], и занимает промежуточное положение между значениями для поверхностной ($E_a = 2.21-2.50$ эВ [75, 76]) и объемной диффузии ($E_a = 4.86$ эВ [77]). Последнее свидетельствует о смешанном механизме диффузии. При этом согласно [72,77] диффузия атомов Si происходит по вакансионному механизму. Концентрация вакансий у поверхности больше по сравнению с объемом вещества. В процессе спекания происходит диффузия вакансий с поверхности в объем материала, что в итоге приводит к образованию

на поверхности материала корки, которая наблюдается при высоких температурах в наших экспериментах.

3.2 Электрохимические характеристики Si анодов

3.2.1 Гальваностатические характеристики спеченных Si образцов

Заряд и разряд двухэлектродной ячейки на первых 10 циклах осуществлялись при плотности тока 0.1 А/г. При внедрении Li напряжение на аноде ограничивалось напряжением 10 мВ и емкостью $Q = 1000$ мА·ч/г. При таком ограничении происходит образование сплава с относительно невысоким содержанием лития в сплаве Li_xSi , где $x = 1.04$, что позволяет уменьшить изменение объема кремния во время циклирования. При разряде напряжение лимитировалось 2 В, так как при достижении данного напряжения процесс экстракции лития практически завершается.

Начальный стационарный потенциал кремниевого электрода составлял около 2 – 2.5 В относительно литиевого электрода. Общий вид зарядно-разрядных кривых проиллюстрирован на примере электрода, изготовленного из материала, отожженного при 1100 °С рис. 3.10. При заряде наблюдается падение напряжения до 0.1 – 0.3 В. Данный участок соответствует процессам медленного восстановления электролита, образования на поверхности электрода твердофазной пленки SEI и внедрения лития. После чего на зарядной кривой регистрируется плато, отражающее основной процесс внедрения лития, и наблюдается возрастание емкости. При разряде аналогично: плато в диапазоне напряжений 0.3 – 0.7 В соответствует экстракции основного количества лития.

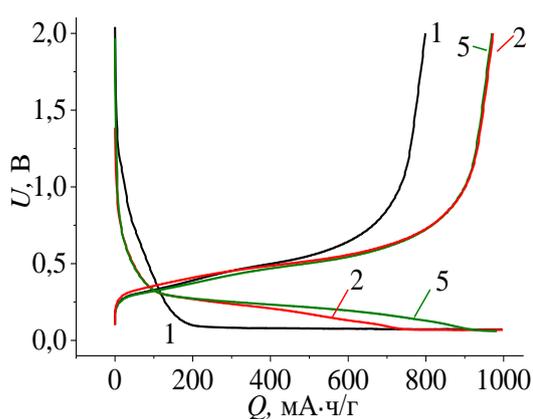


Рисунок 3.10. Зарядно-разрядные кривые для образца, отожженного при температуре 1100 °С

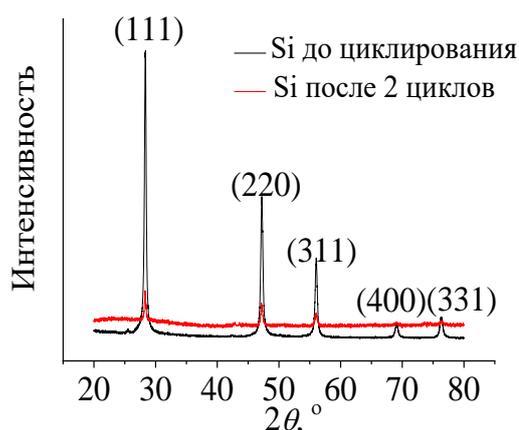


Рисунок 3.11. Рентгеновские дифрактограммы отожженной при $T = 1150$ °С таблетки и после 2-х циклов заряда/разряда

Стоит отметить, что при первом литировании наблюдается наиболее резкое падение напряжения, за которым следует горизонтальное плато. Такого рода форма зарядных кривых характерна для процессов литирования при наличии двух фаз (в данном случае аморфной и кристаллической), разделенных границей между литированным и нелитированным слоем. [78]. Внедрению лития на последующих циклах соответствуют скругленные кривые заряда. Это явление связано с аморфизацией кремния, которая происходит при первом литировании [5]. На следующих циклах структура сплавов Li_xSi и делитированного кремния остается аморфной. Для подтверждения последнего факта был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходного кремниевого порошка и после 2 циклов заряда/разряда. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 3.11. Значительное ослабление рефлексов кристаллического кремния (PDF 1-791) свидетельствует о процессах частичной аморфизации делитированного кремния, при этом дальнейшее циклирование согласно работе [5] приводит к исчезновению данных пиков, материал становится рентгеноаморфным.

Температура отжига оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение образцов: на процессы внедрения/экстракции лития, кулоновскую эффективность, ресурс, способность работать при повышенных значениях плотности тока (рис. 3.12 и 3.13). С повышением температуры отжига наблюдается изменение формы зарядно-разрядных кривых (рис. 3.12), наиболее резкое падение напряжения на первом и последующих циклах наблюдается для высокотемпературных образцов 1175 и 1200 °С. Такая тенденция обусловлена изменением размера Si зерен в процессе отжига. В работе [79] было показано, что малому размеру частиц кремния соответствуют более округлые формы кривых заряда и разряда, что наблюдается в наших образцах, для которых повышение температуры отжига приводит к укрупнению зерен.

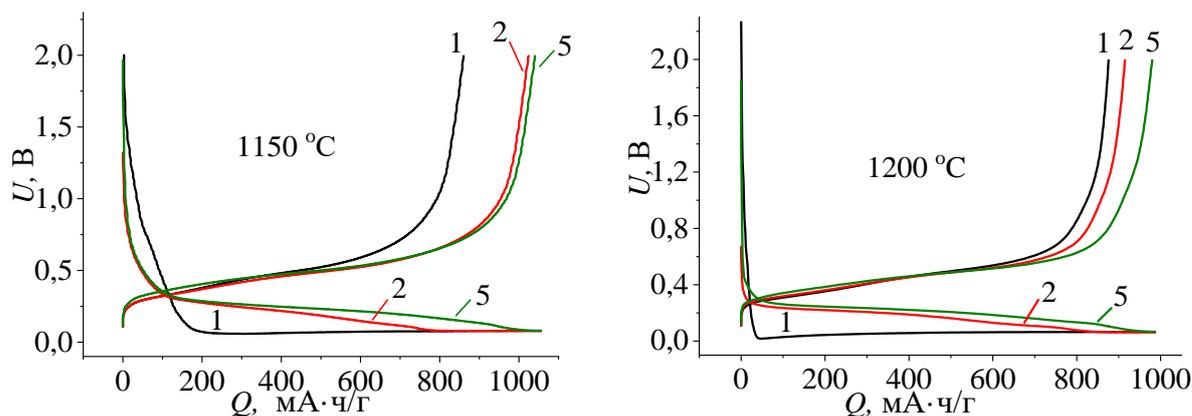


Рисунок 3.12 Зарядно-разрядные кривые 1, 2 и 5 циклов для образцов, отожженных при разной температуре

Для всех образцов на первом цикле разрядная емкость Q_{dch} меньше, чем зарядная, за счет потерь, обусловленных образованием на поверхности электрода пленки SEI. Эти потери зависят от площади поверхности открытых пор: чем выше пористость (низкие T спекания), тем больше потери, ниже кулоновская эффективность. Значение кулоновской эффективности первого цикла уменьшается от 89 % до 80 % с понижением температуры отжига. Как показывает рис. 3.13 после 1 цикла образцы 1100 – 1150 °C сразу выходят на значение емкости 1000 мА·ч/г и $\eta = 97-98$ %, в то время как для высокотемпературных образцов этот процесс растягивается. Это может быть связано с появлением трещин и образованием на их поверхности новой пленки SEI. На протяжении дальнейшего циклирования 1150 °C образцы сохраняют значение емкости ~ 1000 мА·ч/г, в то время как низко- и высокотемпературные образцы деградируют либо сразу же, либо через 30 – 60 циклов. Причиной снижения разрядной емкости является слишком высокая скорость внедрения лития, при которой ионы лития скапливаются на поверхности материала, а не диффундируют в объем, в результате чего напряжение достигает установленного ограничения 10 мВ. Наблюдаемое поведение электродов может быть связано либо с низкой электронной проводимостью материала, что характерно для 1100 и 1125 °C образцов, либо с низким значением пористости материала.

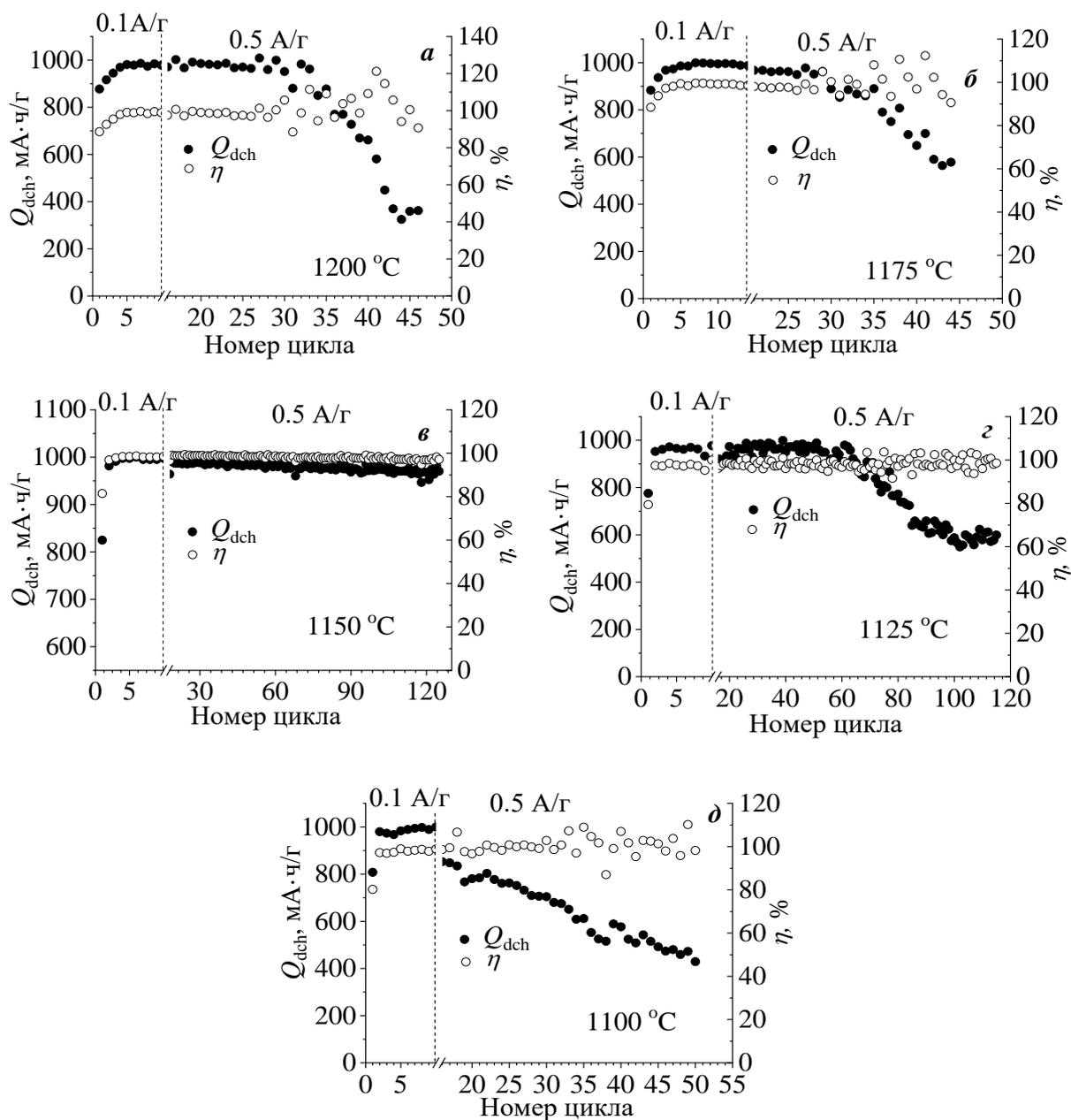


Рисунок 3.13. Разрядная емкость и кулоновская эффективность для образцов, отожженных при разной температуре. Первые 10 циклов – 0.1 А/г, далее – 0.5 А/г.

Наилучшие мощностные характеристики также демонстрируют образцы, отожженные при $T = 1150$ °C (рис. 3.14). На рис. 3.14 а, б и в приведены зарядно-разрядные кривые, полученные при одинаковом времени внедрения лития (10 часов), что соответствует плотности тока 0.1 А/г и разным времени экстракции: 10, 2 и 1 час для образцов (0.1, 0.5, 1 А/г), отожженных при разной температуре. Для высоко- и низкотемпературного спекания уменьшение времени разряда приводит к существенному снижению разрядной емкости, для средних температур это снижение намного меньше. Полученная тенденция обусловлена тем, что, с одной стороны, низкотемпературное спекание обеспечивает

уменьшение диффузионной длины для Li^+ , маленький размер частиц, высокотемпературное спекание, напротив, увеличивает, что препятствует обратимости процессов внедрения/экстракции лития. С другой стороны, повышение температуры отжига приводит появлению связной структуры, обеспечивающей надежный контакт между частицами, что позволяет электродам работать высокими плотностями тока. На рис. 3.14 *з* показана зависимость разрядной емкости от температуры спекания порошка для времени разряда, равного 1 час. Она хорошо аппроксимируется Гауссовой кривой с максимумом при $T = 1142$ °C [80].

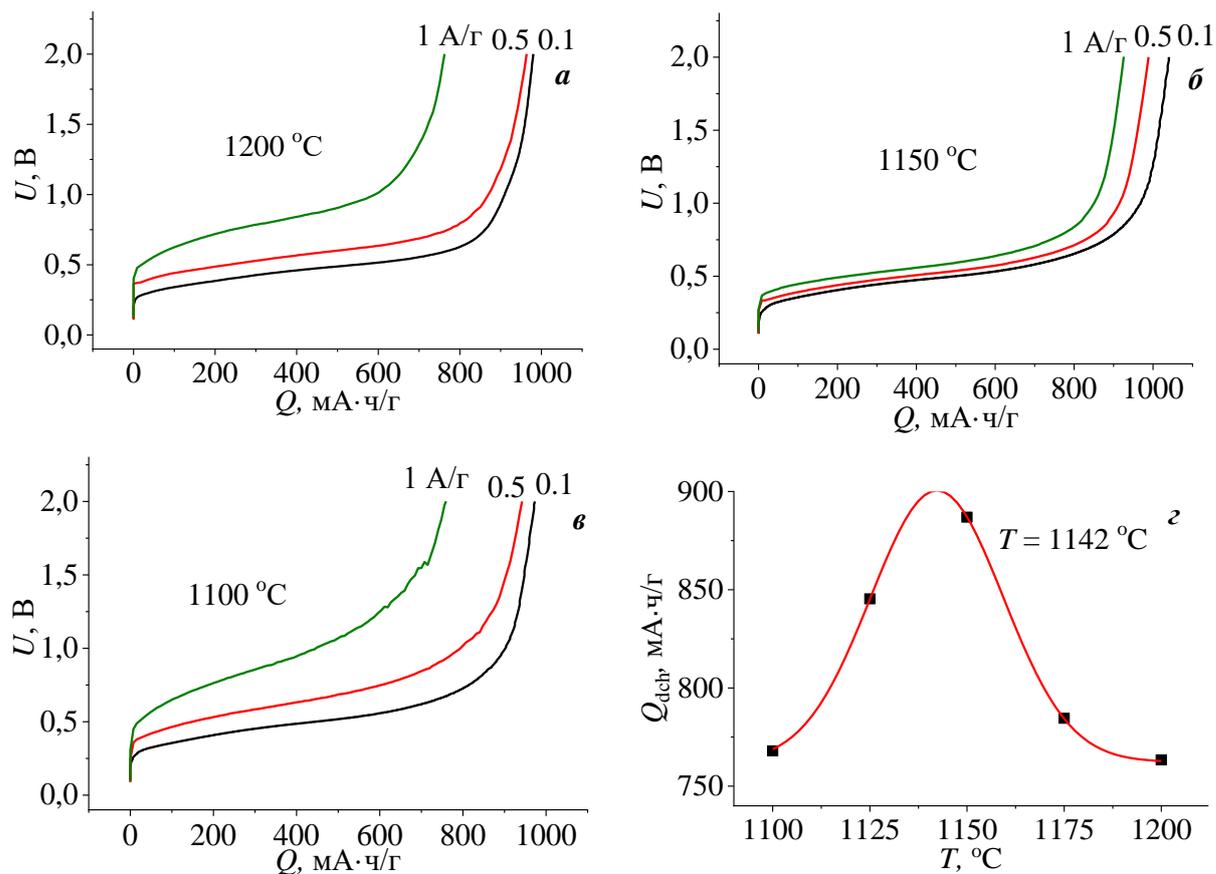


Рисунок 3.14. Разрядные кривые при различных разрядных плотностях тока: 0.1, 0.5, 1 А/г для образцов, отожженных при разной температуре (*а*, *б* и *в*). Разрядная емкость в зависимости от температуры отжига для плотности тока разряда 1 А/г (*г*). Плотность тока заряда 0.1 А/г

В результате изотермического отжига установлено, что наилучшее электрохимическое поведение демонстрирует образец, отожженный в течение 10 часов (рис. 3.15). Стоит отметить, что по физико-химическим характеристикам данный образец аналогичен образцу 1150 °C, отжиг в течение часа. Прослеживается общая тенденция: увеличение времени

отжига образцов приводит к увеличению ресурса, способности работать при повышенных плотностях тока, росту кулоновской эффективности (рис. 3.16).

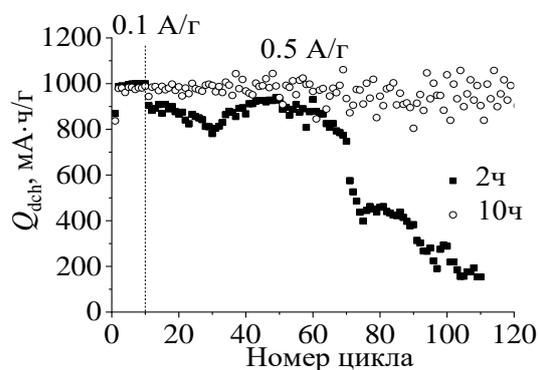


Рисунок 3.15. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для образцов, отожженных в течение 2 и 10 часов при $T = 1125\text{ }^{\circ}\text{C}$

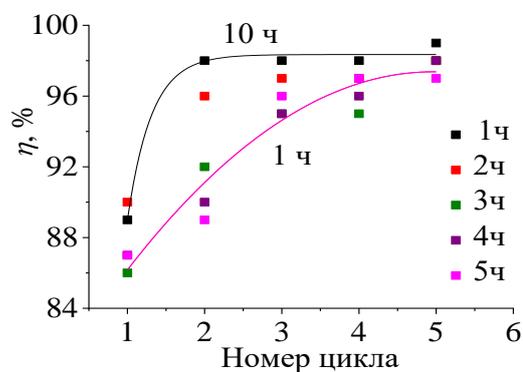


Рисунок 3.16. Зависимость кулоновской эффективности от номера цикла для образцов, отожженных в течение разного промежутка времени

3.2.2 Циклическая вольтамперометрия

Информативным методом для изучения процессов внедрения/экстракции лития в кремниевые электроды является циклическая вольтамперометрия.

На рис. 3.17 приведены ЦВА кривые кремниевых электродов, изготовленных из материала, отожженного при различной температуре. Зависимости ЦВА в целом имеют вид, характерный для кремниевых электродов.

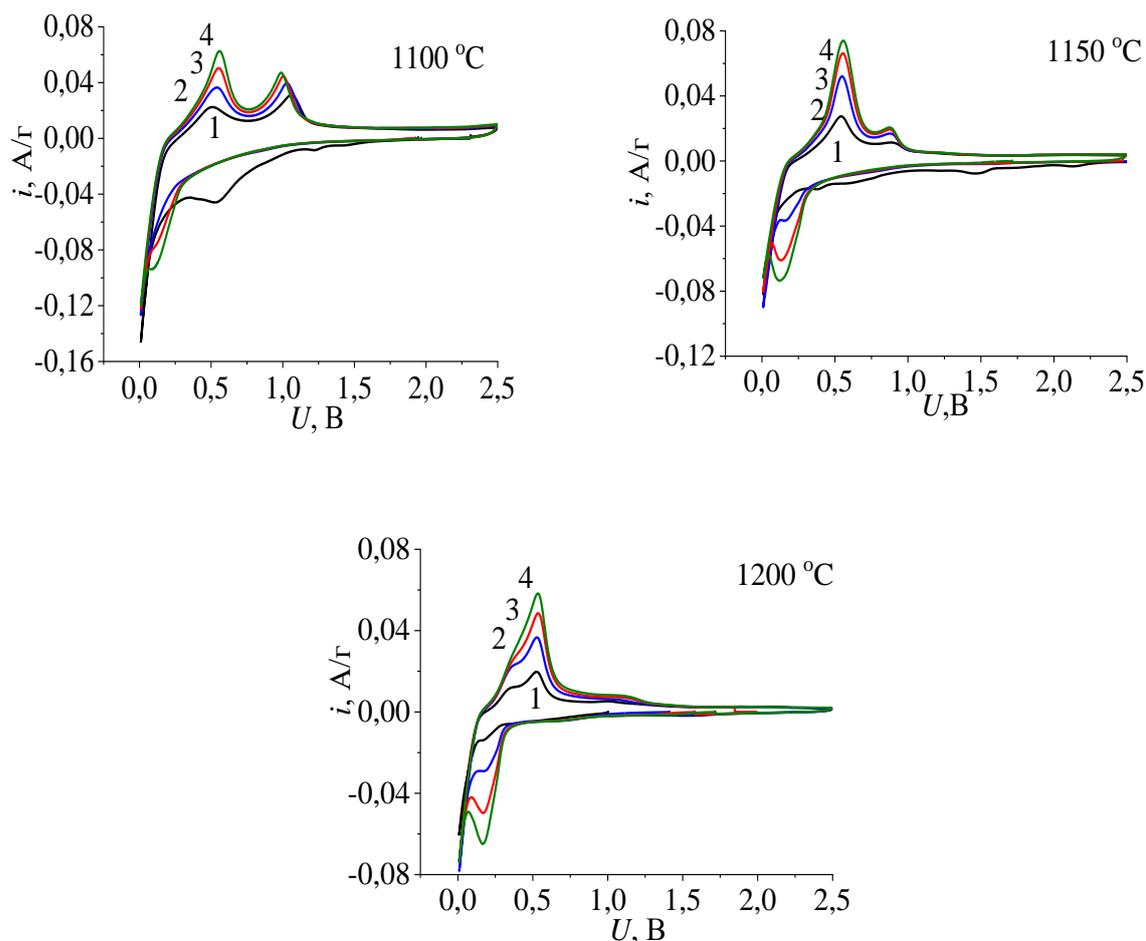


Рисунок 3.17. Циклические вольтамперные характеристики первых 4 циклов для образцов, отожженных при разной температуре, скорость развертки напряжения 0.05 мВ/с

Для всех образцов наблюдаются характерные катодные пики при напряжении $\sim 0.05 - 0.2$ В, отражающие процесс внедрения лития. Стоит отметить существенное отличие первого заряда от последующих: первому внедрению соответствует острый пик при ~ 0.05 В, на последующих циклах происходит изменение формы пика и его смещение в область больших напряжений. Согласно работе [5] данное отличие обусловлено тем, что при первом заряде, происходит внедрение лития в кристаллический кремний с образованием аморфного сплава Li_xSi , на последующих циклах внедрение осуществляется непосредственно в аморфный кремний. Кроме того, для $T \leq 1150^\circ\text{C}$ при потенциалах выше 0.3 В отчетливо виден катодный пик, связанный с формированием SEI (рис. 3.17). Для высокотемпературных образцов данный пик имеет меньшую площадь, то есть с уменьшением пористости происходит понижение количества электричества, затрачиваемого на формирование SEI, поскольку с ростом T площадь поверхности образцов уменьшается. При разряде наблюдается четко выраженный анодный максимум при

напряжении 0.5 В, понижение температуры отжига приводит к появлению второго анодного пика при $U \approx 1$ В. Его появление можно объяснить тем, что в образцах, отожженных при $T = 1100$ °С, происходит накопление большего заряда, чем в образцах, отожженных при более высокой температуре, что подтверждают данные таб. 3.1. При этом становится возможным образование новой фазы Li_xSi с более высоким содержанием лития. Далее с увеличением номера цикла амплитуда максимумов возрастает, значения зарядной и разрядной емкостей увеличиваются таб. 3.1. Такое поведение, вероятно, связано с разрыхлением структуры и аморфизацией материала, которые, приводят к повышению ионной проводимости.

Таблица 3.1. Удельная зарядная, разрядная емкость и кулоновская эффективность, полученные из ЦВА

$T, ^\circ\text{C}$	Параметр	1 цикл	2 цикл	3 цикл	4 цикл
1100	$Q_{\text{ch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	369.7	248.5	257.2	269.4
	$Q_{\text{dch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	157.1	197.7	224.3	231.6
	$\eta, \%$	42	80	87	86
1125	$Q_{\text{ch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	241.2	210.4	253.6	236
	$Q_{\text{dch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	132.4	169	213.3	223
	$\eta, \%$	60	88	92	95
1150	$Q_{\text{ch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	199.8	170.97	184.3	189.3
	$Q_{\text{dch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	113.1	148.5	165.4	180.4
	$\eta, \%$	57	87	90	95
1175	$Q_{\text{ch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	193.2	193	223.3	228.32
	$Q_{\text{dch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	117.5	175	202.8	216.9
	$\eta, \%$	61	91	91	95
1200	$Q_{\text{ch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	55	72.6	85.1	96.5
	$Q_{\text{dch}}, \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{Г}$	45.3	68.4	75.6	93.1
	$\eta, \%$	82	94	89	96

По данным таб. 3.1 также отчетливо прослеживается влияние температуры отжига на характеристики кремниевых электродов. Повышение температуры отжига приводит к уменьшению зарядной и разрядной емкостей, но к возрастанию кулоновской эффективности. Такая же тенденция наблюдалась в результате гальваностатических измерений, и обусловлена она увеличением размера Si зерен спеченного материала и уменьшением площади поверхности открытых пор с ростом T . Таким образом, для стабильной работы электродов, важно чтобы в результате спекания появилась связанная структура Si каркаса, обеспечивающая электронную проводимость, и одновременно сохранилась система открытых пор, доступных для электролита.

3.2.3 Спектроскопия электрохимического импеданса

Для изучения кинетики электрохимического литирования кремниевых электродов были проведены импедансные измерения (в трехэлектродной ячейке), которые проводились на образце, отожженном при 1150 °С. Масса Si составляла 2.72 мг, удельная площадь поверхности $S_{уд.} = 18.58 \text{ м}^2/\text{г}$.

После каждого полуцикла внедрения или экстракции Li электрод отключался от стенда и релаксировал в режиме холостого хода в течение ~ 15-20 часов. После этого производились измерения импеданса. В результате релаксации напряжение на литированном электроде возрастало до постоянного значения $E_r \approx 0.2 \text{ В}$. Неизменность потенциала во времени после релаксации указывает на то, что установилось равномерное по глубине электрода распределение лития. В соответствии с ограничением заряда величиной $Q_{ch} = 1000 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, содержание лития в литированном образце соответствует стехиометрическому составу LiSi. Аналогичной процедуре подвергались образцы после полуцикла экстракции лития, который завершался при $E = 2 \text{ В}$. В этом случае после релаксации в режиме разомкнутой цепи напряжение на электроде падало и стабилизировалось на уровне $E_r \approx 0.8 \text{ В}$.

Измерения начинались со спектров импеданса исходного (нелитированного) электрода. Стационарный потенциал электрода перед измерением был близок к $E = 2.4 \text{ В}$. На рис. 3.18 представлен полученный годограф. В отсутствие внедренного лития годограф имеет простую форму, состоящую из дуги полуокружности, плавно переходящей в прямую линию в области низких частот [81].

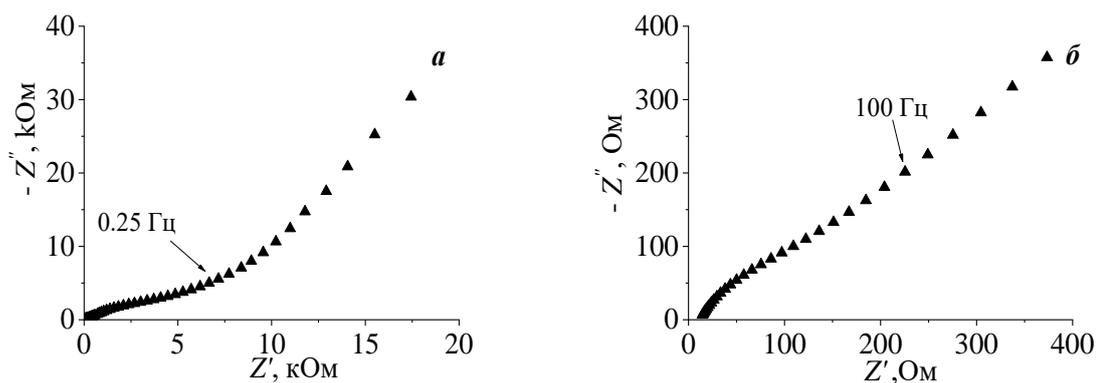


Рисунок 3.18. Спектр импеданса нелитированного кремниевого электрода: (а) общий вид, (б) высокочастотная область годографа

Процесс литирования приводит к уменьшению импеданса и изменению формы годографа рис. 3.19 а. На годографе четко различаются 2 полуокружности: в диапазоне частот от 100 кГц до 100 Гц несколько искаженная полуокружность малого диаметра, в диапазоне 100 – 0.025 Гц – полуокружность большего диаметра. В области низких частот появляется

короткий линейный участок. Делитирование приводит к увеличению импеданса (рис. 3.19 б). При этом вторая полуокружность, четко наблюдаемая в литированном состоянии, с уменьшением частоты переходит в прямую линию. Спектр импеданса для делитированного состояния в целом имеет форму, подобную той, что наблюдалась для исходного электрода, однако в области высоких частот появляется четко сформировавшаяся полуокружность (рис. 3.19 в). Из сравнения годографов на рис.3.19 а и б следует, что в литированном состоянии реакция тока на приложенное переменное напряжение малой амплитуды определяется кинетикой переноса заряда, а в делитированном диффузионными процессами.

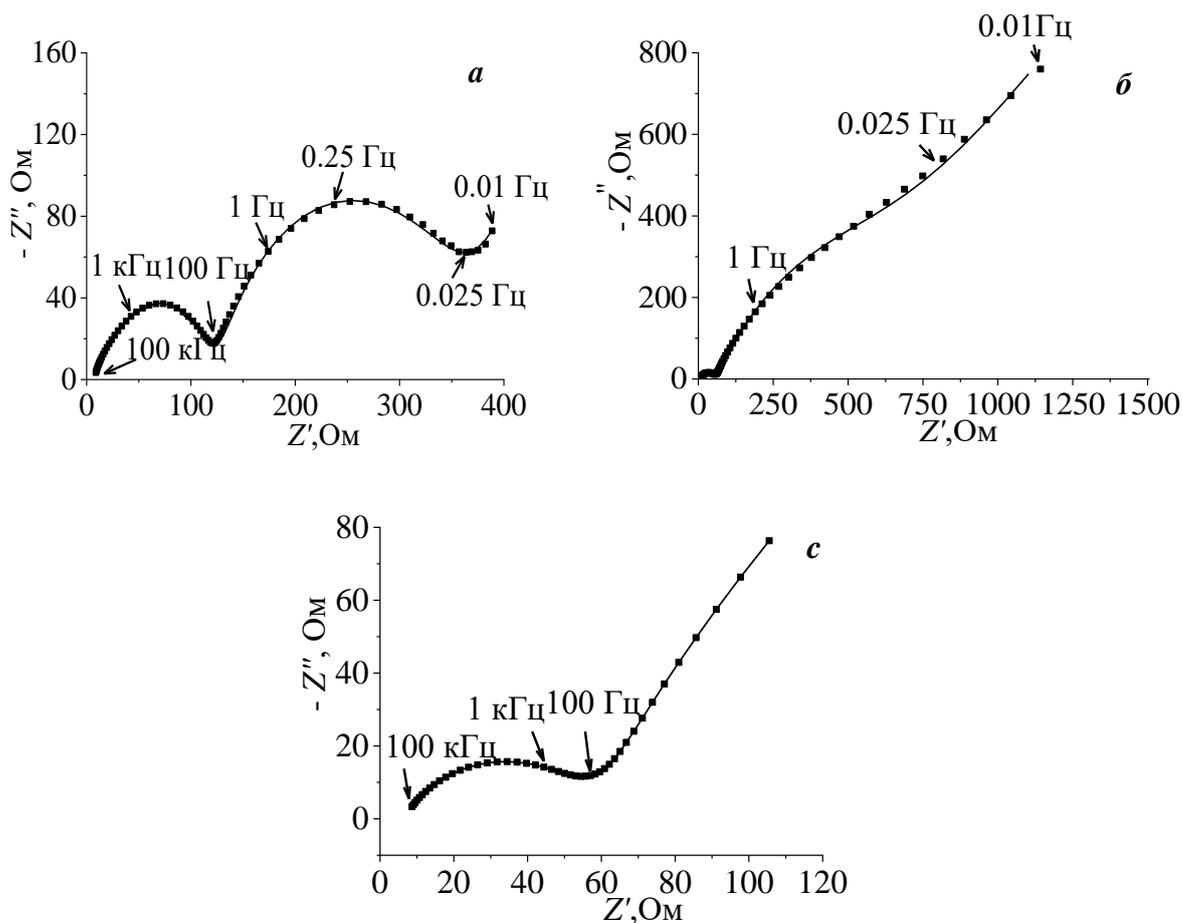


Рисунок 3.19. Годографы импеданса Si образца для первого цикла: а) в литированном; б) в делитированном состоянии; в) высокочастотная область годографа в делитированном состоянии. Точками показаны экспериментальные данные, линиями результаты расчета эквивалентной схемы.

Спектры импеданса для последующих циклов (рис. 3.20) принципиально не отличаются от годографов для первого цикла и имеют аналогичную форму. По мере увеличения числа циклов наблюдается сдвиг годографов в область меньших значений омического сопротивления, что, вероятно, связано с разрыхлением материала.

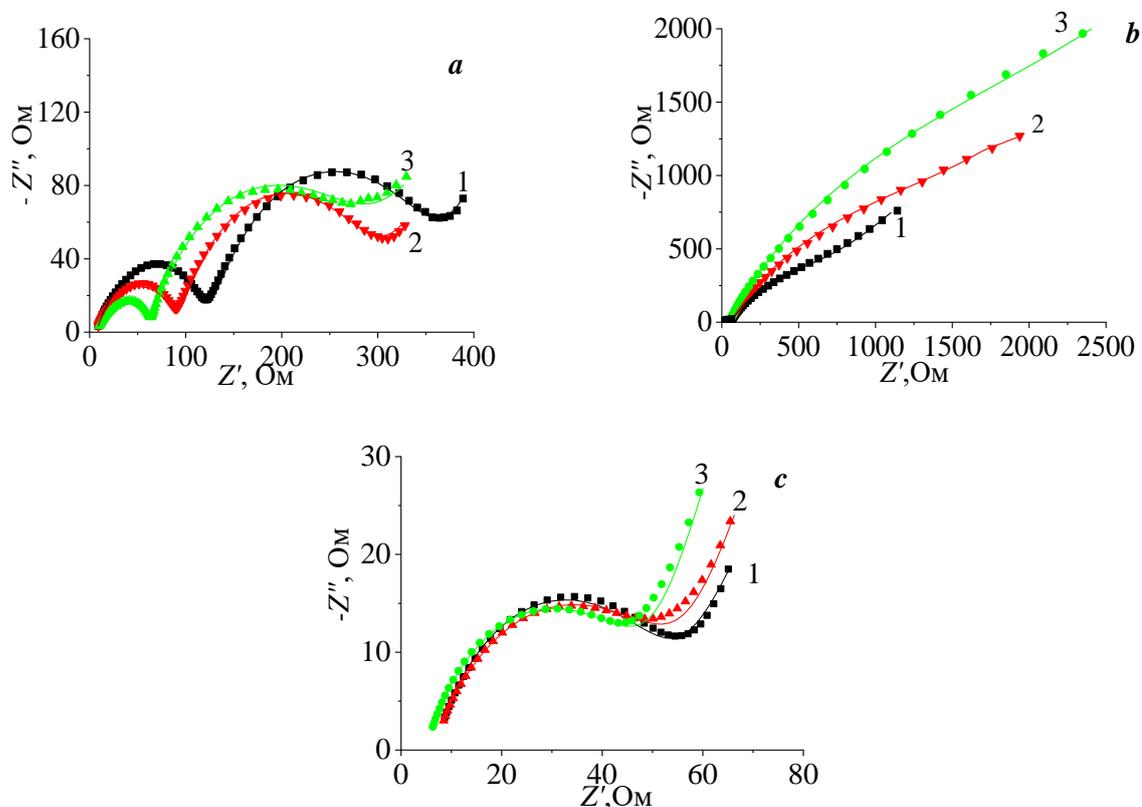


Рисунок 3.20. Изменение годографов по мере увеличения номера цикла: а) в литированном; б) делитированном состоянии; в) высокочастотная область годографов в делитированном состоянии. Точками показаны экспериментальные данные, линиями результаты расчета эквивалентной схемы Точками показаны экспериментальные данные, линиями результаты расчета эквивалентной схемы

Полученные спектры позволили предложить следующую эквивалентную электрическую схему, приведенную на рис. 3.21

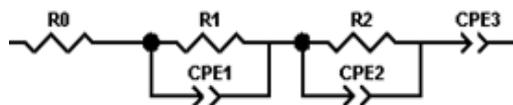


Рисунок 3.21 Эквивалентная электрическая схема, моделирующая спектры импеданса Si электродов

Схема представляет собой последовательное соединение сопротивления R_0 , двух параллельных комбинаций сопротивления и элементов с постоянным сдвигом фазы ($R_1 \parallel CPE_1$) и ($R_2 \parallel CPE_2$), а также последовательно включенного элемента CPE_3 . Такие же или близкие эквивалентные схемы для кремниевых или Si композитных электродов использовались в работах [24,25,82,83]. Импеданс элемента с постоянным сдвигом фазы рассчитывается по формуле:

$$Z_{CPE} = j/A\omega^n \quad (3.7)$$

где j мнимая единица $\sqrt{-1}$; ω – круговая частота измерительного сигнала, c^{-1} ; A – параметр, который в зависимости от показателя степени n может соответствовать сопротивлению ($n = 0$), емкости ($n = +1$), индуктивности ($n = -1$) и коэффициенту импеданса Варбурга ($n = 0.5$) [84]. Параметры эквивалентной схемы, позволяющие получить наилучшее совпадение с экспериментальными спектрами СЭИ для Si электрода на первых трех циклах, представлены в таб. 3.2.

Таблица 3.2. Расчетные значения параметров эквивалентной схемы для годографов импеданса в литированном и делитированном состоянии Si электрода для первых трех циклов заряда-разряда

№ цикла	Литирование			делитирование		
	1	2	3	1	2	3
R_0 , Ом	6.7	6.8	8.5	6.4	6.2	6.1
A_1 , мкФ	32.4	44.4	62.4	78.5	50.3	38.8
n_1	0.67	0.64	0.63	0.68	0.64	0.68
R_1 , Ом	120	87	53	50	49.6	43.8
A_2 , мкФ	2800	2940	3110	2430	2080	1580
n_2	0.77	0.78	0.78	0.69	0.74	0.76
R_2 , Ом	230	204	201	617	1110	1800
A_3 , Ом $^{-1}$ Гц $^{-n_3}$	0.049	0.070	0.035	0.0061	0.0042	0.0031
n_3	0.61	0.63	0.53	0.6	0.58	0.64

Первый элемент эквивалентной схемы – это сопротивление электролита R_0 (точнее, все омические сопротивления системы), которое равно величине высокочастотной отсечки, полученной экстраполяцией годографа на действительную ось. Данные таб. показывают, что R_0 практически не зависит от потенциала и номера цикла. Первая параллельная комбинация сопротивления R_1 и элемента с постоянным сдвигом фазы CPE_1 моделирует полуокружность, наблюдаемую при наиболее высокой частоте. Следующая параллельная комбинация R_2 и CPE_2 относится ко второй четко различимой полуокружности в литированном состоянии и к дуге полуокружности (100 Гц – 0.25 Гц) в делитированном (рисунок 3.19). Несмотря на отличие показателей степени n_1 и n_2 от единицы, оба элемента постоянной фазы CPE_1 и CPE_2 можно интерпретировать как емкости, как это делается в

большинстве работ [25, 82] Отклонение показателя степени от единицы связывают с разными причинами, например, с шероховатой поверхностью электрода или слоистой структурой твердофазной пленки SEI [85-87]. Емкость A_2 намного больше, чем A_1 , на основании чего, можно предположить, что первая параллельная комбинация моделирует SEI, а вторая двойной электрический слой. Действительно, емкость двойного электрического слоя, как правило, на порядок/два больше геометрической емкости пленки SEI [88]. В пользу сделанного предположения говорит также сравнение спектров для исходного электрода и электрода, подвергнутого циклическому внедрению и экстракции Li. Из рис. 3.18 и 3.19 можно видеть, что появление полуокружности в области высоких частот происходит только после первого цикла литирования и сохраняется в делитированном состоянии, т.е. связано с формированием SEI. Стоит отметить, что высокочастотная полуокружность присуща многим литиевым электродным системам, в которых есть пассивная пленка SEI [85, 89, 90]. Емкость двойного электрического слоя практически не зависит от потенциала [85], в то время как сопротивление переноса заряда, как и в нашем случае, резко возрастает при его увеличении. Таким образом, можно считать, что сопротивление R_1 характеризует транспорт ионов Li^+ через SEI, а параметр A_1 ее геометрическую емкость. R_2 следует интерпретировать как сопротивление переноса заряда (скорости реакции восстановления/окисления лития), а A_2 как емкость двойного электрического слоя. Последний элемент CPE_3 моделирует низкочастотный линейный участок (импеданс Варбурга), который характеризует диффузию ионов лития в объеме кремния.

Полученные данные СЭИ дают возможность определить эффективный коэффициент диффузии лития в кремниевых электродах. Термин эффективный или химический используется в тех случаях, когда измерение коэффициента диффузии идет в среде переменного состава, то есть эффективный коэффициент диффузии является концентрационно-зависимой величиной [91]. Полагая, что внедрение и экстракция лития в Si электроды происходят по закону для полубесконечной диффузии [92], из прямолинейного низкочастотного участка годографа может быть определен наклон зависимости для мнимой составляющей импеданса:

$$W = -Z'' \cdot S \cdot \sqrt{2\pi f} \quad (3.8)$$

где W – константа Варбурга, $Om \cdot cm^2 \cdot c^{-0.5}$; S – площадь поверхности, cm^2 ($505.4 cm^2$); f – частота переменного напряжения, c^{-1} .

Стоит отметить, что мнимая и активная составляющая импеданса, представленного на рис. 3.18 – 3.20, не были умножены на площадь электрода, поскольку нам было важно проследить тенденцию изменения импеданса по мере циклирования. Однако для определения константы Варбурга мнимую составляющую следует умножить на площадь поверхности 3.8.

Константа Варбурга, в свою очередь, зависит от равновесного потенциала E и концентрации диффундирующего Li c (моль/л) в соответствии с выражением:

$$W = (|dE/dc|) / n \cdot F \cdot \sqrt{2D} \quad (3.9)$$

где E , n , F и D – потенциал; число электронов, участвующих в электрохимической реакции; постоянная Фарадея и коэффициент диффузии лития, соответственно. Связь между E и c определяется из квазиравновесной зарядной кривой, то есть зависимости E от внедренного заряда Q .

$$dQ = (dc \cdot n \cdot F) / \rho \quad (3.10)$$

где ρ – плотность материала, 1.34 г/см³; Q – удельная емкость в мА·ч/г

Наклон зарядной кривой dE/dQ (рис. 4.3) и замена dc на dQ из соотношения дают следующее выражение для расчета коэффициента диффузии:

$$D = (dE/dQ)^2 / (2\rho^2 \cdot W^2) \quad (3.11)$$

В таб.3.3 приведены найденные значения коэффициентов диффузии. Полученные значения ниже литературных данных [93], что, по-видимому, связано тем, что площадь поверхности, доступная для электролита и участвующая в электрохимических реакциях, гораздо меньше удельной площади поверхности материала, используемой при расчетах.

Таблица 3.3. Параметры, полученные обработкой спектров EIS и гальваностатических зарядных кривых

состояние	Литированное			делитированное		
	dE/dQ , Ом·г/с	W , Ом·см ² ·с ^{-0.5}	D , см ² /с	dE/dQ , Ом·г/с	W , Ом·см ² ·с ^{-0.5}	D , см ² /с
1 цикл	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-19}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^{-18}$
3 цикл	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^{-17}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^4$	$4.9 \cdot 10^{-18}$

Данные таблицы 3.3 показывают, что после первого цикла происходит возрастание коэффициента диффузии атомов лития на 2 порядка. Возрастание коэффициента диффузии обусловлено различием в механизме литирования первого и последующих циклов. Как известно, на первом цикле внедрение лития в кристаллический кремний происходит по

двухфазному механизму [78], лимитирующим фактором процесса является скорость продвижения границы между литированным аморфным слоем и остальным объемом кристаллического кремния. То есть D первого цикла является некой эффективной величиной, определяемой скоростью реакции на границе аморфный - кристаллический Si. На последующих циклах в широком диапазоне емкостей происходит литирование аморфного кремния, как следствие коэффициент диффузии возрастает, что и объясняет увеличение амплитуды максимумов на ЦВА кривых. Кроме того, стоит отметить, что коэффициент диффузии сильно зависит от степени литирования, то есть потенциала электрода. С увеличением потенциала наблюдается уменьшение коэффициента диффузии, сравниваются значения на 3 цикле. Причиной этого может служить увеличение объема, происходящее при образовании сплава Li с кремнием, которое облегчает диффузию ионов лития.

Выводы по главе 3

1. Прессование нанопорошка кремния без связующих добавок позволяет получать компакты с пористостью $\sim 60\%$, которые обладают достаточно высокой механической прочностью для проведения дальнейших операций по изготовлению анодов;
2. Установлен температурный интервал отжига спрессованных образцов $1125 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$, в диапазоне которого происходит образование связной структуры Si каркаса, обеспечивающей электронную проводимость. Изучено влияние температуры и времени отжига на характеристики, спрессованного материала: увеличение температуры и времени отжига приводит к уменьшению пористости, удельного электрического сопротивления и увеличению размера зерен;
3. Изучены электрохимические характеристики кремниевых образцов после изохронного и изотермического отжига. Установлено, что для изготовления электродов, обладающих хорошей циклической стабильностью и мощностными характеристиками оптимальной температурой отжига является $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (изохронный отжиг в течение 1 часа) и время – 10 часов, в случае изотермического отжига при $T = 1125\text{ }^\circ\text{C}$. Данный материал характеризуется следующими физико-химическими свойствами: размер Si зерен составляет $100 - 500\text{ нм}$, удельная площадь поверхности – $18.58\text{ м}^2/\text{г}$, пикнометрическая плотность – $2.11\text{ г}/\text{см}^3$, пористость $\sim 42\%$;
4. В ходе импедансных измерений установлено, что кинетика электрохимических процессов на границе электрод/электролит характеризуется стадиями переноса заряда через

твёрдофазную пленку SEI, через двойной электрический слой и диффузией атомов лития в объеме кремния. Полученные значения коэффициентов диффузии показали, что скорость реакции внедрения при первом внедрении лития определяется продвижением границы между литированным аморфным и кристаллическим Si, на последующих циклах – диффузией атомов лития.

Глава 4 Карбонизация кремния

Спекание нанопорошка кремния позволило получить электродный материал (материал, отожженный при $T = 1150$ °С), который демонстрирует стабильное циклирование. Однако в большинстве случаев чисто кремниевые электроды не устойчивы к деградации, поэтому их либо циклируют с ограничением по емкости, как было сделано в нашем случае, либо уменьшают содержание кремния в составе электродов с помощью формирования композитов. Как было отмечено ранее, наиболее подходящим материалом для этой цели является углерод, который, кроме того, повышает проводимость материала. В связи с чем была поставлена задача получить композитный Si/C материал. Для получения углеродного покрытия был выбран один из наиболее распространенных методов получения углерода – пиролиз органического сырья, в качестве которого использовалась сахароза.

4.1 Карбонизация пиролизом сахарозы спеченного кремния

Спеченные при температуре 1150 °С образцы подвергались карбонизации путем пиролиза сахарозы. Пропитка осуществлялась 58.9 вес. % водно-спиртовым раствором сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$ (10 г): H_2O (10 мл) : C_2H_5OH (2.5 мл)) в течение 3 ч при температуре 70 °С. Далее производился отжиг в атмосфере аргона при $T = 900$ °С в течение 1 часа. После карбонизации на поверхности образцов наблюдался характерный темный слой углерода, который снимали путем шлифовки карбидом кремния по 20 – 30 мкм с каждой из сторон образца и проводили измерение удельного электрического сопротивления. Измерение последнего показало, что после карбонизации происходит его уменьшение от нескольких тысяч до 15 – 60 Ом·см. Изменение удельного электрического сопротивления образцов и процентное содержание углерода, определявшееся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) представлено таб. 4.1.

Таблица 4.1. Удельное сопротивление образцов до и после карбонизации и весовое содержание в них углерода

№ образца	$\rho_{исх}$, Ом·см	$\rho_{карб}$, Ом·см	С, вес. %
1	$4 \cdot 10^4$	15	15
2	$3.1 \cdot 10^4$	16	14
3	$1.8 \cdot 10^4$	26	11
4	$2.8 \cdot 10^4$	60	10
5	$1.3 \cdot 10^4$	32	12

Элементный состав показал, что полученный композитный материал содержит 10 – 15 вес. % углерода. Наблюдается корреляция между содержанием углерода и

электропроводностью таблетки. С увеличением содержания углерода происходит уменьшение удельного электрического сопротивления (рис. 4.1)

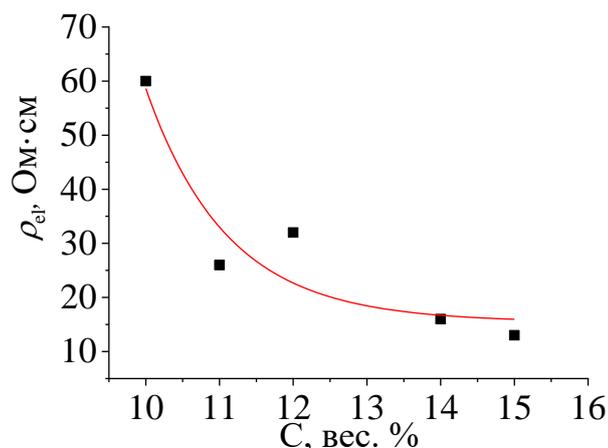


Рисунок 4.1. Зависимость удельного электрического сопротивления спеченной Si таблетки после карбонизации

Далее часть образцов раскалывали и проводили исследования морфологии с помощью электронного микроскопа. На рис. 4.2 представлено изображение поперечного сечения для карбонизированного и не карбонизированного образцов.

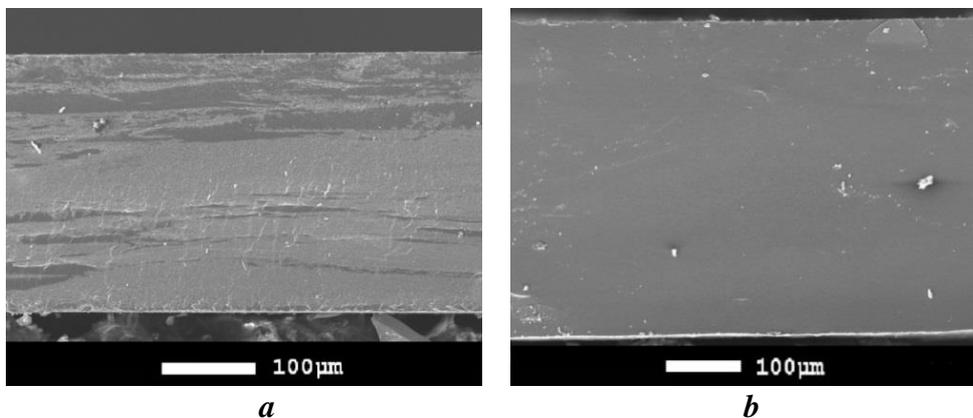


Рисунок 4.2. РЭМ изображения поперечного сечения карбонизированного (*a*) и не карбонизированного образцов (*b*)

В образцах после процесса карбонизации прослеживаются темные полосы, предположительно, связанные с накоплением углерода в данных областях, содержание углерода в которых составляет 25 вес. %, на светлых участках – 11 вес. %. Возможно, данные полосы — это неоднородности плотности исходного образца, которые выявились при карбонизации, либо появились при выделении газов при разложении сахарозы. Аналогичная тенденция наблюдается для других образцов.

4.2.1 Электрохимические характеристики Si/C электродов, карбонизированных с помощью пиролиза сахарозы

Гальваностатическое циклирование Si/C электродов проводилось в двухэлектродных ячейках на первых 5 циклах при плотности тока 0.2 А/г, ограничение по емкости составляло 2000 мА·ч/г. На рис. 4.3 представлены зарядно-разрядные кривые 1 цикла для карбонизированного и не карбонизированного образцов.

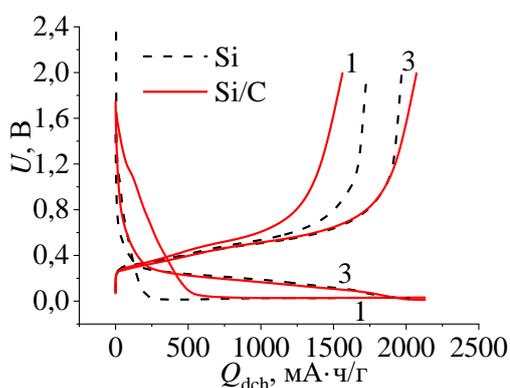


Рисунок 4.3. Зарядно-разрядные кривые 1 цикла для Si и композитного Si/C образцов

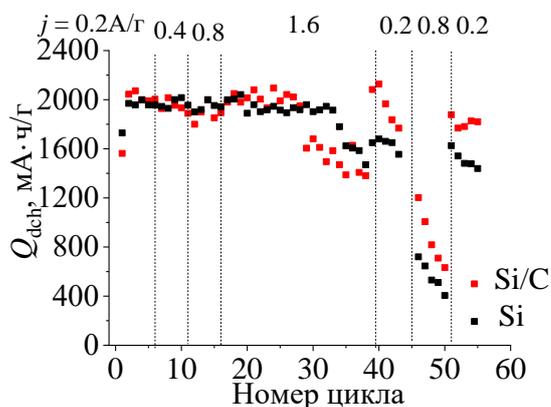


Рисунок 4.4. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различной плотности тока разряда и заряда

Форма зарядно-разрядных кривых Si/C электродов характерна для гальваностатических кривых кремниевых электродов. Однако, на первой зарядной кривой Si/C электродов прослеживается появление характерного участка в области напряжений 1.1 – 0.4 В, согласно [25] в диапазоне 1.2 – 0.7 В происходит восстановление электролита на углеродных материалах. Кроме того, наличие углерода в составе электродов приводит к увеличению необратимой потери емкости от 15 % для Si электродов до 28 % для Si/C, что по – видимому связано с увеличением площади удельной поверхности Si/C электродов. При дальнейшем циклировании в данном режиме зарядно-разрядные кривые образцов идентичны.

После 5 циклов заряда – разряда следовало постепенное увеличение плотности тока до 1.6 А/г, которое после 25 цикла привело к резкому снижению емкости для обоих образцов (рис. 4.4). Поэтому далее заряд и разряд производился при $j = 0.2$ А/г. Уменьшение плотности тока приводит к тому, что значение разрядной емкости возрастает, при этом емкость Si/C электродов несколько больше.

4.2.1.2 Импедансные характеристики Si/C электродов

Условия измерений такие же, как и в случае кремниевых электродов см. п.3.2.3. Масса Si/C электрода составляла $m = 3.08$ мг, плотность – 1.55 г/см³. При сравнении годографов было сделано допущение, что такое распределение углерода в объеме материала и его содержание 15 вес. % не приводят к изменению удельной площади поверхности.

На рис. 4.5 приведены годографы импеданса первого цикла для чисто кремниевого и карбонизированного электродов. Графики показывают, что карбонизация приводит к уменьшению импеданса электродов.

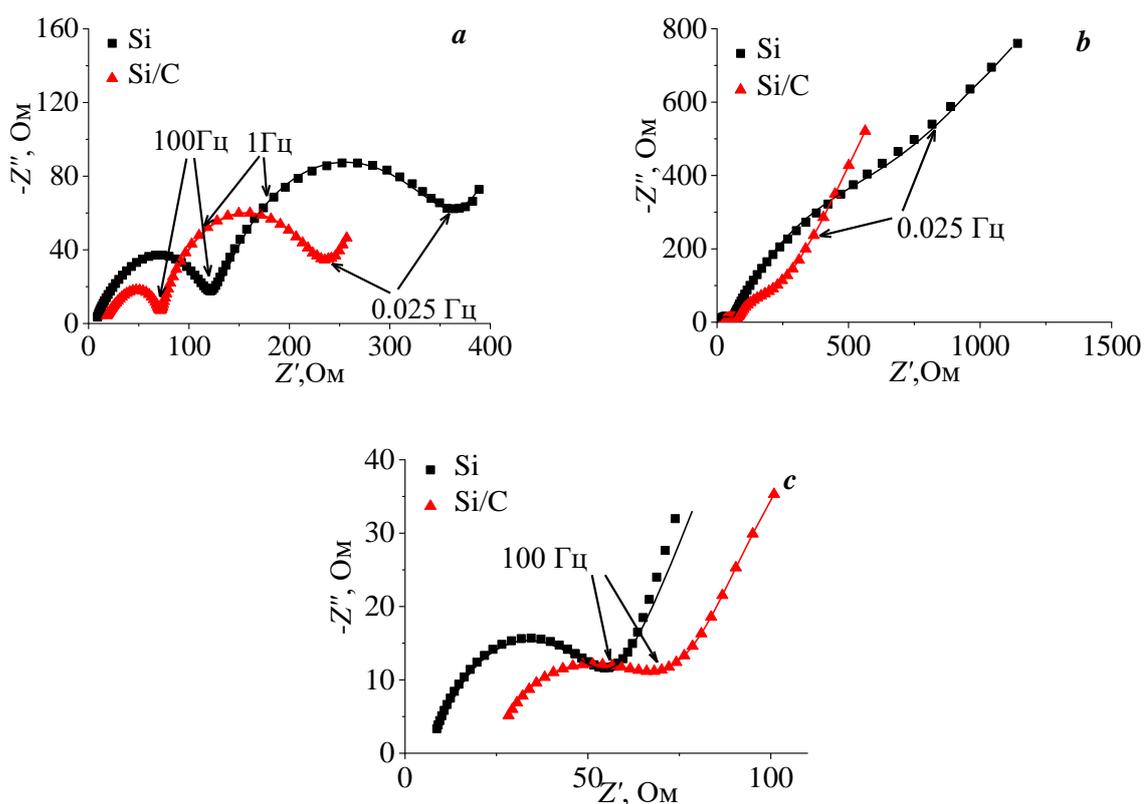


Рисунок 4.5. Годографы импеданса Si и Si/C электродов на первом цикле: а) в литированном; б) делитированном состоянии; в) высокочастотная область годографов в делитированном состоянии. Точками показаны экспериментальные данные, линиями результаты расчета эквивалентной схемы.

Форма частотной зависимости импеданса для композитных электродов совпадает с таковой для кремниевых электродов, поэтому может быть промоделирована с использованием той же эквивалентной электрической схемы (рис. 3.21). Результаты расчета представлены в таб. 4.2

Таблица 4.2. Рассчитанные значения параметров эквивалентной схемы для годографов импеданса Si/C электрода в литированном и делитированном состоянии

№ цикла	литирование			делитирование		
	1	2	3	1	2	3
$R_0, \text{Ом}$	16.1	17.5	20	24.5	30.2	33.3
$A_1, \text{мкФ}$	52.5	56.8	88	66.6	78	73.4
n_1	0.67	0.61	0.59	0.62	0.65	0.59
$R_1, \text{Ом}$	58.3	54.7	46.7	49.7	25	29.3
$A_2, \text{мкФ}$	2230	2560	2340	3120	3300	3110
n_2	0.83	0.83	0.82	0.7	0.64	0.73
$R_2, \text{Ом}$	148	113	136	226	200	185
$A_3, \text{Ом}^{-1} \cdot \Gamma \text{ц}^{-n_3}$	0.081	0.089	0.089	0.0073	0.014	0.0079
n_3	0.55	0.51	0.55	0.6	0.62	0.53

Как показывают графики на рис. 4.5 и данные в таб. 4.2, уменьшение сопротивления R_2 , связанного с электрохимической реакцией на поверхности кремниевых зерен, т.е. переносом заряда, можно объяснить повышением электронной проводимости в результате карбонизации. На основании полученных годографов импеданса, по методике, представленной в п.3.2.3 для карбонизированных образцов также, был произведен расчет коэффициента диффузии атомов лития на 1 и 3 циклах. Результаты представлены в таб. 4.3

Таблица 4.3. Параметры, полученные обработкой спектров ЭИС и гальваностатических зарядных кривых

состояние	литированное			делитированное		
	$dE/dQ, \text{Ом} \cdot \Gamma / \text{с}$	$W, \text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-0.5}$	$D, \text{см}^2 / \text{с}$	$dE/dQ, \text{Ом} \cdot \Gamma / \text{с}$	$W, \text{Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-0.5}$	$D, \text{см}^2 / \text{с}$
1 цикл	$5.9 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^3$	$5.9 \cdot 10^{-19}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^4$	$2.9 \cdot 10^{-18}$
3 цикл	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^{-18}$

Данные таб. 4.3 демонстрируют зависимость коэффициента диффузии от концентрации лития аналогичную кремниевым электродам. При этом содержание углерода не влияет на значение коэффициента диффузии.

4.2 Карбонизация с помощью фторуглерода

Результаты экспериментов показали, что пиролиз сахарозы не позволил получить необходимое содержание углерода в Si/C композитах, которое формировало бы углеродное покрытие, способствующее улучшению электрохимических характеристик Si электродов. Ввиду этого в нашей научной группе был предложен способ карбонизации, в результате которого вокруг каждой из Si наночастиц возникает оболочка из слабоупорядоченного

углерода, объединяющаяся с такими же оболочками соседних частиц в непрерывную токопроводящую сеть по всему объему полученного композита [94]. Метод основан на процессах восстановления кремнием углерода из его фторидов, которые активно развиваются уже при достаточно низких температурах ~ 600 °С. В качестве распределенного источника молекул газообразных фторидов углерода в данном методе используется порошок твердофазного монофторида углерода, находящийся в смеси с порошком нанодисперсного кремния. Варьируя соотношение исходных компонентов Si и $CF_{0.8}$ в исходной смеси можно получить готовый композит с содержанием углерода от 0 до 100 вес. %. Поскольку восстановление углерода кремнием протекает с участием газообразных исходных соединений и требует отведения газообразного продукта реакции SiF_4 , то образующийся углеродный материал приобретает рыхлую пористую структуру.

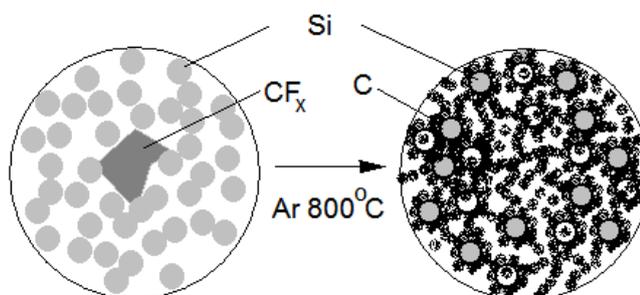


Рисунок 4.6 Схема процесса карбонизации кремниевого нанопорошка при взаимодействии его с фторуглеродом [94].

Однако образующийся углерод в результате данного процесса является слабоупорядоченным. Поэтому актуальной становится задача повышения степени графитизации слабоупорядоченного углерода в получаемых таким способом композитах. Известно, что спонтанная графитизация аморфного углерода происходит при весьма высоких температурах > 1700 °С [95], неприемлемых в случае Si/C композитов из-за активно развивающихся в них уже при $T \sim 1100$ °С процессов образования карбида кремния кубической модификации β -SiC, не обладающего заметной емкостью по отношению к литию. Эффективным способом, чтобы упорядочить структуру углеродного покрытия кремниевых частиц, избежав при этом их превращения в SiC, является снижение температуры графитизации углерода с помощью катализаторов этого процесса. В работах [96, 97, 98, 99] было показано, что в контакте с такими переходными металлами, как Fe, Co, Ni, температура графитизации аморфного углерода опускается ниже 1000 °С. Поэтому в данном подразделе исследовалось влияние одного из перечисленных катализаторов, Ni, на состав структуру и свойства Si/C.

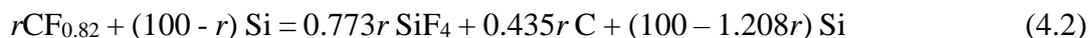
4.2.1 Синтез никельсодержащих композитов

Синтез композитов осуществлялся в два этапа. На первом этапе проводилась карбонизация нанодисперсного порошка Si. Исходным карбонизирующим агентом служил порошок нестехиометрического монофторида углерода CF_x , где $x = 0.8$ (Halo Polymer). Порошки, взятые в весовой пропорции 30 вес. % Si + 70 вес. % $CF_{0.82}$, тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке. Выбор такого состава обусловлен тем, что в работе [94], электроды, изготовленные из данного состава, продемонстрировали наилучшие электрохимические характеристики. Из полученной смеси путем холодного сухого прессования при давлении 180 МПа формировались таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~ 650 мкм. Образцы отжигались в квазизамкнутом объеме графитовых кассет. Кассеты помещались в муфельную печь с кварцевой трубой, нагретой до 400 °С и продуваемой аргоном высокой чистоты (99.998 %). Затем температура повышалась со скоростью 3.3 град/мин до 800 °С и поддерживалась на этом уровне в течение 20 мин, после чего следовало медленное охлаждение в атмосфере Ar до 500 °С. (Полученные в результате такого отжига образцы композита обозначаются далее в тексте как “Si/C”). Затем, часть отожженных таблеток поэтапно пропитывалась 6 вес. % спиртовым раствором водного нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и высушивалась при 60 °С до полного удаления растворителя и связанной воды. Пропитка осуществлялась таким образом, чтобы конечная прибавка в массе составила ~ 60 %. После чего пропитанные солью и контрольные таблетки загружались в продуваемую Ar и нагретую до 200 °С трубу, далее следовало повышение температуры со скоростью 3.3 град/мин до соответствующей температуры $T = 500 - 1100$ °С, выдержка в течение 2 ч и медленная выгрузка в течение 10 мин [100].

Процесс образования исходного Si/C нанокompозита начинается с диспропорционирования твердофазного фторуглерода и выделения в газовую фазу более легких молекул фторуглеродов, взаимодействующих затем с поверхностью кремниевых частиц. При этом происходит восстановление элементарного углерода и образование газообразного тетрафторида кремния (SiF_4). Кроме того, после разложения нестехиометрического монофторида углерода в твердой фазе остается заметное (~ 20 % от общей массы углерода) количество свободного углерода, сохраняющего в себе остаточный фтор и структурно существенно отличающегося от образующегося при химическом взаимодействии газообразных фторидов с кремнием. В сравнении с последним, такой углерод должен, по-видимому, обладать более высокой степенью графитизации. Суммарная реакция, описывающая названные процессы, может быть представлена как:



При условии сверхстехиометрического избытка кремния, необходимого для получения композита, массовый баланс веществ, участвующих в реакции (4.1), может быть записан следующим образом:



где r – содержание фторуглерода, вес. %.

Согласно уравнению (4.2), для использованного нами состава исходной смеси ($r = 70$ вес. %) концентрация C и Si в полученном композите должна составлять 66 вес. % (82 ат. %) и 34 вес. % (18 ат. %), соответственно. Корректность такой оценки подтверждается фактическим изменением массы таблетки в ходе отжига (54.8 %) в сравнении с расчетным (54.1 %).

После введения в композит нитрата никеля, первыми химическими процессами, развивающимися в его объеме при повышении температуры, становятся образование оксида никеля и окисление кремния во внешнем слое его атомов на поверхности наночастиц выделившимися кислородом и двуокисью азота. (Согласно термодинамической оценке, разложение нитрата никеля должно начинаться при $T \sim 300$ °С.) При дальнейшем повышении температуры в инертной атмосфере окись никеля может восстанавливаться как углеродом, так и кремнием до металлического никеля, который способен затем взаимодействовать с кремнием, образуя соответствующие силициды. По оценке, восстановление никеля углеродом может начинаться с $T \sim 500$ °С. Побочным процессом, способствующим разрушению пассивирующих SiO₂ пленок на поверхности кремниевых частиц может быть их взаимодействие с NiO и образование силиката никеля, из которого при более высоких температурах никель также может быть восстановлен углеродом или кремнием. Схематично, начальные химические процессы, происходящие при отжиге Ni-содержащих Si/C композитов можно представить следующими реакциями:



Учитывая состав исходного Si/C композита и относительное количество введенного в него нитрата никеля (60 вес. %), нетрудно рассчитать усредненные по объему подвергаемого отжигу материала отношения атомных концентраций основных элементов (Ni, Si и C), участвующих в химических превращениях: Ni/Si ~ 0.27; Ni/C ~ 0.06, и мольная доля Ni по отношению к Si и C – 8.7 %.

4.2.2 Растровая электронная микроскопия

Для того чтобы убедиться, что в результате пропитки и последующего отжига образующийся никель равномерно распределяется во всем объеме образца, а также для определения состава был проведен РСМА образцов, сняты карты распределения элементов и получены РЭМ изображения. Элементный анализ проводился на поверхности и поперечном сечении образцов. Рентгеноспектральный микроанализ дает следующие значения для усредненного состава поверхности образцов, отожженных при $T \geq 800$ °C: 32 ат. % Ni; 18.8 ат. % Si; 44.9 ат. % C; 0.6 ат. % F; 3.5 ат. % O. В то же время в объеме образцов независимо от температуры отжига содержание Ni составляет ~ 5.5 ат. %, Si ~ 10.8 ат. %, C ~ 73.4 ат. %, что, с учетом обнаруженного обогащения никелем приповерхностного слоя отожженных таблеток, хорошо согласуется с первоначальной оценкой общей концентрации никеля в образцах. Кроме того в образцах определяются O и F, общее содержание которых снижается при повышении температуры отжига до 1100 °C от 10 до 5.7 ат. %, и от 1 до 0.5 ат. % соответственно, что объясняется протеканием приведенных выше реакций и неполной завершенностью диспропорционирования монофторида углерода при формировании исходного Si/C композита.

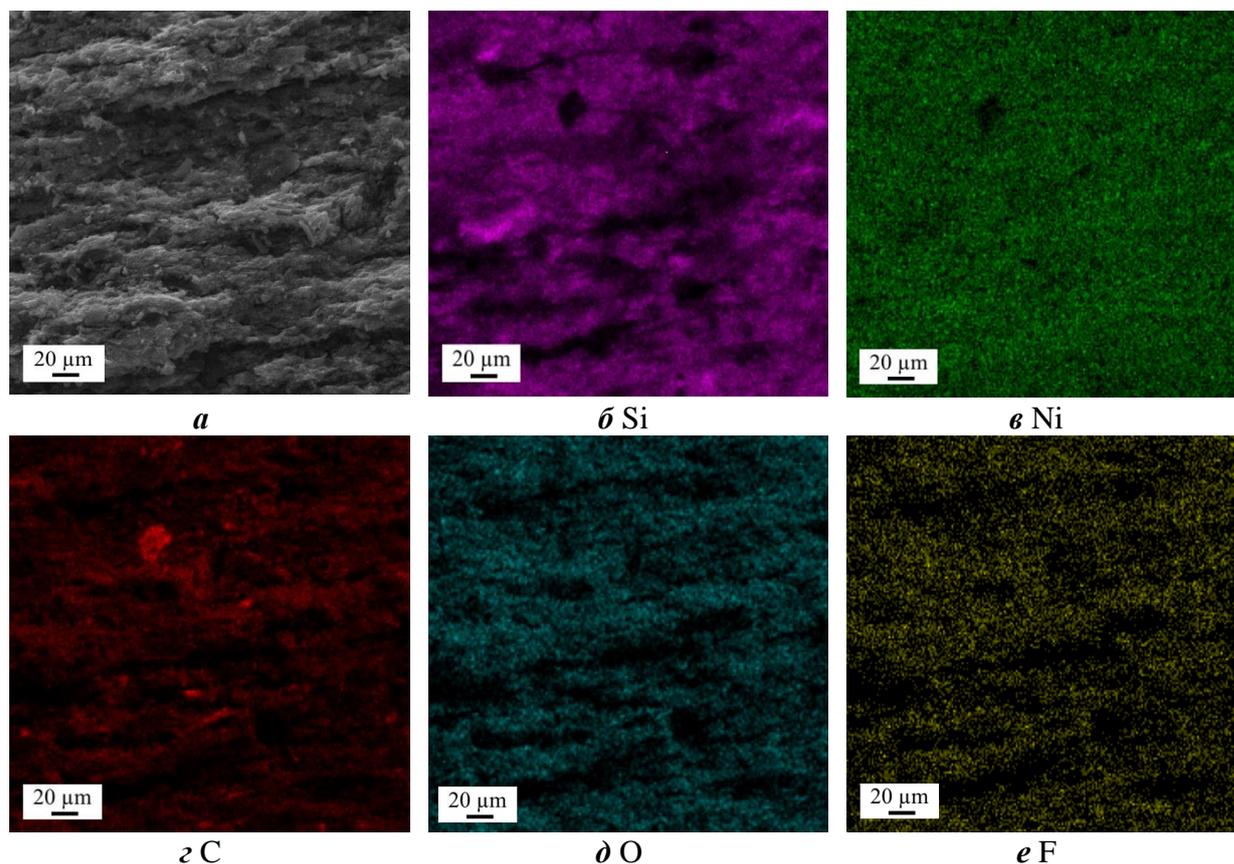


Рисунок 4.7. Поперечное сечение образца с Ni, отожженного при 800 °С: *a* – РЭМ изображение; *б, в, г, д, е* – карты распределения элементов

Столь значительное превышение содержания никеля в поверхностном слое спеченного композита по отношению к другим элементам, в сравнении с объемом материала, можно объяснить тем, что уже изначально в результате высушивания смоченных соевым раствором таблеток нитрат никеля сконцентрировался в их приповерхностном слое. Такое пространственное перераспределение соли становится следствием медленного испарения растворителя из пористого материала, заполненного ее раствором. В этом случае, при испарении растворителя соль начинает кристаллизоваться на внешней, открытой поверхности образца, а при условии существования смачивающего слоя, представляющего собой пересыщенный раствор на поверхности растущих кристаллов соли, появляются диффузионные потоки в каналах пор, как растворителя, так и растворенного вещества из объема к открытой поверхности. На основании найденного соотношения Ni:Si = 1.7 для поверхностного слоя таблетки можно предположить также, что после отжига основной никельсодержащей фазой на ее поверхности становится силицид диникеля: Ni₂Si.

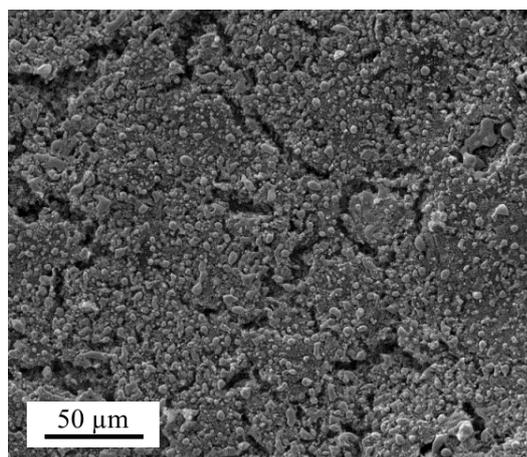


Рисунок 4.8. РЭМ изображение поверхности образца с Ni, отожженного при 1100 °С

4.2.3 Рентгенофазовый анализ

Чтобы установить, какие реакции из совокупности реакций 4.3 – 4.9 протекали в объеме материала и на его поверхности были проведены рентгенофазовые измерения. Результаты рентгенофазового анализа таблеток, которые прошли термообработку при разной температуре, с Ni и контрольных без Ni, представлены на рис. 4.9. Для корректного сопоставления рефлексов, показанных на рис. 4.9 и 4.10, их интенсивности нормировались путем деления на массу образца I/m . Анализировались рефлексы, находящиеся в диапазоне углов $2\theta = 25-65^\circ$. Рефлексы аппроксимировались функцией Pearson 7, в результате были получены данные об их интегральной интенсивности и ширине на половине высоты (FWHM, full width at half maximum). Размер кристаллитов рассчитывался по формуле Шеррера:

$$d = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (4.10)$$

где d — размер кристаллитов, нм; λ — длина волны излучения, нм; θ — угол рассеяния, рад.; β — ширина рефлекса на половине его максимальной интенсивности, рад.; $K = 1$.

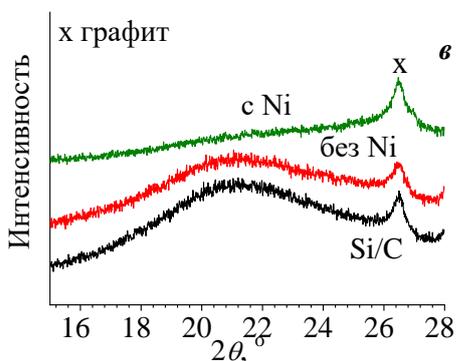
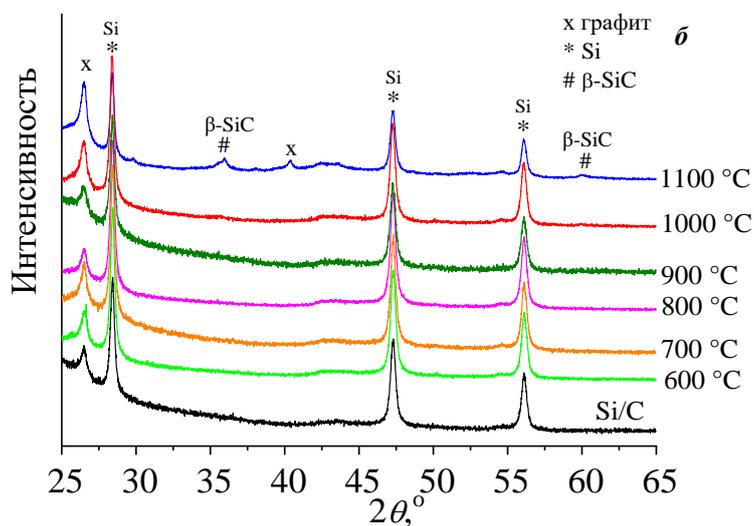
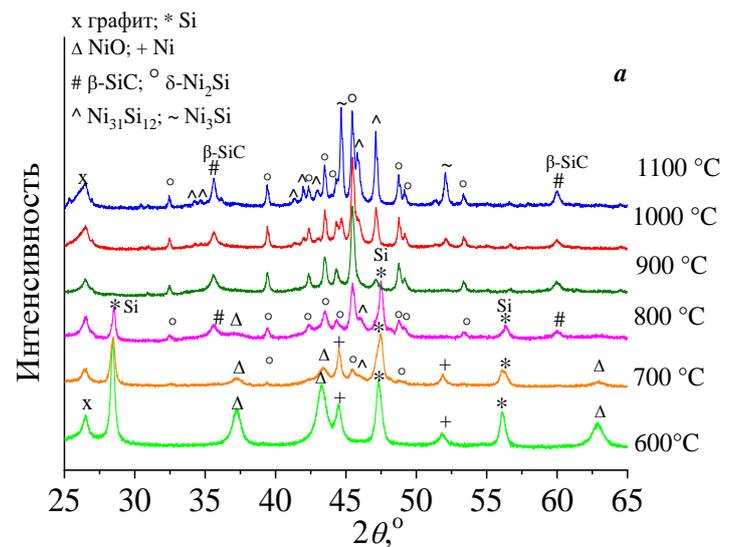


Рисунок 4.9. Рентгеновские дифрактограммы образцов, отожженных при различной температуре: *a* – композитов с Ni, *б* – контрольных без Ni; *в* – рефлексы в области малых углов для карбонизированного, контрольного образца и образца с Ni, отожженных при 900 °C.

Дифрактограммы показывают (рис.4.9), что восстановление оксида никеля углеродом, начинающееся при 500 °С (дифрактограммы для 500 и 600 °С идентичны) завершается лишь выше 800 °С. Вместе с тем, появляющийся элементарный никель к этой температуре уже полностью переходит в форму силицида никеля δ -Ni₂Si (PDF 48-1339). Дальнейшее повышение температуры отжига до 1000 °С приводит к появлению новых кристаллических фаз силицидов никеля Ni₃₁Si₁₂ (Ni_{2.6}Si) (PDF 24-524) и Ni₃Si (PDF 3-1048), содержащих большее количество никеля, что кажется удивительным, учитывая значительный избыток кремния в системе по отношению к никелю. Особенно обращает на себя внимание то, что, начиная уже с 800 °С, происходит образование карбида кремния β -SiC (PDF 2-1050). Анализ дифрактограмм Si/C композитов, отжигавшихся совместно с композитами, содержащими никель, показывает, что фазовые выделения β -SiC появляются в них только при температуре 1100 °С (рис. 4.9 б). Стоит отметить, что на дифрактограммах контрольных образцов и Si/C наблюдается аморфное гало в области 15-25°, которое уменьшается в никельсодержащих образцах. В качестве иллюстрации представлено сравнение дифрактограмм образцов с Ni и без него, сформированных при 900 °С (рис. 4.9 в). Можно предположить, что данное гало обусловлено аморфным углеродом [101]. Рефлексы при $2\theta = 26^\circ$ и 40° , вероятно, обусловлены графитоподобным углеродом (PDF 12-212), появившимся изначально вследствие диспропорционирования CF_{0.8} и впоследствии упорядочения структуры углеродного покрытия вокруг кремниевых частиц.

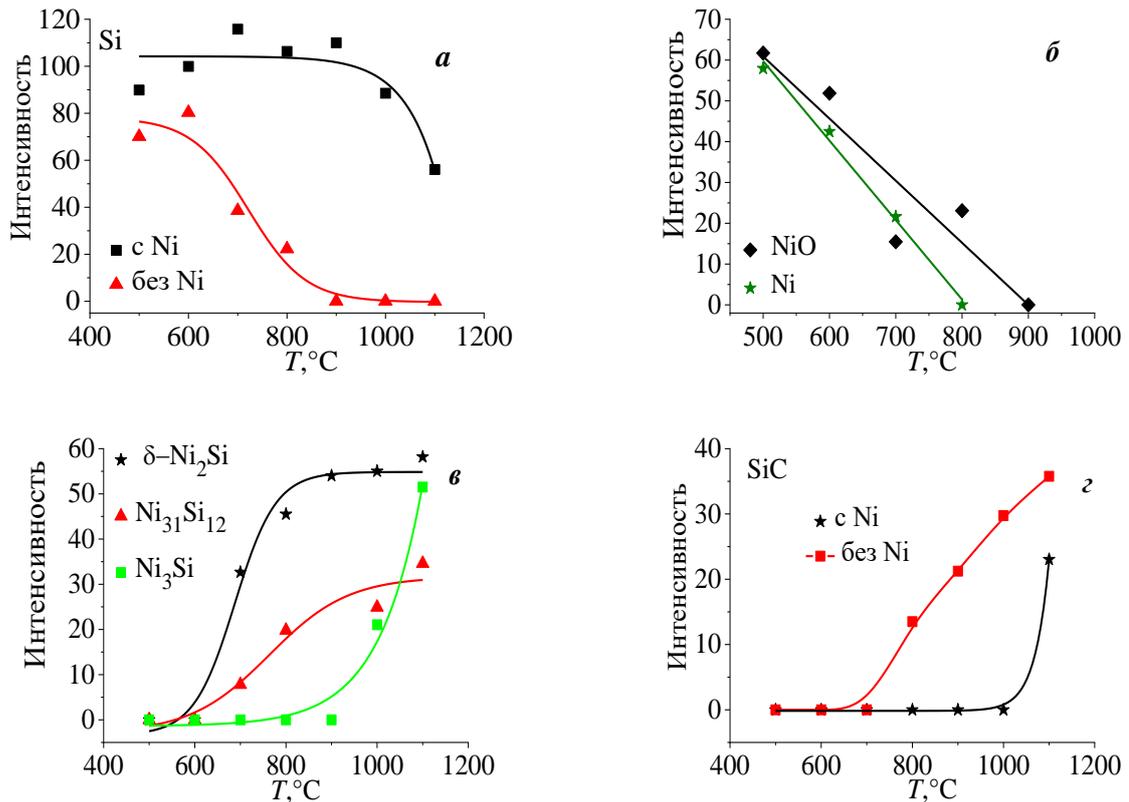


Рисунок 4.10. Изменение величины интегральной интенсивности пиков РФА, нормированной на массу, I/m для одного из рефлексов различных фаз, зарегистрированных в образцах с Ni: Si $2\theta = 28.4^\circ$; NiO $2\theta = 37.3^\circ$; Ni $2\theta = 44.5^\circ$; δ -Ni₂Si $2\theta = 45.5^\circ$; Ni₃₁Si₁₂ $2\theta = 46^\circ$; Ni₃Si $2\theta = 44.7^\circ$; SiC $2\theta = 35.6^\circ$

Оценки размеров кристаллитов химически стабильных фаз силицидов никеля и карбида кремния, образующихся в процессах отжига композитов (рис. 4.11), показывают, что с увеличением температуры отжига вместе с общим содержанием фаз (рис. 4.10) возрастают и размеры их частиц. При этом нужно особо отметить неожиданную тенденцию к последовательному нарастанию относительной концентрации и размеров частиц силицидных фаз никеля с большим его содержанием (Ni₂Si → Ni_{2.6}Si → Ni₃Si) по мере увеличения температуры отжига, несмотря на значительный избыток кремния по отношению к никелю в исходном материале. Такое поведение можно объяснить лишь каталитическим воздействием атомов никеля на атомы углерода, в результате которого происходит образование карбида кремния. Данный процесс происходит, опосредованно, через силициды никеля Ni₂Si и Ni₃₁Si₁₂. То есть, в том температурном диапазоне, когда наличие прямого контакта углерода с кремниевыми частицами еще не приводит к образованию SiC, контакт ранее сформировавшихся частиц Ni₂Si с углеродом ведет образованию карбида кремния:



Пока концентрация свободного кремния в композите остается достаточно высокой, появившийся силицид с большим содержанием никеля снова переходит в исходный:



Но когда свободный кремний исчерпывается на образование SiC, происходит быстрое накопление силицида с максимальным содержанием никеля, что коррелирует с данными, приведенными на рис. 4.10. В рассматриваемых процессах, как и в давно исследуемых процессах графитизации аморфного углерода в присутствии никеля, железа и других переходных d-элементов, по-видимому, [96] происходит, активация атомов углерода, в области их контакта с Ni-содержащими частицами. Причину такого эффекта следует искать в обменном взаимодействии валентных электронов на заполненных орбиталях атомов углерода с вакантными d-орбиталями атомов никеля, входящего в состав силицидов.

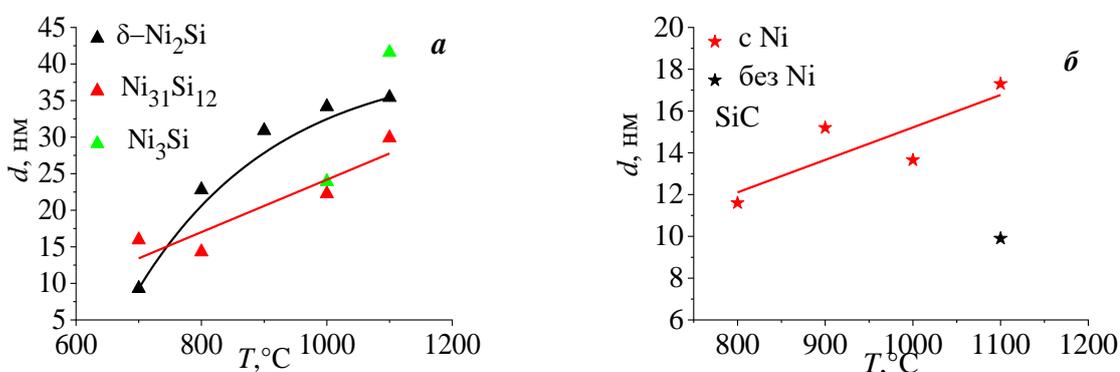


Рисунок 4.11. Изменение размера кристаллитов для фаз а) $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$; $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$; Ni_3Si ; б) SiC

4.2.3 Комбинационное рассеяние света

Анализ структурных изменений углеродной составляющей Si/C композитов проводился на основании полученных спектров комбинационного рассеяния света.

На рис. 4.12 представлены спектры КРС никельсодержащего и контрольного образца, отожженных при $T = 800$ °C. Для никельсодержащего образца наблюдаются пики карбида кремния, обусловленные TO и LO фононами. Фитинг их контура с помощью функции Pearson 7A показал, что максимум соответствует частотам $\nu = 782$ и 961 cm^{-1} , а ширина FWHM составляет, соответственно, 11 и 10 cm^{-1} . Следует отметить, что эти частоты сдвинуты в область меньших энергий относительно положения пиков в объемном $\beta\text{-SiC}$ (796 и 972 cm^{-1}) [102], что может быть обусловлено либо наличием дефектов упаковки в наноразмерных кристаллах, либо квантоворазмерными эффектами (quantum confinement), вызывающими сдвиг характеристических частот фононов [103].

Во всем диапазоне температур для образцов с Ni и контрольных наблюдались полосы, характерные для нанокристаллического графита [104, 105]. Спектр первого порядка в диапазоне 1000-1700 см^{-1} представлен двумя пиками D и G, в некоторых образцах у пика G появлялось высокоэнергетическое плечо D₂ при частоте $\nu = 1615 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.13). Спектр второго порядка обнаруживал пик 2D при $\nu = 2650 \text{ см}^{-1}$, чаще малой амплитуды, и иногда наблюдался пик D+D₂ при 2900 см^{-1} . Полоса G связана с валентными колебаниями связей sp²-гибридизованных атомов углерода в плоскости графенового слоя, D обусловлена колебаниями ароматических колец, как целого. Для совершенных кристаллов графита и графена D мода является запрещенной и появляется при разупорядочении решетки.

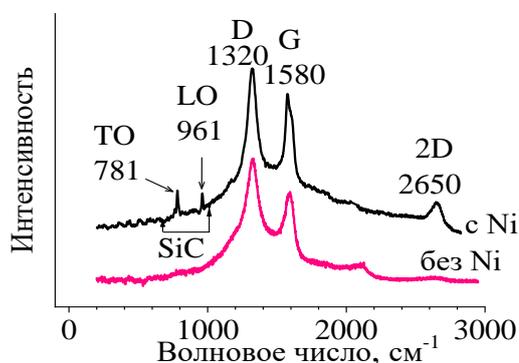


Рисунок 4.12. Спектр КРС образцов с Ni и контрольного, отожженных при 800 °C

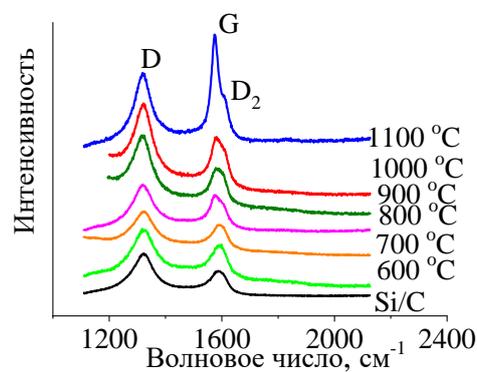


Рисунок 4.13. КРС спектры первого порядка углерода в образцах с Ni, прошедших термообработку при разной температуре

Рис. 4.13 показывает, как изменяется спектр углеродных мод первого порядка в зависимости от температуры отжига. Наблюдается сужение пиков D и G и изменение их относительной интенсивности. Из отношения интенсивностей пиков D и G может быть произведена оценка степени графитизации материала. На рис. 4.14 представлена зависимость отношения I_D/I_G от температуры отжига. Графики показывают, что в никельсодержащих образцах с ростом температуры наблюдается понижение I_D/I_G , при этом в контрольных образцах нет четкой зависимости величины I_D/I_G от температуры, наблюдается скачкообразное изменение данной величины. Такое поведение, вероятно, обусловлено неоднородностью углеродного покрытия, как следствие наблюдается разброс измерений КРС в разных точках. В связи с чем оценка влияния температуры отжига по величине I_D/I_G на структуру углерода затруднительна. Поэтому далее мы производили оценку высот H_D/H_G . Из рис. 4.15, где представлено это отношение, следует, что в

контрольных образцах изменение температуры отжига не оказывает заметного влияния на относительную высоту пиков D и G, в то время как в никельсодержащих образцах с ростом температуры происходит уменьшение отношения I_D/I_G .

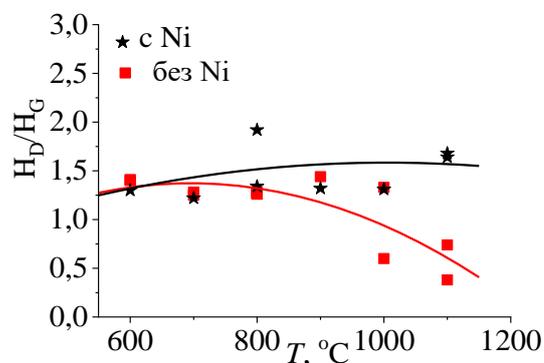
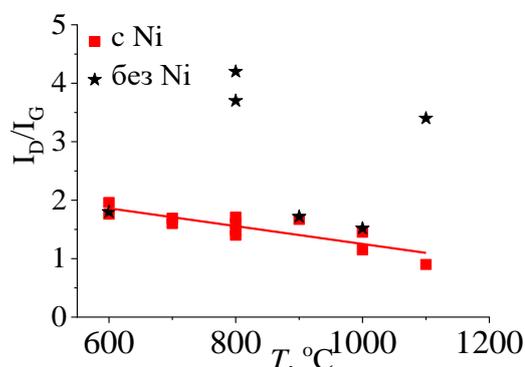


Рисунок 4.14. Температурная зависимость интенсивностей пиков D и G для никельсодержащих и контрольных образцов

Рисунок 4.15. Температурная зависимость отношения высоты пиков D и G H_D/H_G для никельсодержащих и контрольных образцов

О дефектности графитоподобного материала также можно судить по ширине полос D и G, измеренной на их полувысоте FWHM. Сужение этих линий свидетельствует об уменьшении числа структурных дефектов с увеличением температуры отжига [106]. На рис. 4.16, представлена температурная зависимость ширины этих пиков. Видно, что ширина пика G в контрольных образцах практически не изменяется с температурой, а пика D лишь слегка уменьшается по мере роста температуры. В никельсодержащих образцах сужение обоих пиков более сильное. В работе [107] было показано, что уменьшение ширины пика G в нанокристаллическом графите связано с увеличением латерального размера графитовых кластеров L_a , который можно найти из формулы

$$FWHM = 14 + 430/L_a \quad (4.11)$$

где FWHM в см^{-1} , L_a в нм.

Расчет показывает, что повышение температуры термообработки никельсодержащих образцов от 600 до 1100 °C приводит к возрастанию L_a ~ в 4 раза от 7 до 29 нм, в то время как в контрольных он остается неизменным: 7 нм. Таким образом, анализ данных КРС указывает на каталитическое действие Ni, приводящее при низкотемпературном отжиге к более эффективной графитизации углерода.

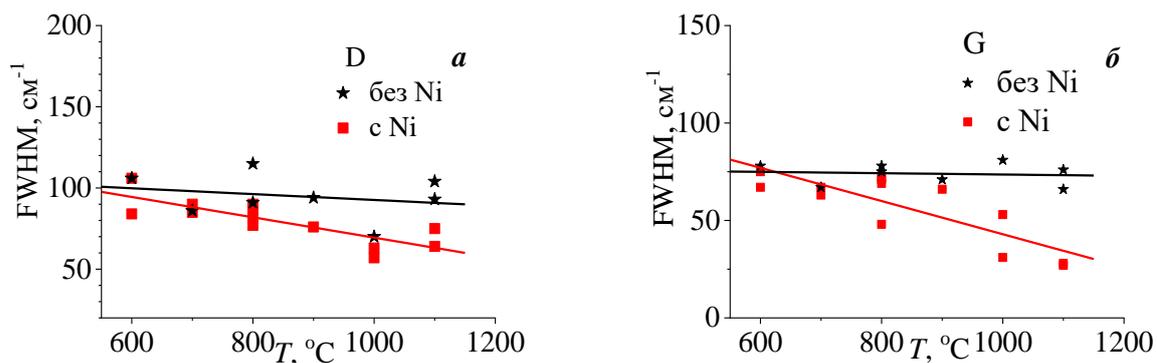


Рисунок 4.16. Ширина пика (FWHM) в зависимости от температуры термообработки никельсодержащих и контрольных образцов: а) для пика D, б) для пика G

4.2.4 Электрохимические характеристики образцов

4.2.4.1 Гальваностатические характеристики электродов

На рис. 4.17 представлены зарядно-разрядные кривые 1 цикла для образцов с Ni и без Ni (контрольных), а также для Si/C образцов. Рис. 4.17 а показывает, что в случае контрольных образцов температура отжига не оказывает влияния на зарядно-разрядные характеристики электродов.

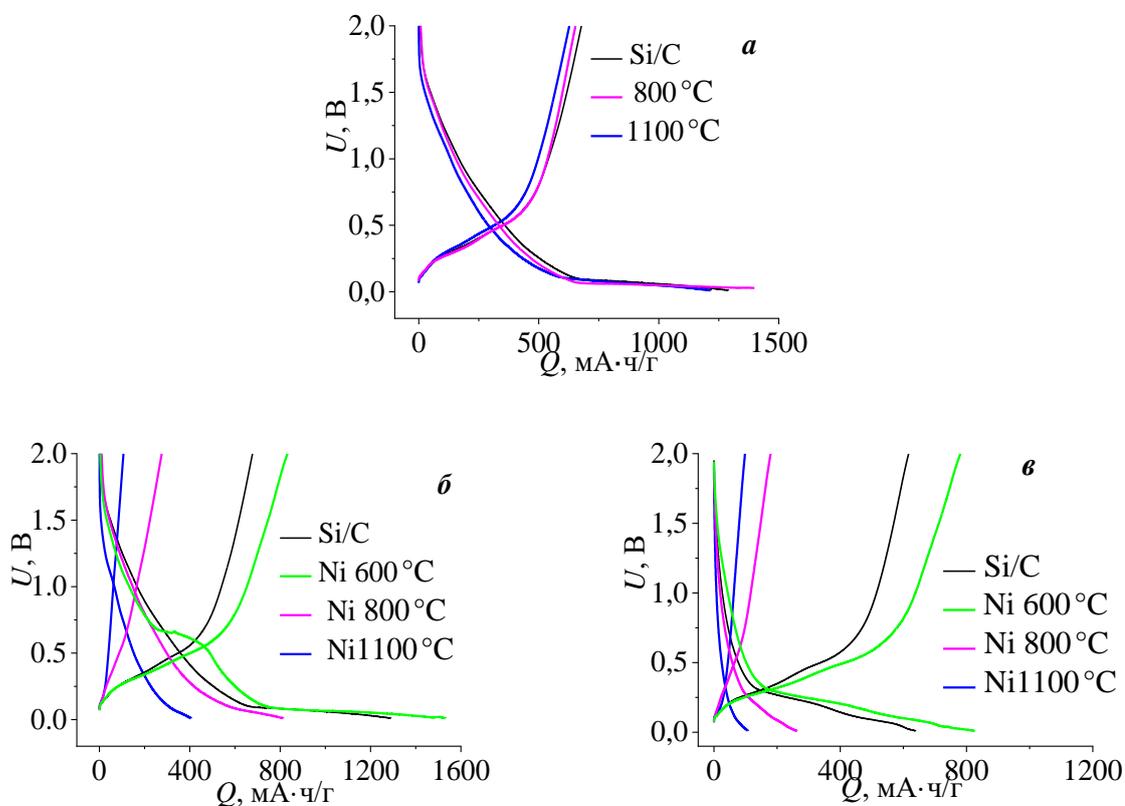


Рисунок 4.17. Зарядно-разрядные кривые 1-го (а,б) и 5-го (в) циклов для образцов, отожженных при разной температуре

В отличие от контрольных, электрохимическое поведение никельсодержащих образцов сильно зависит от температуры отжига (рис. 4.17 б,в). Отжиг при 600 °С приводит к увеличению как зарядной, так и разрядной емкости электродов по сравнению с as carbonized. При этом на зарядной кривой наблюдается четко выраженное плато при напряжении $U = 0.6$ В, которое исчезает на последующих циклах (рис. 4.17 б,в). Наличие в составе материала оксида никеля объясняет появление данного участка. Как было показано в работах [108-110] при напряжении ~ 0.5 В происходит восстановление NiO до Ni, сопровождающееся выделением аморфного Li₂O, и разложение электролита с образованием твердофазной пленки SEI.



Обратная реакция окисления никеля и восстановления Li из его оксида согласно данным работам [108-110] происходит при напряжении > 2 В, поэтому в нашем случае Li₂O является необратимой фазой. Дальнейшее повышение температуры отжига образцов с Ni сопровождается уменьшением емкости электродов. На зарядных кривых исчезает горизонтальный участок, характерный для внедрения лития в кремний, и наблюдается их сдвиг в сторону меньших напряжений. Значения емкостей первого цикла и кулоновской эффективности представлены в таб.4.4. По данным таблицы видно, что уменьшение емкости Ni-содержащих электродов, отожженных при 800 °С и 1100 °С сопровождается уменьшением их кулоновской эффективности от 52.5 до 26.3 %. В то время как для образца 600 °С Ni при увеличении емкости кулоновская эффективность сохраняет значение близкое к Si/C.

Таблица 4.4. Значения емкости, кулоновской эффективности первого цикла и падения емкости при увеличении плотности тока (j)

№	Q_{ch} , мА·ч/г	Q_{dch} , мА·ч/г	η , %	$\Delta Q_{50}/Q_{25}$, %	$\Delta Q_{100}/Q_{25}$, %
Si/C	1290.8	677.7	52.5	10	23
600°C Ni	1532.3	832.7	54.3	6	17
800°C Ni	814.5	275.9	33.9	16	36
1100°C Ni	405.1	106.4	26.3	-	-

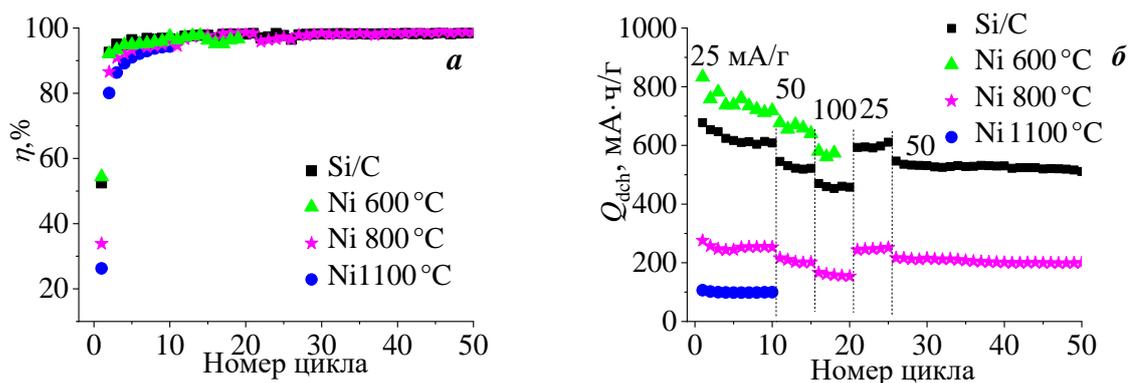


Рисунок 4.18. Зависимость кулоновской эффективности (*a*) и разрядной емкости при разных токах (*б*) от номера цикла

На последующих циклах значение кулоновской эффективности возрастает и выходит на постоянное значение $\sim 98 \%$ (рис. 4.18 *a*). Рис. 4.18 *б* демонстрирует, что увеличение плотности тока (j) заряда/разряда от 25 до 100 мА/г приводит к падению емкости электродов. В таб. 4.4 приведено падение емкости относительно емкости при $j = 25$ мА/г. Т.е. наилучшую способность работы разными токами демонстрирует анод 600 °С Ni.

Улучшение электрохимических характеристик Si/C электродов с помощью пропитки данного материала солью никеля и последующим отжигом при $T \leq 600^\circ\text{C}$ и резкое ухудшение при $T > 600^\circ\text{C}$ обусловлено различным составом получаемых таким образом композитов. Согласно данным РФА при $T \leq 600^\circ\text{C}$ основными кристаллическими фазами являются Si, Ni, NiO и углерод, который является рентгеноаморфным, но присутствует в материале по данным РСМА и данным КРС. Возрастание емкости и скоростной способности в случае 600 °С отжига Ni-содержащих электродов по сравнению с as carbonized электродом, по-видимому, связано с ростом электронной проводимости за счет металлического никеля, который при этой температуре отжига присутствует в композите. Увеличение электронной проводимости и емкости при добавлении никеля в Si/C материал наблюдали также в работе [111]. Кроме того, уменьшение сопротивления снижает падение напряжения на последовательно включенном сопротивлении электрода, что позволяет обеспечить меньшее отклонение реального потенциала на границе электрод – электролит от фиксируемого в двухэлектродной ячейке. С учетом используемого в наших экспериментах ограничения в 10 мВ при литировании это дает возможность внедрить большее количество лития. Снижение емкости, скоростной способности, кулоновской эффективности при повышении температуры отжига никельсодержащих образцов $T > 600$ °С на первом цикле обусловлено постепенным уменьшением количества кремния и

углерода за счет образования фаз силицидов никеля и β -SiC, в то время как именно кремний определяет высокую емкость, а углерод электронную проводимость.

4.2.5 Влияние фторэтиленкарбоната (FEC) в составе апротонного электролита

Добавка фторэтиленкарбоната к электролиту позволяет улучшить свойства формируемой на поверхности электродов пленки SEI. В большинстве работ по кремниевым электродам [11, 112-115] ее добавляли к электролиту, состоящему из соли LiPF_6 , растворенной в этиленкарбонате, пропиленкарбонате. В нашем случае мы исследовали, как влияет добавка FEC к электролиту TC-E918, представляющему собой 1M раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, пропиленкарбоната, диэтилкарбоната, этилметилкарбоната, пропилацетата. Наличие дополнительных растворителей, то есть состав электролита, а также материал электрода, полученный разными методами, могут по-разному реагировать на добавку FEC. Поэтому здесь мы исследуем влияние 10 вес. % добавки FEC к электролиту TC-E918 на зарядно-разрядные характеристики, ресурс и импеданс композитных Si/C электродов, полученных взаимодействием кремния с фторуглеродом. Для изготовления последнего порошки были взяты в соотношении 35 вес. % Si и 65 вес. % $\text{CF}_{0.8}$, что соответствовало составу полученного композита 34 вес. % Si и 66 вес. % C. В таблице 4.5 представлена характеристика образцов [116].

Таблица 4.5. Характеристика исследуемых электродов

№ образца	Электролит	Площадь, см^2	Масса Si/C, мг	j , мА/г	Емкость, сохранившаяся к 300 циклу, $Q_{\text{dch}(300)} / Q_{\text{dch}(1)}$
5-4	0% FEC	1.77	1.67	100	20%
8-8	10% FEC		1.67		37%

На рис. 4.19 представлены зарядно-разрядные кривые образцов без и с 10 % добавкой FEC для 1, 5, 100 и 300 циклов. Зарядно-разрядные независимо от состава электролита имеют одинаковую форму, при этом на первых циклах емкость электродов с 10 % добавкой FEC ниже, однако по мере дальнейшего циклирования их емкость возрастает и становится больше, чем в ячейках с базовым электролитом.

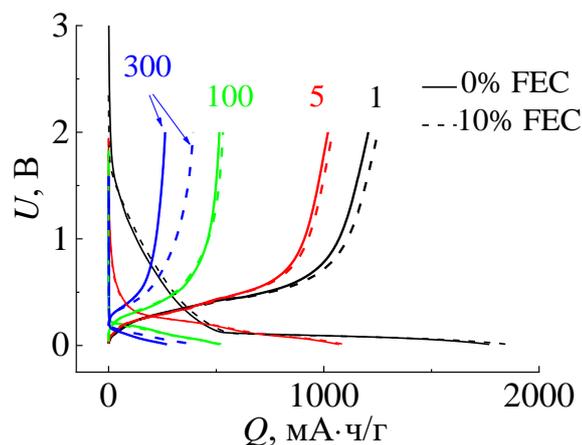


Рисунок 4.19. Зарядно-разрядные кривые для 1, 5, 100 и 300 циклов для ячеек без добавки и с 10 % FEC в электролит

Рис. 4.20 показывает, что образцы с добавкой FEC, начиная с 50 цикла, демонстрируют большее значение емкости на протяжении всего циклирования. К 300-ому циклу их разрядная емкость составляет 500 мА·ч/г, в то время как для образцов с базовым электролитом 270 мА·ч/г, что \sim в 1.5 раза ниже и даже ниже, чем для графитовых анодов.

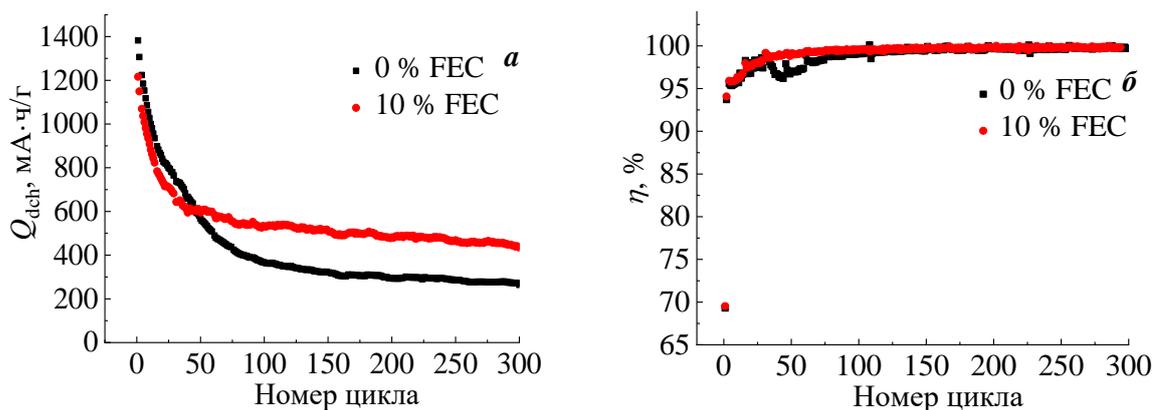


Рисунок 4.20. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) для образцов с FEC и без.

Кулоновская эффективность 1 цикла примерно одинакова для обоих образцов и составляет \sim 69%. Она резко увеличивается на втором цикле и медленно возрастает, выходя на стационарное значение 99.9%.

Чтобы проследить за влиянием добавки FEC на формируемую пленку SEI были проведены измерения импеданса. Измерение импеданса образцов проводилось в заряженном (полностью литированном) состоянии через каждые 15 циклов. После отключения тока ячейки выдерживались достаточно длительное время, за которое на них устанавливался стационарный потенциал $U = 0.14 \pm 0.01$ В.

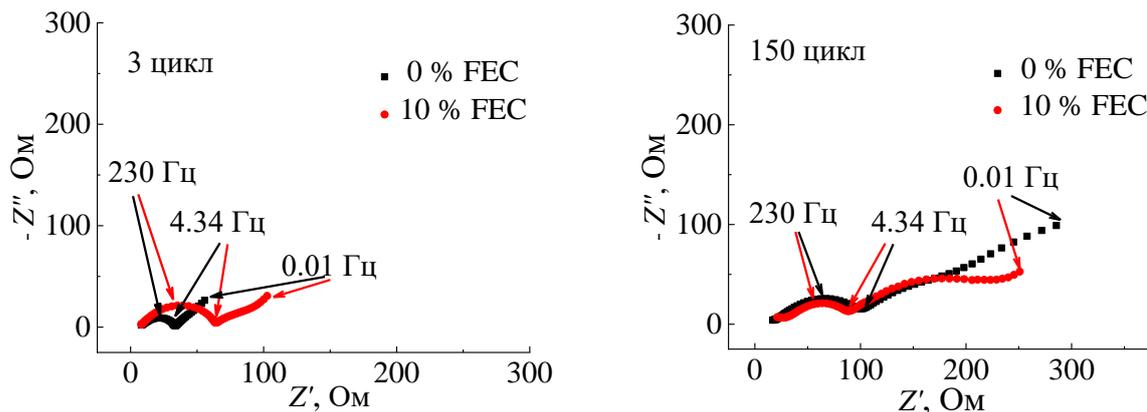


Рисунок 4.21. Годографы импеданса для 3 и 150-го циклов

На рис. 4.21 в качестве иллюстрации представлены годографы импеданса для 3 и 150-го циклов. Поскольку площадь поверхности у всех образцов одинаковая, по осям х-у приводятся только значения сопротивления. Форма полученных годографов в целом характерна для кремниевых электродов см.п.3.2.3., поэтому полагаем, что в области высоких частот происходит перенос заряда через SEI, в области средних – разряд/ионизация ионов/атомов лития. На первых 50 циклах импеданс электродов с FEC больше во всем диапазоне частот, чем без добавки, далее происходит его постепенное уменьшение. Вероятно, в электролите, содержащем FEC на начальных циклах, происходит более активный процесс формирования толстой пленки SEI, состоящей из органических соединений и LiF, Li₂CO₃, по мере дальнейшего циклирования происходит накопление фторида и карбоната лития, которые обеспечивают более высокую ионную проводимость, сопротивление SEI уменьшается, что сказывается на емкости электродов. Стоит отметить, что в большинстве работ [112-115] наблюдалась обратная картина, уже на первых циклах импеданс с FEC был меньше чем без FEC. Причиной такого поведения исследуемой системы могут быть следующие факторы: 1) состав базового электролита TC-E918 менее чувствителен к добавке FEC, чем LP-40 (EC:DEC = 1:1 + 1M LiPF₆), 2) анодный материал представляет собой композит кремния и аморфного углерода, а не чистого кремния, 3) преимущества добавки FEC маскируются неоптимальным связующим (для кремнийсодержащих анодов больше подходят производные поликарбоновых кислот: карбоксиметилцеллюлоза СМС, полиакриловая кислота РАА [117]).

Выводы по главе 4

1. Установлено, что процесс карбонизации спеченного Si путем пиролиза сахарозы позволяет получать композиты с содержанием углерода порядка 15 вес. % и приводит к снижению удельного электрического сопротивления от 10⁴ до 15 Ом·см. Однако такое

содержание и распределение углерода не приводит к улучшению э/х кремниевых электродов: циклической стабильности, способности работать при высоких плотностях тока.

2. Показано, что Ni, присутствующий в Si-C композите, действительно способен повысить степень графитизации углерода, однако его каталитическое действие распространяется и на реакцию образования карбида кремния. В результате чего термообработка Ni-содержащих композитов уже при температурах около 800 °C ведет к резкому уменьшению концентрации в них элементарного кремния, определяющего емкость электродов. Таким образом, положительное влияние Ni на структуру углеродной составляющей Si/C композитов полностью нивелируется связыванием содержащегося в композите кремния в SiC и Ni_xSi_y, которые приводят к уменьшению емкости и скоростной способности электродов.

3. Продемонстрировано, что добавка в электролит FEC позволяет повысить устойчивость электродов к деградации и сохранить к 300-му циклу в 1.5 раза более высокую разрядную емкость за счет образования на их поверхности стабильной пленки SEI. С помощью спектроскопии электрохимического импеданса установлено, что добавка FEC приводит к увеличению импеданса электродов на первых циклах.

Глава 5 Диспропорционирование SiO

Для практических применений, таких как аноды ЛИА, важнейшей задачей становится управление размером и концентрацией кремниевых выделений, образующихся в окисле в результате диспропорционирования исходного материала, т.к. именно они участвуют в обратимых процессах внедрения и экстракции лития. Поэтому для выяснения механизма разделения фаз Si/SiO₂ в данном разделе с помощью количественного рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии были изучены особенности формирования кремниевых нанокластеров в объемной моноокиси кремния, подвергшейся изохронному отжигу при различных температурах от 800 до 1200 °С.

Исходным материалом для получения диспропорционированного SiO служил отечественный коммерческий продукт SiO марки ОСЧ (особо чистый), который измельчался в агатовой ступке и подвергался термической обработке в диапазоне температур 800-1200 °С. Некоторые образцы отжигались при более высокой температуре 1225 °С. Отжиг осуществлялся в муфельной печи с горизонтальной кварцевой трубой, продуваемой аргоном высокой чистоты 99.998%. Порошок монооксида кремния помещался в кварцевую лодочку, которая вдвигалась в рабочую зону печи и выдерживалась в течение 1 часа. В результате отжига получены образцы d-SiO [118].

5.1 Качественный рентгенофазовый анализ

На рис. 5.1 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных образцов. Для корректировки дифрактограмм на смещение нуля счётчика ($\Delta 2\theta_{zero}$) и корректировки угловых позиций рефлексов на смещение из-за возможного непопадания в фокусную плоскость ($\Delta 2\theta_{displ}$) в исследуемые образцы добавлялся порошок NaCl (1.25 вес. %), предварительно откалиброванный с использованием рентгеновского порошкового стандарта Si640d (NIST, USA).

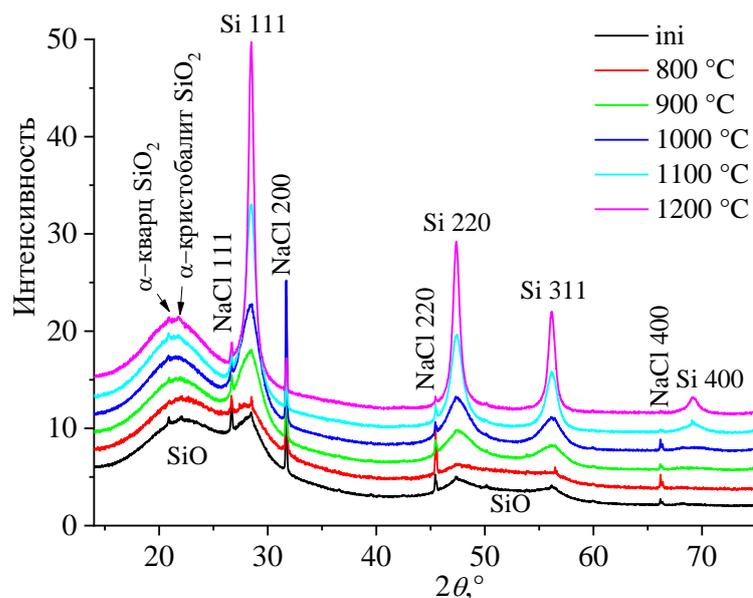


Рисунок 5.1. Участок рентгеновской дифрактограммы монооксида кремния, отожженного при разной температуре (ini – исходный, термически не обработанный материал).

Монооксид кремния дает характерные для аморфного состояния гало [40] с максимумами в районе $2\theta = 22^\circ$ и 50° рис.5.1. Кроме того в исходном материале наблюдаются слабо выраженные широкие рефлексы кремния 111, 220, 311 и 400, интенсивность которых с ростом температуры до 1200°C возрастает в ~ 5 раз таблица 5.1. По мере увеличения температуры отжига наблюдается сдвиг аморфного гало монооксида кремния с максимумом 22° в сторону меньших углов 2θ к угловой позиции рефлекса кристобалита с $hkl = 101$ (PDF 00-039-1425), гало при 50° уменьшается.

Таблица 5.1. Зависимость интегральной интенсивности нормированной на массу (I/m) рефлексов Si ($2\theta = 28, 47, 56^\circ$) от температуры отжига образцов SiO .

$T, ^\circ\text{C}$	$I/m 28^\circ$	$I/m 47^\circ$	$I/m 56^\circ$
ini	4.9	2.8	1.2
800	5.7	5.6	1.7
900	11.0	8.9	3.7
1000	16.0	9.3	5.5
1100	17.0	11.2	6.2
1200	21.7	12.7	7.8

5.2 Количественный рентгенофазовый анализ

Для определения абсолютных значений содержания Si в образцах после отжига, было оценено количество Si в исходном SiO. Для этого были измерены дифрактограммы образцов исходного монооксида кремния с добавлением 1.25, 2.5 и 3.75 вес. % кремниевого нанопорошка.

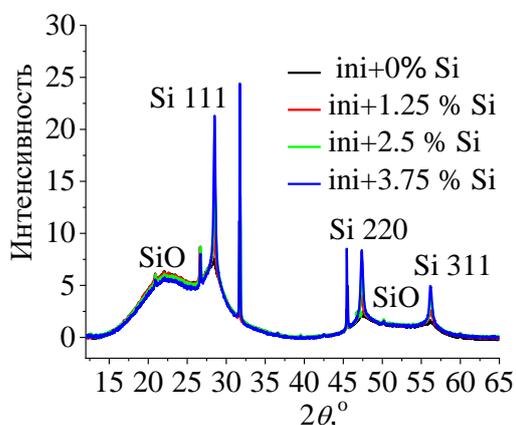


Рисунок 5.2. Рентгеновские дифрактограммы образцов исходной SiO с различным содержанием нанопорошка Si

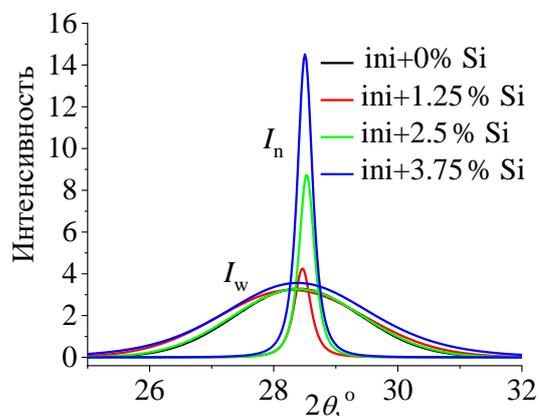


Рисунок 5.3. Вклады в интенсивность рефлекса Si 111, полученные от исходного материала (I_w) и от добавленного нанопорошка Si (I_n).

Как показывает рис. 5.2, после добавления нанопорошка Si на дифрактограммах появляются узкие рефлексы Si, кристалличность которых больше по сравнению с Si кристаллитами, присутствующими в исходном материале. Последний факт позволяет разделить вклад двух типов рефлексов в интенсивность на дифрактограммах. Пример разложения представлен на рис. 5.3. Из отношения интегральных интенсивностей широких рефлексов (I_w) к узким (I_n) I_w/I_n и известной массы добавленного порошка кремния p_0 было определено количество Si в исходном материале по формуле 5.1

$$p = p_0 \cdot I_w / I_n \quad (5.1)$$

Полученные значения концентрации кремния в исходном материале, найденные для разных рефлексов, приведены в таб. 5.2

Таблица 5.2. Рассчитанное содержание кремния по рефлексам $2\theta = 28, 47, 56^\circ$ в исходном SiO материале

p_0 , вес. %	p_{28} , вес. %	p_{47} , вес. %	p_{56} , вес.%	$p_{av(28-56)}$, вес. %
0	-	-	-	-
1.25	7.7	4.9	4.9	→ 5.8
2.50	7.2	6.1	8.5	→ 7.3
3.75	7.7	7.2	6.4	→ 7.1
Average for 3 different p_0 : $p = 6.7$				

Таким образом, после усреднения, содержание кристаллического Si в исходном материале можно оценить как 6.7 вес. %, и, зная его, определить абсолютные значения содержания кремния p в отожженных образцах. Расчет проводился на основании данных таб. 5.1 для трех рефлексов $2\theta = 28, 47, 56^\circ$.

$$p(2\theta) = (6.7 / I/m_{ini}) \cdot (I/m_T) \quad (5.2)$$

где I/m_{ini} и I/m_T – интегральная интенсивность рефлексов, нормированных на массу образцов, при $2\theta = 28, 47, 56^\circ$ исходного SiO и отожженного.

Полученное процентное содержание образовавшейся фазы кремния приведено в таб.5.3

Таблица 5.3. Процентное содержание фазы кремния в зависимости от температуры отжига SiO по данным для трех рефлексов ($2\theta = 28, 47, 56^\circ$) и расчетный состав образующейся матрицы субоксида SiO_x

$T, ^\circ\text{C}$	$p(28)$, вес. %	$p(47)$, вес. %	$p(56)$, вес. %	p_{av} , % вес. Si average	x in SiO _x matrix
Ini	6.7	6.7	6.7	6.7	1.0
800	7.8	13.5	9.5	10.3	1.1
900	15.1	21.3	20.6	19.0	1.2
1000	21.9	22.3	30.8	25.0	1.4
1100	23.3	26.9	34.7	28.3	1.5
1200	29.7	30.5	43.7	34.6	1.8

Таким образом, с увеличением температуры отжига до 1200 °C количество фазы кремния возрастает от 6.7 до 34.6 вес. %.

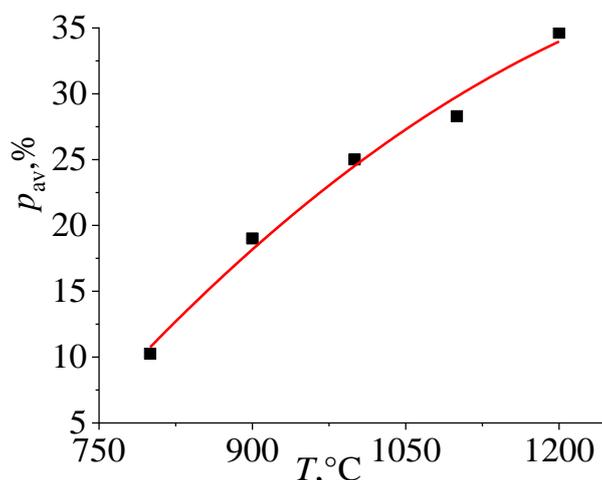


Рисунок 5.4. Количество кремния, образовавшееся при диспропорционировании SiO в зависимости от температуры отжига.

На рис. 5.4 показано изменение среднего значения концентрации выделившегося Si, найденной по трем рефлексам, при возрастании температуры отжига SiO.

Из уравнения реакции диспропорционирования (урав. 1.9) следует, что, если исходный материал имеет стехиометрический состав, то в нем содержится 50 ат. % Si, как элемента. Если в нем происходит полное превращение, при котором весь SiO распадается на Si и SiO₂, то интересующее нас содержание Si в получившемся материале составляет 25 ат. %. В пересчете на весовые проценты это дает 31.8 вес. %. Таким образом, это максимальное количество Si, которое может образоваться в соответствии с реакцией диспропорционирования монооксида кремния стехиометрического состава. Для нашего материала предельное значение концентрации кремниевых нанокристаллов, с учетом уже имеющихся в нем изначально, выше на 6.7 вес. % и составляет 38.5 вес. %.

5.3 Состав матрицы d-SiO

Исходя из полученных значений содержания Si, может быть произведена оценка состава исходного материала и отожженного SiO. Как было показано выше исходный материал содержит 6.7 вес. % фазы Si. Вероятнее всего, это фаза Si возникла не в результате диспропорционирования SiO, а появились еще на стадии конденсации компонентов газовой фазы в процессе ассоциации избыточных по отношению к кислороду атомов кремния.

Тогда, можно представить исходный материал как смесь стехиометрического SiO и избыточного кремния с атомной долей z , состав его можно представить общей формулой Si_(1+z)O. По формуле 5.3 можно определить значение z .

$$28z / [(28(z + 1) + 16)] = 0.067 \quad (5.3)$$

где 28 и 16 – атомные массы Si и O, соответственно, г/моль.

Отсюда $z = 0.11$ и, соответственно, химическая брутто формула изучаемого материала может быть записана как $Si_{1.11}O$, или $SiO_{0.9}$. Полученный состав хорошо согласуется с данными РСМА, согласно которым состав исходного материала – $SiO_{0.84}$.

По мере выделения частиц Si состав окружающей матрицы смещается в сторону большего содержания кислорода. Для определения температурной зависимости состава образующегося в результате отжига субоксида SiO_x рассмотрим диспропорционирование исходного материала SiO_y .

Обозначим через f число атомов выделившегося Si.



Рассмотрим случай, когда $y = 1$, то есть когда исходный монооксид кремния имеет стехиометрический состав.

Тогда

$$x = 1 / (1 - 0.5f) \quad (5.5)$$

Содержание фазы кремния, появляющейся в результате диспропорционирования SiO можно выразить следующим образом:

$$p = (28f / 88) \cdot 100\% = 31.8f \quad (5.6)$$

где p — массовая доля в % фазы кремния, появляющейся в результате диспропорционирования SiO стехиометрического состава

Комбинация урав. 3.12 и 3.13 следующее выражение для нахождения x :

$$x = 1 / (1 - 0.0157p) \quad (5.7)$$

В таб. 5.3 представлены полученные результаты изменения матрицы субоксида в процессе отжига. Как показывают данные таб.5.3 и рис. 5.5, с ростом температуры наблюдается постепенное обогащение оксидной матрицы кислородом.

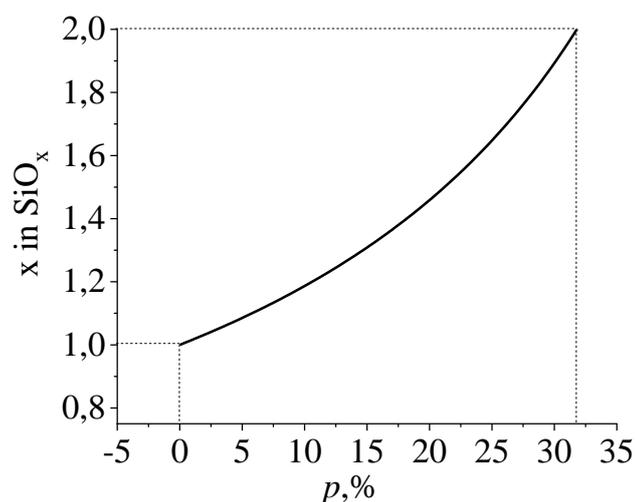


Рисунок 5.5. Расчетная зависимость состава аморфной SiO_x матрицы от количества кристаллического кремния p , выделившегося при диспропорционировании SiO стехиометрического состава

5.4 Размер и концентрация Si кристаллитов

На основании полученных дифрактограмм по формуле Шеррера (4.10) был произведен расчет размера кристаллитов как среднее арифметическое рефлексов, представленных на рис. 5.1.

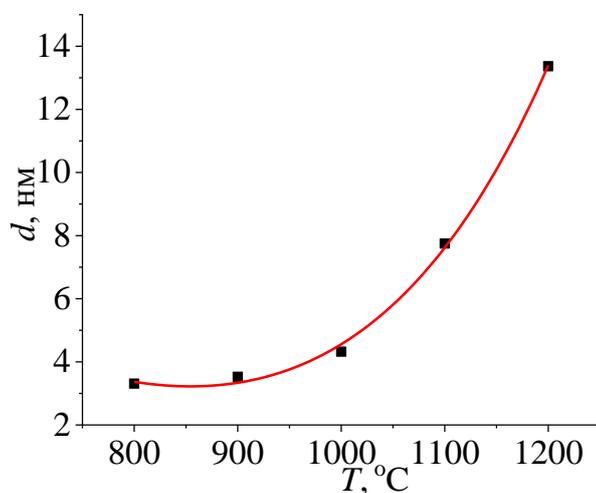


Рисунок 5.6. Изменение размера Si кристаллитов с повышением температуры отжига

Как показывает рис. 5.6 при достижении $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ размер кристаллитов кремния возрастает в ~ 4 раза. Возрастание размера Si частиц в результате высокотемпературной обработки также отчетливо видно на ПЭМ изображениях (рис. 5.7). Согласно данным ПЭМ для исходного материала размер Si частиц составил 3.8 нм, для отожженного при $1225 \text{ }^\circ\text{C}$ – 13.8 нм.

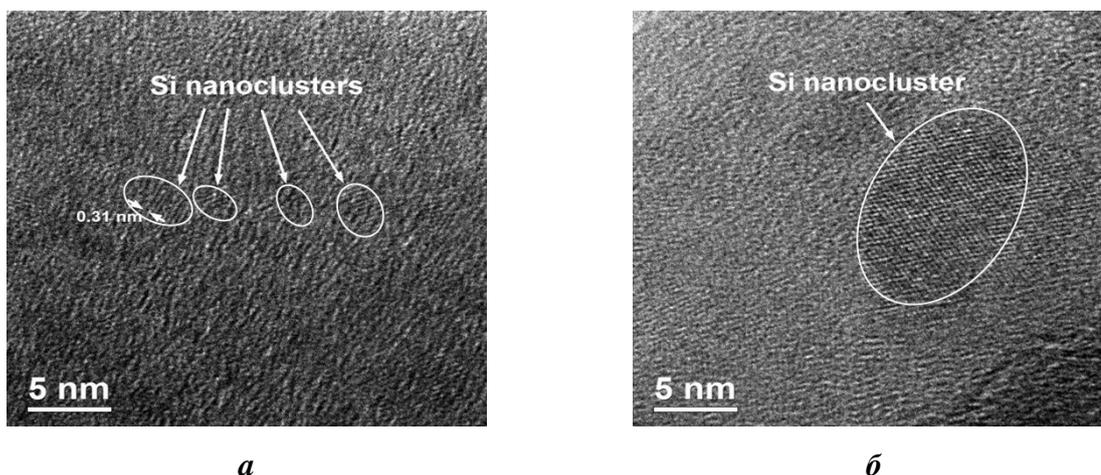


Рисунок 5.7. ПЕМ изображения высокого разрешения *a* – исходного материала, *б* – отожженного при $T = 1225$ °С

На основании полученных значений размера Si частиц и их количества была произведена оценка числа Si частиц в единице объема в зависимости от температуры диспропорционирования. Предполагая, что кристаллиты Si являются сферическими частицами с диаметрами d , были найдены значения объема и массы одной частицы V_p и m_p . После чего по формуле 5.8 вычисляем массу кремния в M_{Si} в 1 см^3 :

$$M_{Si} = \rho \cdot p_{av} \quad (5.8)$$

где ρ – плотность оксидной матрицы 2.13 г/см^3 ; p_{av} – содержание Si в оксидной матрице, вес. %.

После чего был произведен расчет центров преципитации кремния, объем, приходящийся на один центр v , и среднее расстояние между ними L . Результаты расчета представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Параметры кремниевых кристаллитов, найденные из рентгенофазового анализа

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$d, \text{ нм}$	$V_p, \text{ нм}^3$	$m_p, 10^{-17} \text{ мг}$	$M_{Si}, \text{ мг/см}^3$	$N, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$v, \text{ нм}^3$	$L, \text{ нм}$	d/L
ini	3.6	24.4	5.7	142.7	2.5	400	9.1	0.40
800	3.3	18.8	4.4	219.4	5.0	200	7.3	0.45
900	3.5	22.4	5.2	404.7	7.7	129.9	6.3	0.56
1000	4.3	41.6	9.7	532.5	5.5	181.8	7.0	0.61
1100	7.8	248.3	57.9	602.8	1	1000	12.4	0.63
1200	13.4	1259.2	293.4	737	0.3	4000	19.7	0.68

Как показывают данные таб. 5.4 и рис. 5.8 до $\sim 900^\circ\text{C}$ увеличение температуры отжига SiO ведет к повышению концентрации зародышей кремниевой фазы, диспергированных в оксидной матрице, но начиная с 900°C , их концентрация снижается на фоне достаточно резкого увеличения размеров формирующихся Si кластеров. Этот результат согласуется с данными работы [47], в которой было обнаружено, что увеличение времени отжига при $T = 900^\circ\text{C}$ приводит к росту числа преципитатов без изменения их размера. Полученная зависимость показывает, что при относительно низких температурах удаление атомов кремния, сопровождающее процессы перестройки взаимосвязанных структурных модулей $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$, $y = 1-3$, в матрице аморфного SiO, обеспечивает появление многочисленных центров нуклеации. Дальнейшее повышение температуры, ускоряющее диффузионный массоперенос и делающее возможными обратные переходы атомов кремния из преципитатов в ростовую среду, создает более благоприятные условия для разрастания наиболее крупных преципитатов за счет растворения мелких. Таким образом, установлены температурные диапазоны двух качественно различных этапов формирования кристаллических преципитатов кремния в среде его аморфного монооксида: зародышеобразования и конкурентного разрастания появившихся зародышей.

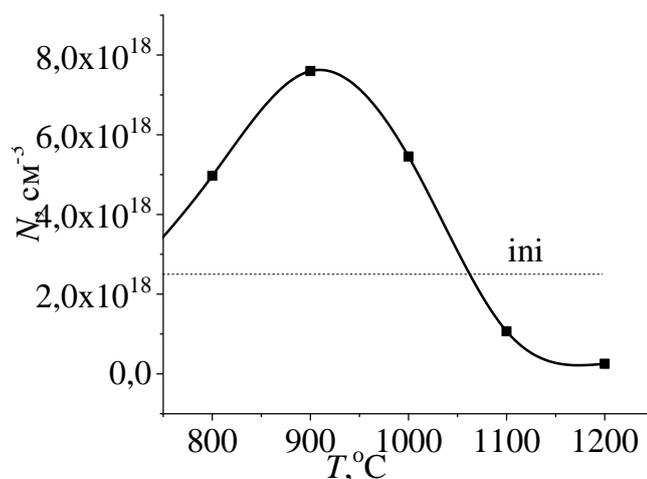


Рисунок 5.8. Изменение концентрации кремниевых преципитатов в зависимости от температуры отжига SiO.

При этом расстояние между частицами фазовых выделений увеличивается. Важно отметить, что во всем температурном интервале отношение d/L с ростом температуры возрастает монотонно, т.е. процесс диспропорционирования SiO идет непрерывно, увеличивая степень заполнения пространства кремниевой фазой.

5.5 Энергии активации процессов диффузии атомов Si в матрице SiO_x и энергии перекристаллизации выделяющихся в ней кластеров

Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается формулой Аррениуса (3.5). Если считать, что процесс разрастания Si кластеров определяется исключительно скоростью диффузионного массопереноса, то энергию активации диффузии атомов кремния E_a в аморфной матрице субоксида можно определить либо из температурной зависимости диффузионной длины $L_{Si} = \sqrt{D_{Si}t}$, либо из зависимости размера кристаллитов d . Будем считать, что найденные расстояния между кристаллитами L пропорциональны L_{Si} . Тогда, из наклона графика зависимости $\lg(L^2) = f(1000/T)$ для $T \geq 1000^\circ\text{C}$ (рис.5.9) следует, что $E_{a1} = 1.64$ эВ. В то же время, E_{a2} , полученная, исходя из зависимости $\lg(d^2 - d_0^2) = f(1000/T)$, где d_0 начальное значение диаметра кристаллита, в нашем случае определенное для $T = 800^\circ\text{C}$ (рис. 5.10), оказывается намного выше, $E_{a2} = 2.38$ эВ. Заметим, что первое значение, E_{a1} ближе к литературным данным: 1.1 эВ [46], 1.9 эВ [49] и попадает в диапазон величин 1.3 – 1.8, полученных в [48].

Сравнивая полученные значения энергии активации нужно иметь в виду, что определяемая на основании экспериментальных данных E_a относится к процессу, лимитирующему скорость изменения анализируемого параметра. В нашем случае рассматривался диапазон условий ($T > 900^\circ\text{C}$), при которых процесс нуклеации кремниевых преципитатов сменяется процессом их конкурентного разрастания. Если величина L характеризует только эффективный размер области собирания растущим кристаллитом мигрирующих атомов Si, независимо от источника их происхождения (диссоциирующая аморфная матрица или сформировавшийся ранее преципитат), то изменение средних размеров кристаллитов $d(T)$ предполагает активацию процесса обратного перехода атомов из кристаллической фазы Si в аморфную SiO_x, из которой они, в конечном счете, встраиваются в наибольшие по размеру преципитаты. Эти преципитаты должны также обладать оптимальной огранкой, обеспечивающей им наименьший уровень свободной поверхностной энергии. Тогда изменения анализируемых нами усредненных параметров отражают различные процессы: температурные изменения в пространственном распределении фазовых выделений кремния при изохронном отжиге SiO на поздних стадиях ее диспропорционирования в большей степени определяются энергией активации диффузии атомов Si в оксидной матрице, тогда как изменение размеров конкурирующих преципитатов – энергией активации перехода атомов кремния из кристаллической фазы в окружающую среду субоксида SiO_x. Таким образом, полученное для энергии активации значение $E_{a1} = 1.64$ эВ нужно соотносить с процессом диффузии атомов кремния в среде аморфного субоксида переменного состава

O_x , тогда как величину $E_{a2} = 2.38$ эВ – с процессом выхода атомов кремния из кристаллического преципитата в среду SiO_x .

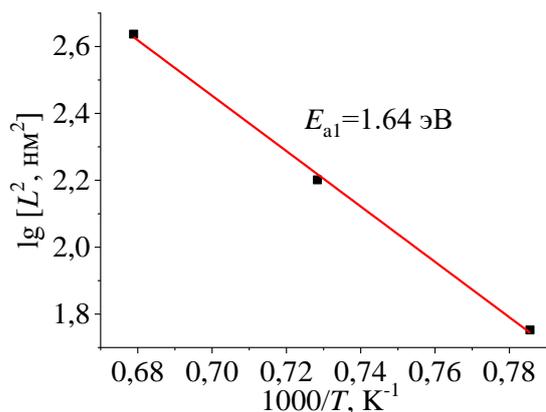


Рисунок 5.9. Зависимость квадрата среднего расстояния между Si преципитатами в матрице SiO_x от обратной температуры, определяемая энергией активации диффузии Si в SiO_x .

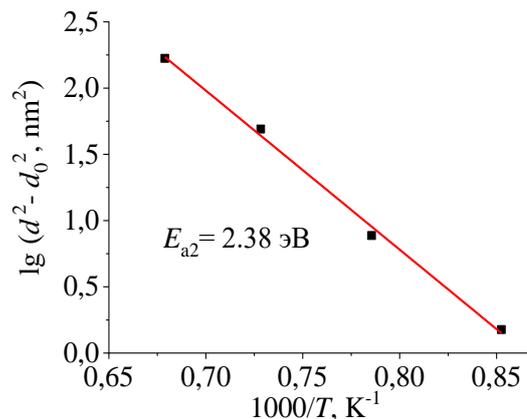


Рисунок 5.10. Температурная зависимость приращения квадрата диаметра Si частиц в матрице SiO_x в результате изохронного отжига при температурах выше 900 °C, определяемая энергией активации выхода атома Si из кристаллита.

5.6 Анизотропная деформация

Следует обратить внимание на то, что максимум дифракционного рефлекса 111 от Si кластеров малого размера в исходных образцах SiO сдвинут в сторону меньших углов относительно рефлекса частиц кремния большего размера ($d \approx 40$ нм), для которых максимум располагается при $2\theta = 28.50^\circ$ (см. рис. 5.3). Анализ разложения других рефлексов Si в исходном материале показывает, что для рефлексов 220 и 400 широкие пики также смещены относительно узких, но уже в сторону больших углов, хотя для рефлекса 311, как и для 111, в сторону меньших. Это прослеживается на дифрактограммах для всех образцов SiO с разным количеством добавленного кремния рис. 5.11.

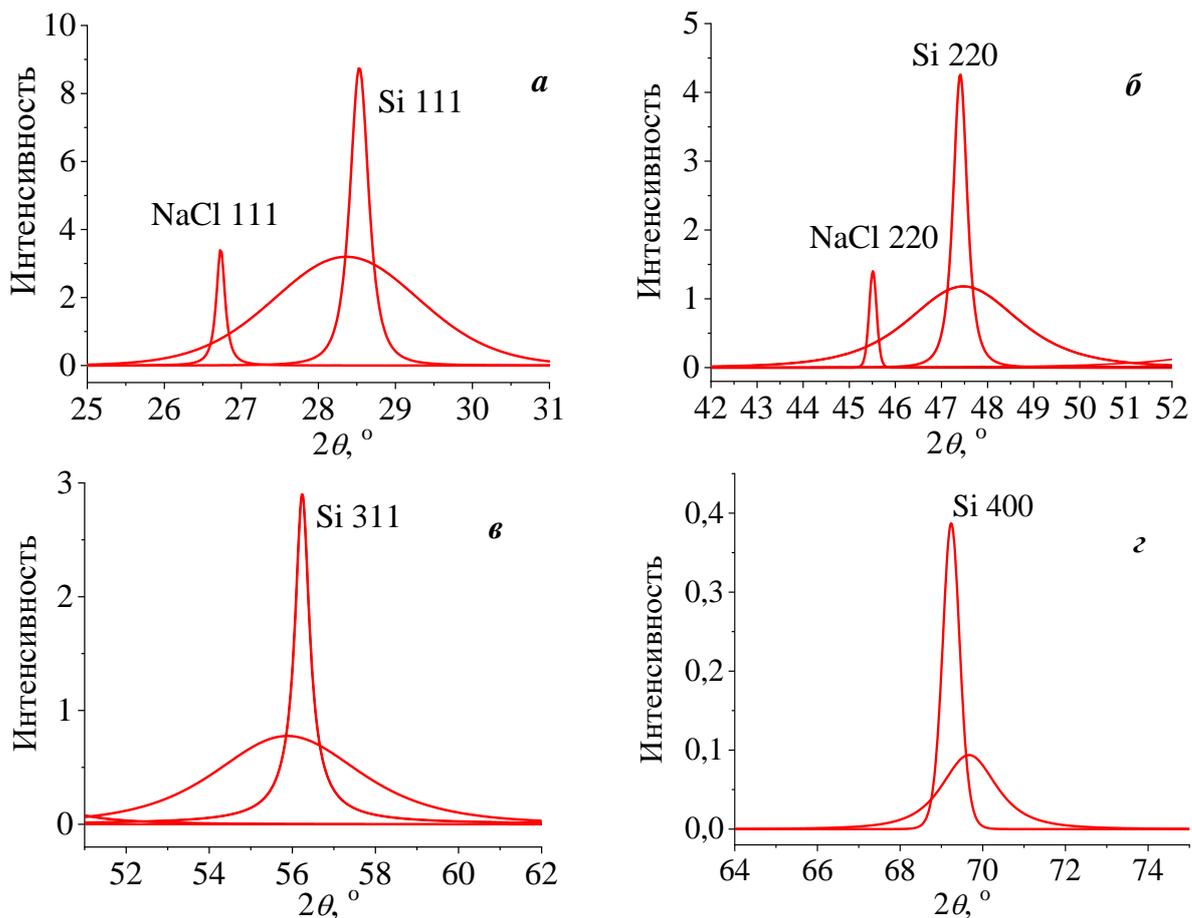


Рисунок 5.11. Компоненты разложения, демонстрирующие сдвиг широких дифракционных рефлексов от Si преципитатов в SiO матрице исходного материала относительно узких рефлексов от свободных наночастиц кремния для образца с добавкой 2.5 вес. % Si в рефлексах: а) 111, б) 220, в) 311 и г) 400.

В таблице 5.5 приведены межплоскостные расстояния a для кремниевых рефлексов от SiO, d-SiO и нанопорошка Si, рассчитанные по формуле Вульфа-Брэгга:

$$2a \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (5.9)$$

где a – межплоскостное расстояние, нм; λ – длина волны излучения, в нашем случае 0.154 нм; θ – угол рассеяния, °; n – порядок дифракционного максимума.

Таблица 5.5. Зависимости от температуры изохронного отжига межплоскостных расстояний a в решетке преципитатов Si для различных кристаллографических плоскостей

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å} (111)$	$a, \text{Å} (220)$	$a, \text{Å} (311)$	$a, \text{Å} (400)$
ini	3.1407	1.9126	1.6373	1.3499
800	3.1535	1.9121	1.6392	1.3522
900	3.1428	1.9087	1.6361	1.3534
1000	3.1416	1.9119	1.6366	1.3534
1100	3.1343	1.9152	1.6361	1.3559
1200	3.1317	1.9169	1.6360	1.3560
Si (40нм)	3.1281	1.9166	1.6348	1.3560

Данные, приведенные в таб. 5.5 показывают, что по мере возрастания температуры отжига, межплоскостное расстояние для всех четырех рефлексов от кристаллитов Si в SiO_x матрице сдвигаются к значениям, характерным для нанопорошка Si. На рис. 5.12 показано, как изменяются угловые положения рефлексов кремния и относительные деформации решетки $\Delta a/a$ его кристаллитов вдоль соответствующих кристаллографических направлений от температуры отжига. Для плоскостей 111 и 311 с ростом температуры отжига углы 2θ увеличиваются и, соответственно, $\Delta a/a$ уменьшаются, а для плоскостей 220 и 400 происходят обратные изменения. Но во всех случаях углы приближаются к значению для порошка Si, а $\Delta a/a$ стремятся к нулю. Таким образом, в кремниевых кристаллитах исходного материала и материала, отожженного при $T \leq 1100$ °C, решетка Si кристаллитов оказывается растянутой вдоль диагональных направлений и сжатой в направлении базовых плоскостей. То есть нельзя говорить об однородной деформации нанокристаллов кремния, выделившихся в матрице SiO_x, как полагали авторы работы [48]. С ростом температуры отжига уменьшается как сама деформация, так и ее анизотропия.

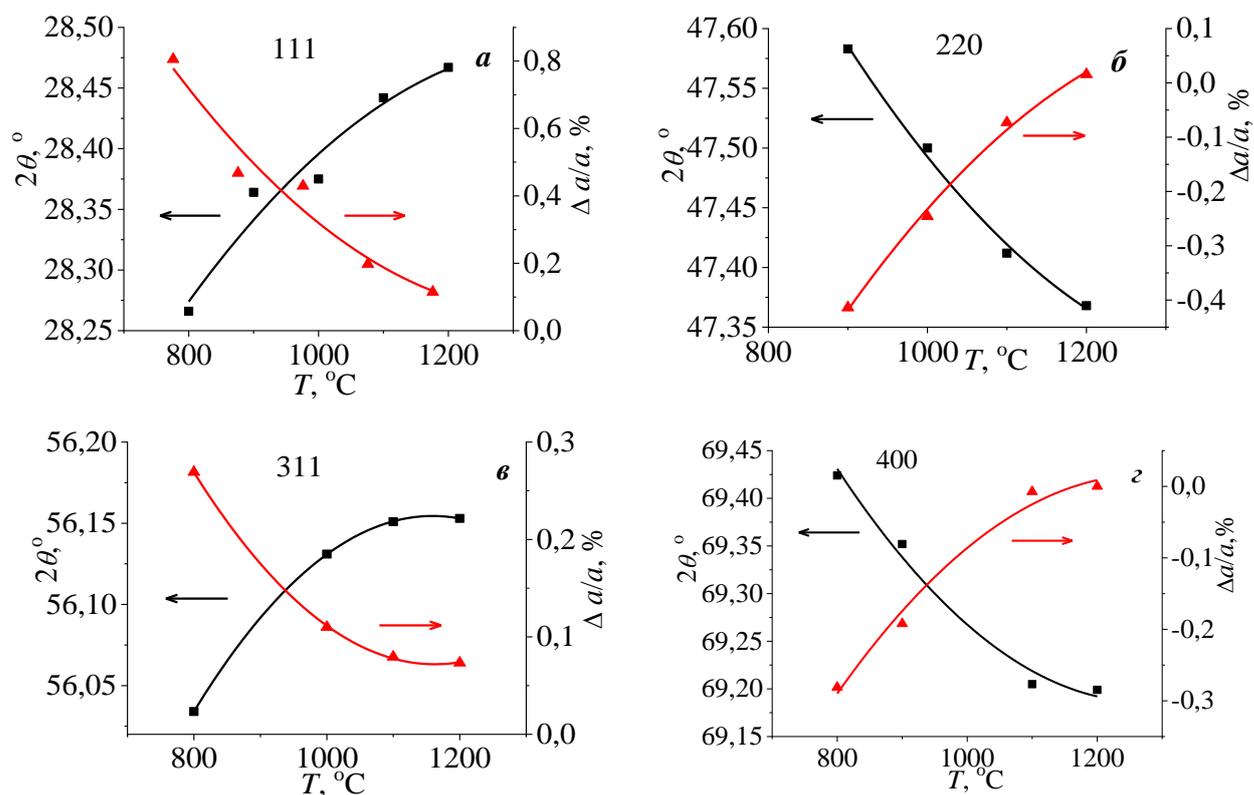


Рисунок 5.12. Угловые положения максимумов и относительных изменений межплоскостных расстояний $\Delta d/a$ кремниевых рефлексов: а) 111, б) 220, в) 311 и з) 400 в зависимости от температуры отжига SiO

Причиной деформации кристаллических кластеров кремния, формирующихся в твердой изотропной аморфной среде переменного состава, может быть разница в удельных объемах кристаллического кремния и сопряженной с ним аморфной фазы SiO_x, обогащающейся диоксидом Si по мере потери ею атомов Si. Длины простых химических связей Si-Si и Si-O значительно различаются: $l_{\text{Si-Si}} = 0.235$ нм и $l_{\text{Si-O}} = 0.162$ нм. Это означает, что упаковка асимметричных смешанных структурных модулей Si(Si_{4-y}O_y), взаимосвязанных в объеме SiO, в принципе более дефектная (имеющая оборванные связи) и менее плотная, чем упаковка модулей Si(Si₄) в кристаллах кремния и модулей Si(O₄) в кристаллических решетках SiO₂ и даже в структуре кварцевого стекла. В таб. 5.6 приведены плотности ρ и молярные объемы возможных конечных фаз, возникающих при диспропорционировании SiO. Молярный объем веществ был рассчитан по формуле 5.10

$$V_{\text{at}} = M/n\rho \quad (5.10)$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; ρ – плотность вещества; n – число атомов на формульную единицу.

Относительные изменения занимаемого веществами объема, происходящими при разделении фаз, были рассчитаны по формуле:

$$\Delta V_{at}(i) = [V_{at}(i) - V_{at}(\text{SiO})] / V_{at}(\text{SiO}) \cdot 100\% \quad (5.11)$$

где $V_{at}(i)$ – объем выделившийся фазы, см³/моль.

Из данных приведенных в таб. 5.6 видно, что при кристаллизации атомы кремния занимают больший объем, чем тоже количество атомов Si и O в исходном аморфном SiO. Остающиеся атомы группируются в SiO₄ модули, которые стремятся к более плотной упаковке с повышением температуры отжига.

Таблица 5.6. Молярный объем веществ и его изменение относительно SiO.

Вещество	ρ , г/см ³	V_{at} , см ³ /моль	ΔV_{at} , %
SiO	2.13	10.329	-
Si	2.33	12.017	16.34
SiO ₂ кристаллический кварц	2.65	7.547	-26.93
SiO ₂ кристобалит	2.34	8.547	-17.25
SiO ₂ кварцевое стекло	2.21	9.050	-12.38

Следовательно, в ходе кристаллизации формирующийся кремниевый кристаллит должен испытывать в направлениях роста сжимающую деформацию со стороны материнской фазы, отчасти, компенсирующуюся ее собственным сжатием при увеличении концентрации в ней более компактных структурных модулей SiO₄ и их более плотной упаковки. При этом важно, что поверхность растущего кристалла кремния, по крайней мере, частично сохраняет химические связи =Si-O-Si- с континуумом связей в оксидной матрице. В этом случае существенное влияние на характер деформации кристалла может оказать наличие у него огранки.

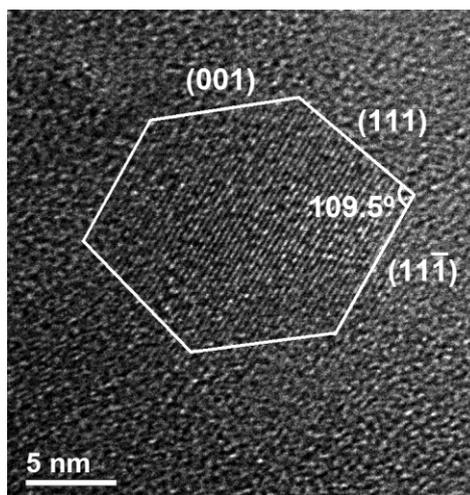


Рисунок 5.13. Огранка преципитата Si. ПЕМ изображение высокого разрешения для образца d-SiO, отожженного при $T = 1225$ °C.

Полученные ПЕМ-изображения преципитатов кремния в SiO_x матрице действительно показывают, что кристаллиты стремятся ограняться плотноупакованными плоскостями (111) (см. пример на рис. 5.13, где нанокристалл кремния представлен в проекции вдоль оси зоны типа $\langle 110 \rangle$). Эти плоскости имеют наименьшее число потенциально возможных связей на единицу площади с ростовой SiO_x средой и, соответственно, диффундирующие в этой среде атомы Si достигают их с наименьшей вероятностью. В то же время пришедшие адатомы кремния, обладая максимально возможной подвижностью, стремятся зафиксироваться на смежных с (111) поверхностях, в узлах решетки с большим числом связей. Поэтому наибольшими скоростями роста обладают направления типа $\langle 100 \rangle$, и они же становятся направлениями наибольшего сжатия. Ответной реакцией на анизотропное сжатие вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ становится эффективное увеличение межплоскостных расстояний в направлениях $\langle 111 \rangle$. С увеличением размеров преципитатов вклад в их габитус плоскостей (111) с минимальной скоростью нормального роста должен возрастать. В то же время, эффективное внутреннее сжатие теряющей атомы кремния среды SiO_x должно усиливаться, приводя к отрыву ее, как минимум, от поверхности граней (111). В результате сцепление преципитатов с ростовой средой ослабляется. Это в свою очередь снижает сопротивление развитию пластической деформации в окружающих растущие кристаллиты напряженных областях аморфной массы SiO_x , структура которой приближается в ходе обеднения кремнием к структуре кварцевого стекла. Следствием «растекания» SiO_x вдоль поверхности преципитатов становится выравнивание давления на них со стороны среды по всей поверхности раздела фаз и исчезновение анизотропной

деформации. Описанные эффекты проявляются тем отчетливее, чем выше температура отжига.

Выводы по главе 5

1. В исходном аморфном материале SiO обнаружен избыточный кремний, присутствующий в форме нанокристаллов со средним диаметром 3.6 нм. Первичные кремниевые преципитаты составляют ~ 6.7 вес.% от общей массы термически необработанного материала.
2. Концентрация выделившегося кристаллического кремния в исследуемом материале монотонно возрастает с повышением температуры изохронного (часового) отжига и при температуре 1200 °С достигает ~ 35 %, при этом отношение кислорода к кремнию в среде SiO_x, окружающей кремниевые преципитаты, увеличивается до $x = 1.8$.
3. Установлены температурные диапазоны двух качественно различных этапов формирования кристаллических преципитатов кремния в среде его аморфной монооксида: зародышеобразования и конкурентного разрастания появившихся зародышей. Ниже $T \sim 900^\circ\text{C}$ доминирует процесс зародышеобразования, лимитируемый скоростью диффузии атомов в аморфной матрице, а выше этой температуры – процесс переноса атомов кремния между появившимися зародышами, лимитируемый выходом его атомов из кристаллической решетки в окружающую среду SiO_x.
4. На основании зависимостей от температуры отжига среднего расстояния между преципитатами кремния и их усредненного диаметра определены энергии активации процессов, контролирующих изменения этих параметров: $E_{a1} = 1.64$ эВ, ассоциирующаяся с процессом диффузионного переноса атомов Si в аморфном субоксиде SiO_x, и $E_{a2} = 2.38$ эВ, относящаяся к процессу обратного перехода атомов кремния из выделившихся нанокристаллов в окружающую оксидную среду.
5. Выявлено наличие анизотропной деформации кристаллической решетки кремниевых преципитатов, кристаллизующихся в твердой аморфной среде SiO_x. Изменение межплоскостных расстояний имеет различный знак в направлениях [100] (сжатие) и [111] (растяжение), и может достигать ~ 0.8 %. Повышение температуры отжига ведет к монотонному снижению деформаций решетки и практически полной их релаксации при 1200 °С. Объяснение этого эффекта связывается с различиями удельных объемов исходной монооксида кремния и продуктов ее диспропорционирования, анизотропией скорости роста

выделяющихся кристаллитов кремния, а также с возрастанием пластичности аморфной SiO_x среды с повышением температуры отжига.

6. В исследованном диапазоне температур диспропорционирования SiO кристаллизация двуокиси кремния оказывается заторможенной настолько, что плотность и размер нанокристаллов SiO_2 , обнаруженных в исходном материале, остаются почти неизменными. Тем не менее, форма и угловое положение широких дифракционных пиков аморфной матрицы SiO_x изменяются с температурой отжига, приближаясь к значениям, присущим кристобалиту.

Глава 6 Карбонизация SiO

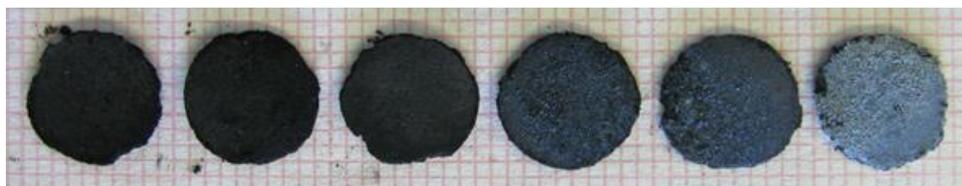
Для определения влияния содержания кислорода в оксидной матрице и концентрации Si кристаллитов, выделяющихся в результате диспропорционирования, на кинетику электрохимического литирования d-SiO электродов в данном разделе предложено карбонизировать SiO материал с помощью фторуглерода при различных температурах, при которых одновременно с карбонизацией будет происходить диспропорционирование монооксида кремния.

6.1 Карбонизация SiO с помощью фторуглерода

Монооксид кремния марки ОСЧ (особо чистый) и фторид углерода состава $CF_{0.8}$ (Галополимер), взятые в нужной весовой пропорции, тщательно перемешивались и перетирались в агатовой ступке. Из полученной смеси при давлении 180 МПа всухую (без связующих) прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~ 400 мкм, которые отжигались затем в квазизамкнутом объеме графитовых кассет. Кассеты помещались в муфельную печь с кварцевой трубой, продуваемой аргоном высокой чистоты 99.998 % (ТУ 6-21-12-94) и нагретой до 400 °С. Далее осуществлялось медленное повышение температуры со скоростью 3.3 °С/мин до температуры 800 – 1250 °С, выдержка в течение 1 часа и охлаждение в течение 30 мин на краю трубы в потоке Ar. Особенностью процесса карбонизации SiO при $T > 1000$ °С является происходящее одновременно с карбонизацией частичное диспропорционирование монооксида кремния на Si и SiO₂ (образование d-SiO). А если для карбонизации используется фторуглерод, то и образование вискероов β -SiC.

6.1.1 Вискеры SiC

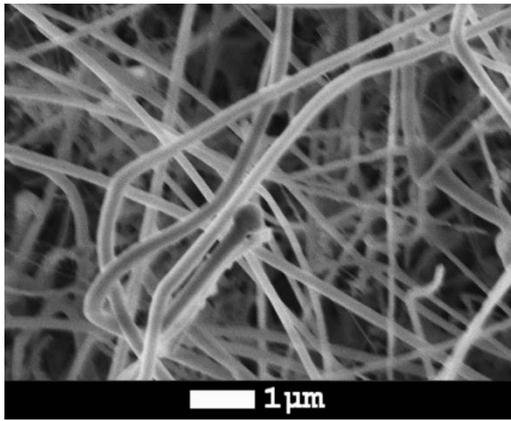
Внешний вид таблеток для исходного состава 40 вес. % SiO и 60 вес.% после термообработки при разной температуре представлен на рис. 6.1. Видно, что при $T \geq 1150$ °С на поверхности образцов появляется голубой налет, который, как было показано в [119], образован вискерами β -SiC, кристаллизующимися из газовой фазы [120].



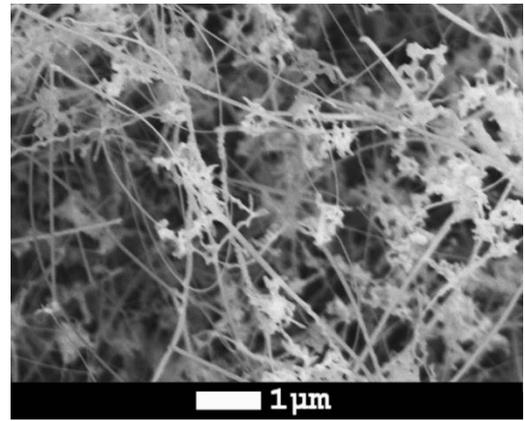
$T, ^\circ\text{C}$: 1000 1050 1100 1150 1200 1250

Рисунок 6.1. Внешний вид таблеток d-SiO/C с исходным составом 40 вес. % SiO и 60 вес.% CF_{0,8}, отожженных при разной температуре

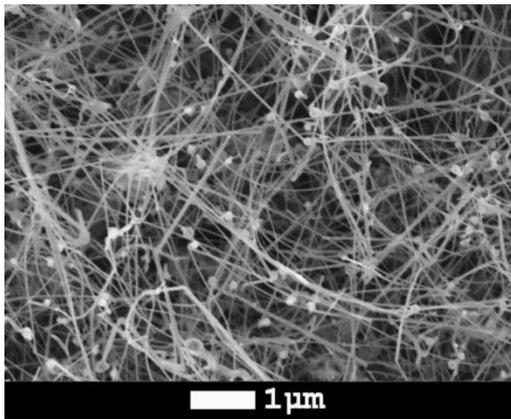
РЭМ изображения образовавшихся нитевидных кристаллов SiC показаны на рис. 6.2. Как показывает рис. 6.2, с повышением температуры отжига висеры SiC увеличиваются в диаметре и длине, тогда как сферические частицы, располагающиеся обычно на их концах (рис. 6.2 *г*), уменьшаются в размере. Присутствие таких частиц указывает на то, что кристаллизация наблюдаемых висеров происходила с участием промежуточной жидкой фазы (по-видимому, силикатного расплава) по механизму пар-жидкость-твердое тело. По сравнению с внешней поверхностью таблеток, в объеме твердофазного продукта висеры SiC обнаруживаются редко, обычно в виде небольших скоплений внутри пор. При наиболее высокой температуре 1250 °C толщина слоя, состоящего из висеров SiC, на поверхности образцов составила 15 – 30 мкм (рис. 6.2 *е*). С понижением температуры отжига области формирования SiC висеров локализуются в отдельные неравномерно распределенные островки [120].



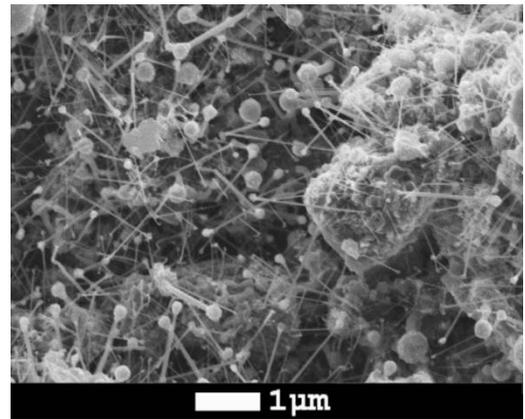
a 1250 °C



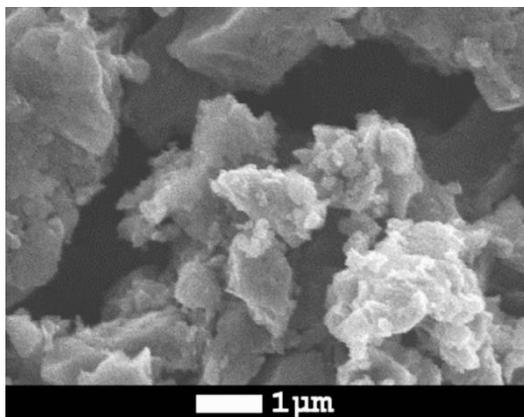
б 1200 °C



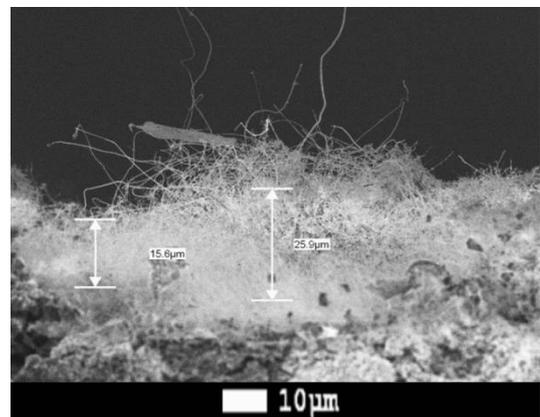
в 1150 °C



г 1100 °C



д 1050 °C



е 1250 °C

Рисунок 6.2. РЭМ изображения поверхности образцов после отжига при температуре: *a*) 1250 °C, *б*) 1200 °C, *в*) 1150 °C, *г*) 1100 °C, *д*) 1050 °C, *е*) поперечное сечение образца, отожженного при 1250 °C

6.1.2 Количество образовавшегося карбида кремния

На основании изменения массы образцов до и после отжига была произведена оценка количества образующегося карбида кремния в зависимости от температуры отжига. На рис.

6.3 показано как изменяется относительная потеря массы $\Delta m/m$ таблеток по мере увеличения температуры отжига.

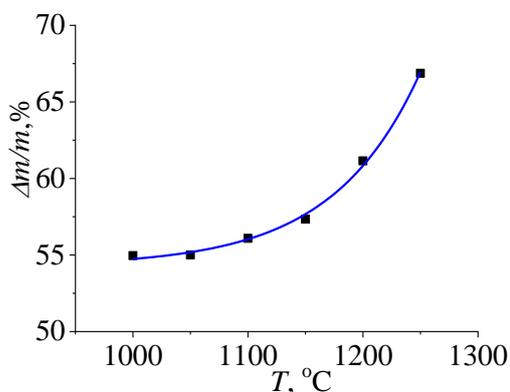


Рисунок 6.3. Зависимость относительной потери массы таблеток от температуры отжига.

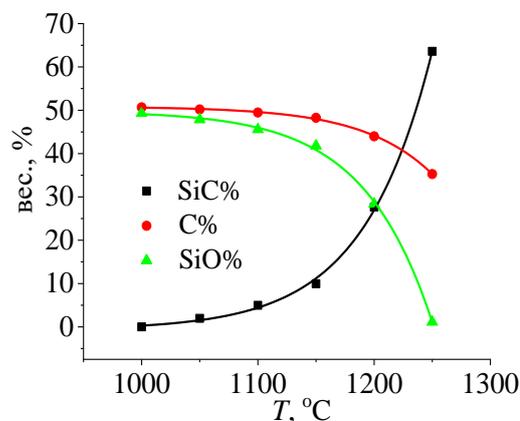


Рисунок 6.4. Изменение количества карбида кремния, углерода и монооксида кремния в твердофазном продукте реакции в зависимости от температуры отжига. Состав исходной смеси: 40 вес. % SiO + 60 вес.% CF_{0.8}.

Проанализируем фактическое изменение массы исходной смеси, происходящее за счет удаления газообразных продуктов реакции, и определим общее количество SiC, образующегося при заданной температуре отжига (в любых формах). Химическое взаимодействие в смеси монооксида кремния SiO и твердофазного фторуглерода CF_{0.8} начинается при $T \sim 450$ °C [119]. Если температура не превышает 1000 °C, суммарная реакция для совокупности происходящих в такой закрытой системе процессов может быть записана как:



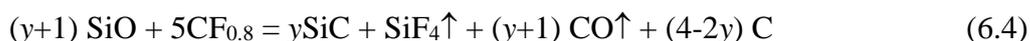
Тогда, чтобы SiO оставался в конечном продукте, его весовая доля в исходной смеси должна превышать 24.5 %. Обозначив через r исходное содержание CF_{0.8} в весовых процентах, и учитывая молекулярные массы компонентов реакции (6.1), их весовой баланс может быть представлен как:



При более высоких температурах образование карбида кремния изменяет материальный баланс (6.2). В предельном высокотемпературном случае полной карбидизации остающегося в твердой фазе кремния:

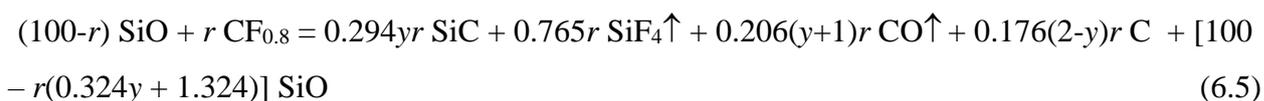


В соответствии с реакцией 6.3, содержание SiO в исходной смеси может составлять до 49.25 вес. %. В общем же случае, когда часть SiO расходуется в реакциях со фторидами углерода по схеме 6.1, а другая часть по схеме 6.3 с образованием SiC, полную реакцию можно представить как:



где $y < 2$.

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



Из 6.5 находим, что

$$\Delta m/m = r(0.971 + 0.206y) \quad (6.6)$$

где Δm – сумма весов летучих компонентов SiF₄ и CO. При этом, чтобы SiO оставалась в конечном продукте рассматриваемых превращений, квадратная скобка в 6.5 должна быть больше нуля. Следовательно, безотносительно температуры, при которой проходит реакция, SiO-содержащий композит может быть получен, если:

$$y < 308.64 / (r - 4.086) \quad (6.7)$$

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

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

и фторуглерода. Для лучшего согласования с расчетом соответствующая поправка может быть внесена в экспериментальные данные, как нормирующий коэффициент, то есть:

$$\Delta m/m (\text{corr}) \approx 1.06\Delta m/m \quad (6.8)$$

Тогда из 6.6 с учетом 6.8 получаем выражение для расчета y

$$y \approx 0.086\Delta m/m - 4.71 \quad (6.9)$$

В Таб. 6.1 приведены полученные значения y и вычисленный с их помощью состав твердой фазы образовавшегося композита.

Таблица 6.1. Экспериментальные значения относительной потери массы смеси 40 вес. % SiO + 60 вес. % CF_{0.8} в зависимости от температуры отжига, найденные из них величины выхода SiC (y) и соответствующий состав твердофазного продукта реакции

№ обр.	$T, ^\circ\text{C}$	Эксперимент $\Delta m/m, \%$	После корректировки $\Delta m/m (\text{corr}), \%$	y	SiC, мол. %	C, мол. %	SiO, мол. %	SiC, вес. %	C, вес. %	SiO, вес. %
2a	1250	66.87	70.9	1.04	35.0	64.5	0.6	63.6	35.3	1.1
2b	1200	61.15	64.8	0.55	13.9	73.2	12.9	27.6	44.0	28.4
2c	1150	57.34	60.8	0.22	4.8	77.0	18.2	10.0	48.3	41.8
2d	1100	56.09	59.5	0.11	2.4	78.0	19.6	5.0	49.5	45.6
2e	1050	55.30	58.6	0.05	0.9	78.6	20.4	2.0	50.2	47.8
2f	1000	54.96	58.3	0	0	79.0	21.0	0	50.7	49.3

Как показывают данные таб. 6.1, в нашем случае даже при наиболее высокой температуре эксперимента карбида кремния образуется ~ в 2 раза меньше, чем в соответствии с реакцией 6.3, и при этом SiO все еще остается в конечном продукте. На рис. 6.4 показано, как изменяется с температурой процентное соотношение между веществами, остающимися в твердой фазе. С увеличением температуры отжига, начиная с 1100 °C, количество образующегося SiC резко возрастает, а содержание SiO резко падает. При этом количество выделившегося углерода уменьшается менее заметно. В области $T < 1050$ °C, когда выход SiC пренебрежимо мал, исходная смесь 40 вес. % SiO + 60 вес. % CF_{0.8} преобразуется в SiO/C композит с практически одинаковой весовой долей компонентов.

6.1.3 Комбинационное рассеяние света

Для изучения влияния температуры отжига на структуру углеродного покрытия, а также для исследования состава материала были проведены измерения комбинационного рассеяния света.

На рис. 6.5 представлены спектры КРС, полученные для образцов, отожженных при 1250 и 1000 °С, соответственно. В спектре 1250 °С-го образца (рис. 6.5 *a*) наблюдается три области: 500 – 1000 см⁻¹ (фононный спектр SiC), 1000 – 2000 см⁻¹ (спектр первого порядка углерода, C(1)) и 2300 – 3500 см⁻¹ (спектр второго порядка углерода, C(2)). В то же время в спектре КРС образца, отожженного при $T = 1000$ °С (рис. 6.5 *b*) отсутствует область, связанная с фононным спектром SiC (аналогичные спектры были получены на образцах 1150, 1100 °С и 1050 °С, не показаны). Таким образом, данные спектроскопии КРС подтверждают результаты расчета о том, что при $T \leq 1150$ °С карбид кремния образуется в незначительных количествах. Об этом же свидетельствует и исчезновение вискероов (рис. 6.1 и 6.2).

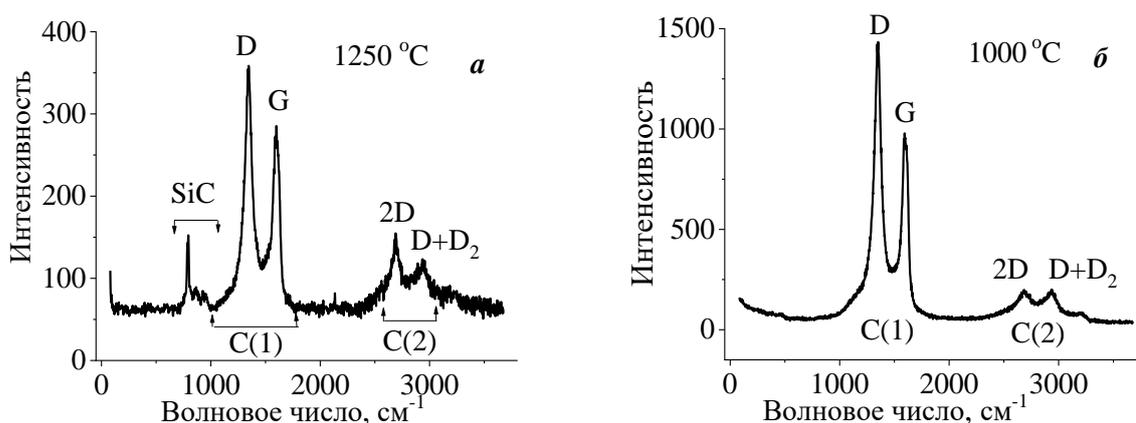


Рисунок 6.5. Спектры КРС образцов, отожженных при 1250 °С (*a*) и 1000 °С (*b*).

На рис. 6.6 представлено разложение спектров КРС 1250-го °С образца. Форма пиков аппроксимировалась функцией Лоренца. Из этих спектров видно, что на поверхности образца присутствует карбид кремния (пики TO 792 см⁻¹ и LO 932 см⁻¹). Ширина пика TO на половине высоты $FWHM = 25.86$ см⁻¹, что согласуется с данными для вискероов SiC (22–31 см⁻¹) [121]. Для объемного SiC характерны только 2 полосы TO и LO. В наших образцах на спектрах карбида кремния появляется третий пик 884 см⁻¹, который можно связать с наличием вискероов. В работах по исследованию вискероов β -SiC утверждается, что размерный эффект не влияет на спектр КРС, а влияют только структурные дефекты [122–124]. Так, в работе [123] в спектре КРС вискероов SiC толщиной 40 нм наблюдался пик 842

см⁻¹, а в работах [122, 124] – пик 864 см⁻¹, который связывают с интерфейсной модой в нитевидных кристаллах SiC с множественными дефектами упаковки. Эти значения близки к наблюдавшимся нами в спектрах КРС образцов, отожженных при температурах 1200 и 1250 °C (858–884 см⁻¹).

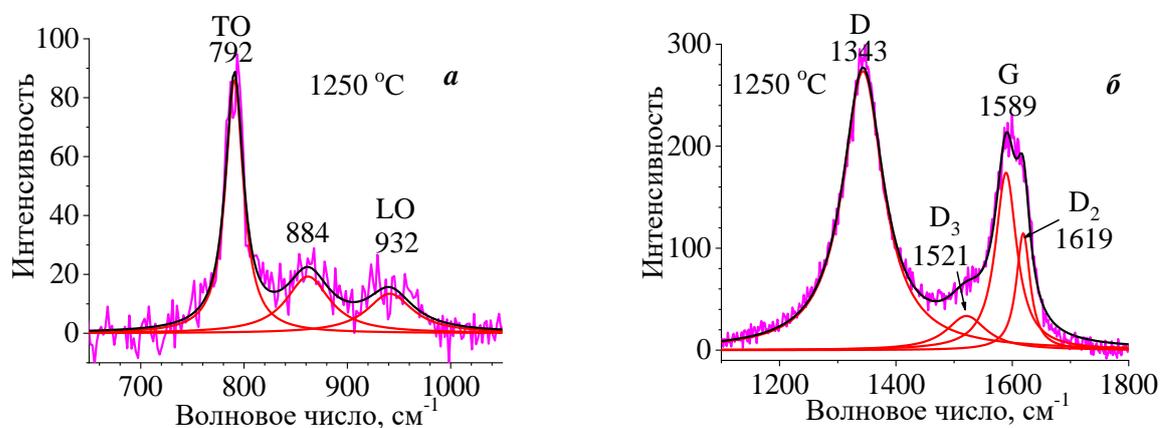


Рисунок 6.6. Разложение на составляющие пики спектра КРС для образца, отожженного при 1250 °C в области: а) SiC, б) углерода (первый порядок КРС).

В спектрах КРС образцов, отожженных в диапазоне 1000 – 1250 °C, наблюдаются полосы, которые идентифицируются как пики первого (D, G, D₂, D₃) и второго порядка (2D, D+D₂) углерода [105,125]. При разложении спектров для образцов, отожженных при $T \leq 1200$ °C появляются еще один широкий пик первого порядка D₄ и один пик второго порядка 2D₂ (рисунок 6.7).

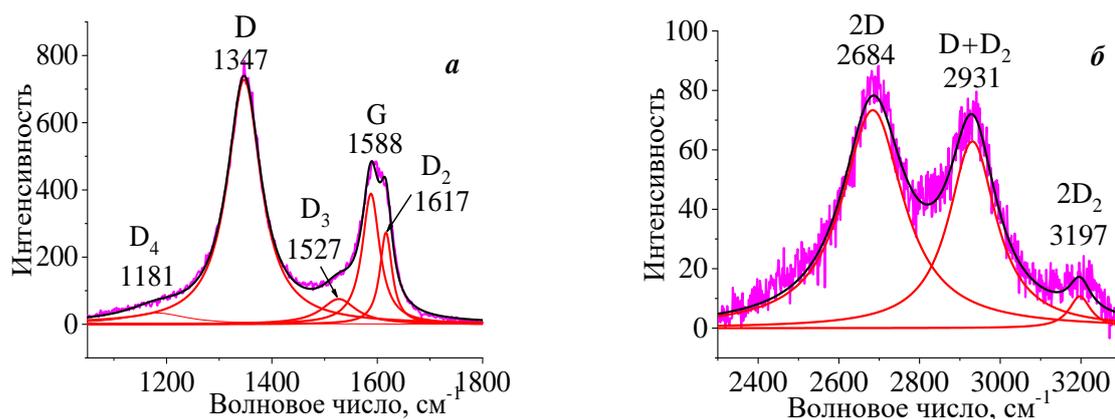


Рисунок 6.7. Разложение на составляющие спектра КРС углерода в области первого (а) и второго (б) порядка для образца, отожженного при 1150 °C.

Происхождение пиков КРС в графитоподобных пленках, полученных магнетронным распылением, подробно рассмотрено в работе [106]. G-пик обусловлен валентными колебаниями связей sp² – гибридованных атомов углерода в плоскости графенового слоя,

а D-пик – симметричными колебаниями образующих такой слой ароматических колец, как целого (дышащая мода). Для совершенных кристаллов графита *D*-мода оказывается запрещенной, но начинает проявляться при их разупорядочении, когда латеральные размеры совершенных участков графеновых слоев становятся ограниченными [104]. На рис. 6.8 *a* показана зависимость отношения интегральных интенсивностей полос *D* и *G* от температуры отжига I_D/I_G .

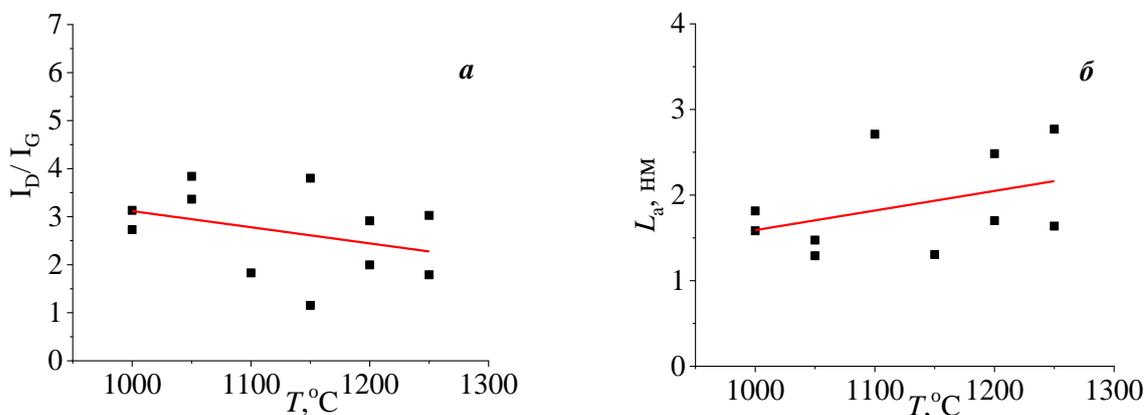


Рисунок 6.8. Отношение интегральных интенсивностей пиков *D* и *G* (*a*) и соответствующих им латеральных размеров графитовых кластеров (*б*) в зависимости от температуры отжига.

Следует заметить, что измерения, которые, как правило, проводились для каждого из образцов в двух точках, обнаруживают довольно большой разброс данных. Тем не менее, они указывают на тенденцию к снижению отношения I_D/I_G с ростом температуры отжига от ~ 3.1 до ~ 2.3 . Можно ожидать, что повышение этой температуры ведет к прогрессирующему слиянию в более крупные кластеры графита отдельных, малых по размеру, группировок ароматических колец углерода, сформировавшихся непосредственно в ходе реакции SiO с фторуглеродами. Действительно, в полученных спектрах положение пика *G* находится в диапазоне, характерном для нанокристаллического графита, при энергиях, существенно больших, чем для аморфного углерода (1520 см^{-1}) [105] и, даже, немного сдвигается в сторону высоких частот по мере роста температуры отжига (рис. 6.9 *a*). Поэтому для определения латеральных размеров образовавшихся кластеров, L_a , мы использовали формулу Tuinstra–Koenig (ТК) [126], справедливую для нанокристаллического графита:

$$L_a = C (I_D/I_G)^{-1} \quad (6.10)$$

В работе [127] коэффициент C определен с учетом длины волны возбуждающего лазера

$$C = C_0 + \lambda_0 C_1 \quad (6.11)$$

где $C_0 = -126 \text{ \AA}$, $C_1 = 0.033 \text{ \AA}$, λ_0 – длина волны возбуждающего лазера, 5320 \AA . Получаем $C = 49.56 \text{ \AA}$. Результаты расчета приведены на рис. 6.8 б. Видно, что L_a проявляет тенденцию к возрастанию от ~ 1.56 до $\sim 2.17 \text{ нм}$.

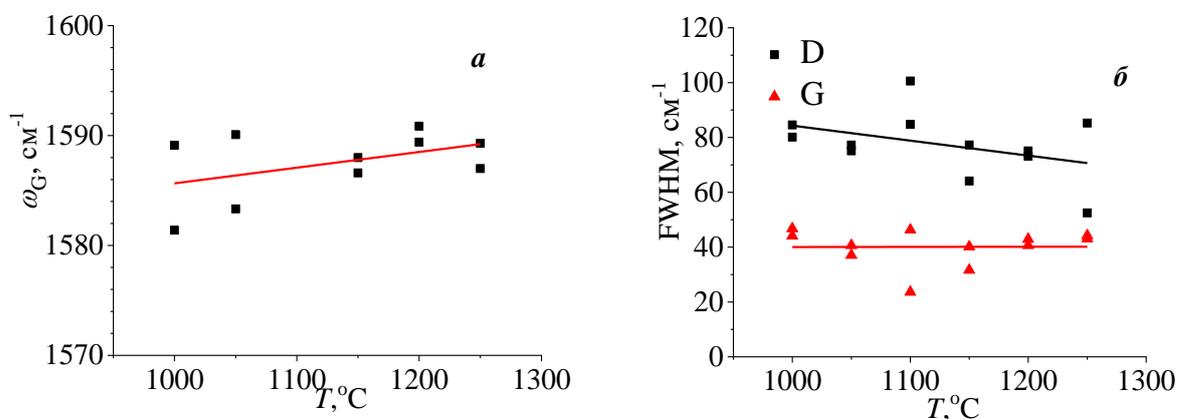


Рисунок 6.9. Зависимость от температуры отжига: а) спектрального положения пика G и б) FWHM пиков D и G

Рис. 6.9 б показывает, что FWHM пика G, в отличие от пика D, практически не изменяется с температурой и составляет $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$. Так как D-мода связана с рассеянием, в котором участвуют дефекты кристаллической решетки, то она более чувствительна к беспорядку, чем G-мода. Сужение соответствующей полосы с ростом температуры отжига (рис. 6.9 б) также свидетельствует об увеличении размеров кластеров графита. Полосы D и D_2 обусловлены дефектами в графеновых слоях, а полосу D_3 связывают с присутствием аморфного углерода [125]. Появление пика D_4 в виде низкоэнергетического плеча полосы D характерно для очень дефектного материала [104]. В наших образцах он исчезает в спектрах КРС при температуре отжига $T = 1250^{\circ}\text{C}$. Проанализируем полосы второго порядка. Полоса 2D при 2700 cm^{-1} , состоящая из одиночного пика, характерна для углеродного материала с преобладанием отдельных двухмерных образований из гексагональных колец. В работе [128] при высокотемпературных ($2200\text{--}2700^{\circ}\text{C}$) отжигах различных саж отмечалось уменьшение ее интенсивности и появление двух новых пиков, один из которых связывают с трехмерным упорядочением. Наблюдаемое нами снижение I_{2D}/I_G с температурой (рис. 6.10 б), по-видимому, также можно связать с начальной стадией формирования областей с трехмерной структурой графита, что вместе с сужением пика 2D от 220 до 100 cm^{-1} (рис. 6.10 б) свидетельствуют о повышении степени структурного совершенства в образовавшихся углеродных кластерах.

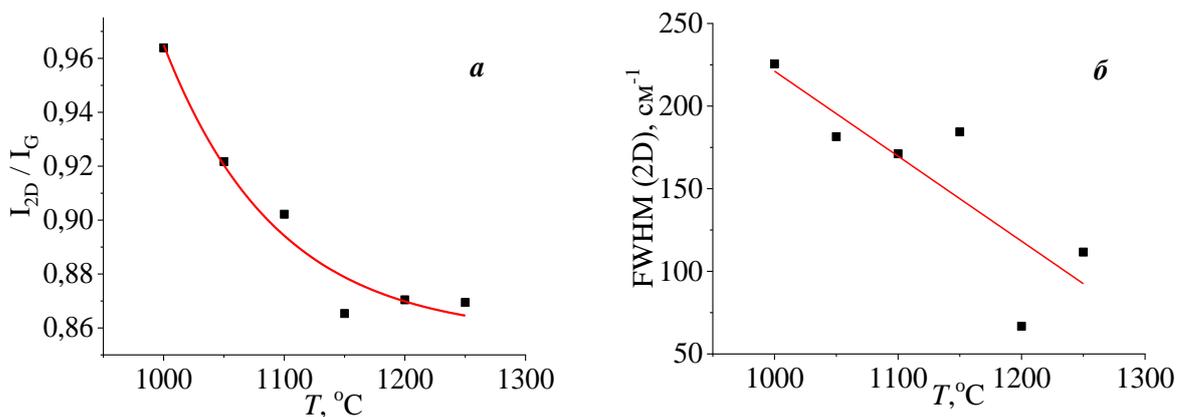


Рисунок 6.10. Зависимость относительной интенсивности I_{2D}/I_G (а) и FWHM пика 2D (б) от температуры отжига.

Таким образом, наблюдавшиеся температурные изменения КРС спектров углерода, выделившегося при карбонизации SiO, такие как снижение ширины полос D и 2D, уменьшение отношений I_D/I_G и I_{2D}/I_G свидетельствуют о возрастающей степени графитизации исследуемого материала [125, 128].

Следует отметить, что в спектрах КРС образцов, отожженных при температурах 1000 – 1150 °С, наблюдались очень слабые особенности в области частот 440–505 cm^{-1} . Эти особенности могут быть приписаны колебаниям SiO [129]. Однако из-за малой эффективности рассеяния (по сравнению с эффективностью КРС в SiC и углеродном материале) регистрация этих особенностей была затруднительна.

6.2 Электрохимические характеристики композитных SiO/C электродов

6.2.1 Влияние температуры отжига

Масса исследуемых электродов составляла ~ 11.5 мг, толщина – 450 мкм. Плотность тока заряда/разряда составляла 6.2 мА/г. На рис. 6.11 показана температурная зависимость зарядной/разрядной емкости и кулоновской эффективности исследуемых образцов.

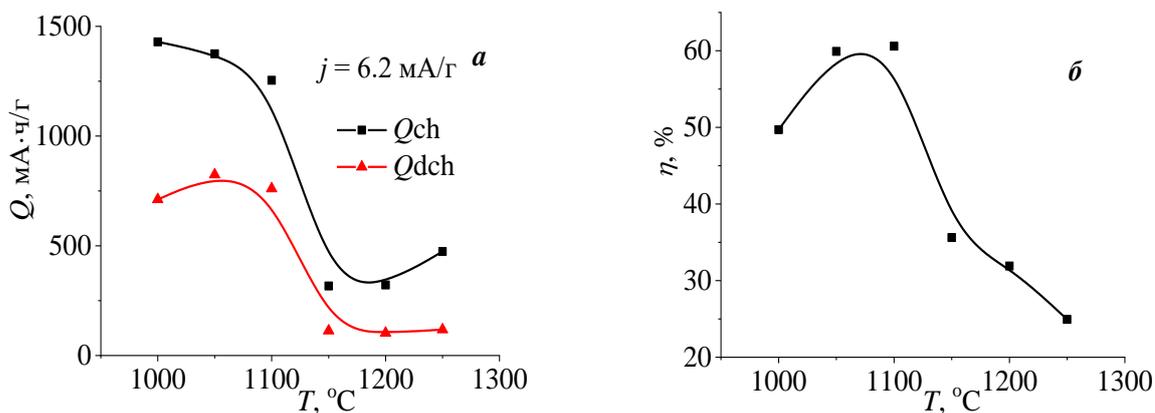


Рисунок 6.11. Зависимость емкости заряда и разряда (а) и кулоновской эффективности (б) от температуры отжига для первого цикла для образцов состава 40 вес. % SiO + 60 вес. % CF_{0.8}

Графики на рисунке 6.11 показывают, что емкость и кулоновская эффективность первого цикла резко падают для образцов, отожженных при $T > 1100$ °C. Такая тенденция сохраняется на протяжении всего циклирования. Можно предположить, что это обусловлено образованием карбида кремния в форме, непригодной для интеркаляции лития, как это наблюдалось в работе [130]. Для проверки этого предположения была использована двухстадийная обработка SiO, включающая предварительный отжиг при высокой температуре $T = 1200$ °C, с целью ее диспропорционирования, и последующую карбонизацию при $T = 800$ °C в смеси с фторуглеродом. При этом с ростом температуры предварительного отжига SiO также отмечалось падение зарядной и разрядной емкостей рис. 6.12., хотя при такой последовательности проведения процесса получения композита карбид кремния образоваться в нем не мог. Таким образом, образование карбида кремния не является причиной снижения емкости высокотемпературных образцов.

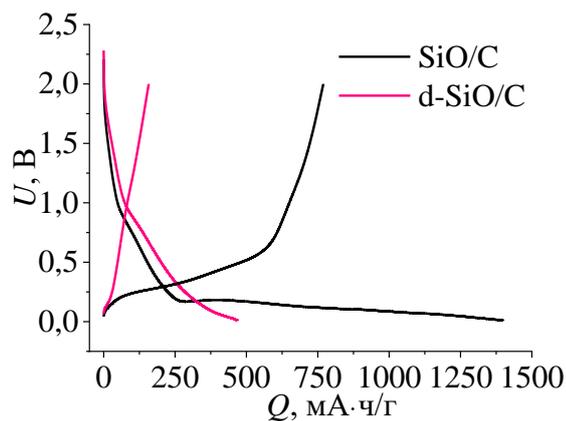


Рисунок 6.12. Зарядно-разрядные кривые образцов, изготовленных по двухстадийной технологии

Проследим за влиянием температуры отжига на форму зарядно-разрядных кривых. На рисунке 6.13 представлены зарядно-разрядные кривые 1 цикла для образцов двух составов, отожженных при различной температуре. Диспропорционирование монооксида кремния приводит к уменьшению зарядной и разрядной емкостей для d-SiO/C 1050 °C по сравнению с SiO/C 800 °C электродами и почти невозможности внедрить литий в образцы, отожженные при $T \geq 1100$ °C.

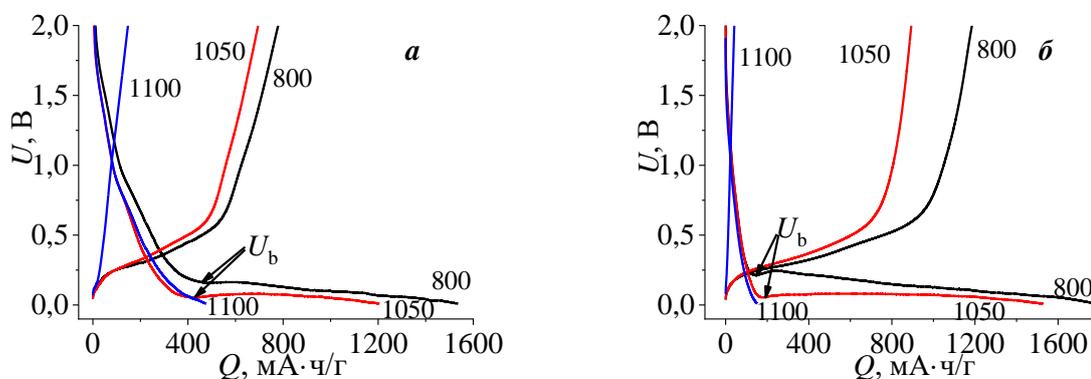


Рисунок 6.13. Зарядно-разрядные кривые 1 цикла для электродов, отожженных при разной температуре: а) с исходным составом 40 вес. % SiO и б) 70 вес. % SiO, $j = 10$ mA/г. Чтобы не перегружать рисунок, показаны кривые только для трех температур отжига: 800, 1050 и 1100 °C. U_b – напряжение перехода зарядной кривой к пологому участку

При этом с увеличением температуры отжига происходит сдвиг пологого участка зарядных кривых в сторону меньших напряжений U , что приводит к уменьшению напряжения U_b , которое мы принимаем за начало этого участка. В результате при первом литировании напряжение на высокотемпературных образцах ($T \geq 1100$ °C) достигает установленного ограничения в 10 мВ раньше, чем выходит на плато, при котором электрод набирает большую часть емкости, и его невозможно зарядить рис. 6.13. Аналогичное поведение

электродов из d-SiO, подвергшейся диспропорционированию при $T \geq 1100^\circ\text{C}$, наблюдали авторы [37]. В наших экспериментах уменьшение плотности тока в два раза до 5 мА/г приводило к тому, что такие высокотемпературные образцы все же удавалось зарядить. На рис. 6.14 показаны зарядные и разрядные кривые для 1100-градусных образцов, для 1 цикла плотность тока циклирования составляла 10 мА/г, 2-го – 5 мА/г (формировка), и 3-го цикла вновь – 10 мА/г. Таким образом, высокотемпературные образцы d-SiO/C после предварительной формировки низким значением j , далее способны работать при более высоких плотностях тока.

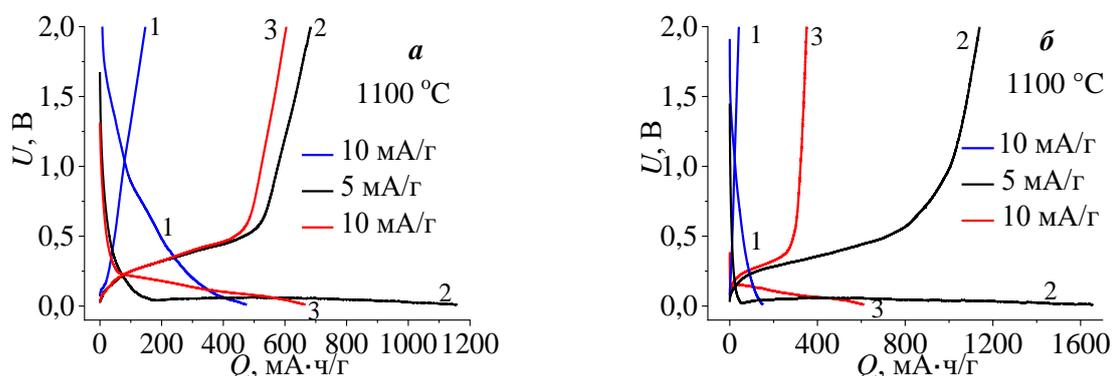


Рисунок 6.14. Зарядно-разрядные кривые для образцов, отожженных при $T = 1100^\circ\text{C}$, для плотностей тока: 10 мА/г (1 цикл), 5 мА/г (2 цикл) и 10 мА/г (3 цикл): а) образец с исходным составом 40 вес. % SiO, б) 70 вес. % SiO

Заметим, что форма зарядной кривой с наклонным пологим участком, характерная для цикла 3, сохраняется и на последующих циклах. В d-SiO/C электродах, отжигавшихся при $T < 1100^\circ\text{C}$, и не требовавших предварительной формировки, этот наклон появлялся уже на 2 цикле (рис. 6.15) и сохранялся на последующих. Кулоновская эффективность после первого цикла постепенно возрастает и на 5 цикле составляет 93 и 95.3 %, соответственно, для SiO/C и d-SiO/C композитов.

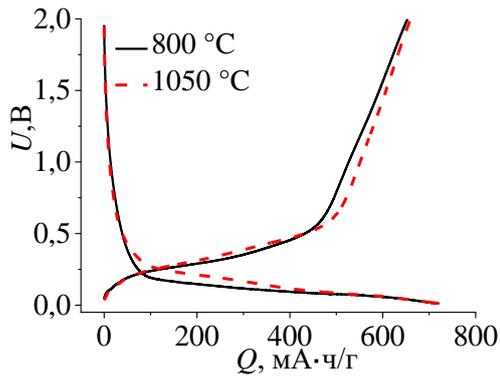


Рисунок 6.15. Зарядно-разрядные кривые 2 цикла для образцов с исходным составом 40 вес. % SiO₂, отожженных при двух разных температурах, $j = 10$ мА/г.

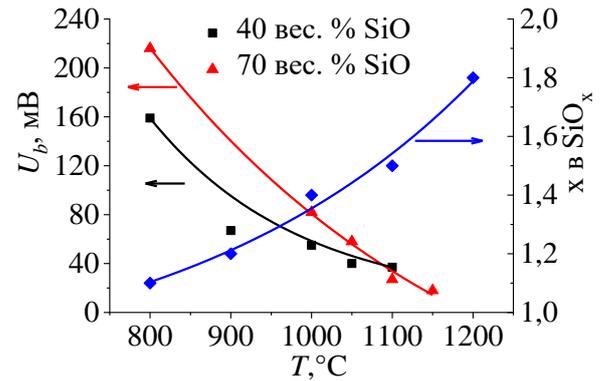


Рисунок 6.16. Зависимость напряжения U_b от температуры отжига при первом литировании. Правая ось показывает как изменяется с температурой состав матрицы SiO_x

Проанализируем зарядно-разрядные кривые на рис. 6.13. На рис. 6.16 представлена зависимость напряжения U_b от температуры отжига. Его смещение сопоставляется с изменением состава матрицы SiO_x происходящей за счет выделения Si преципитатов. Из графиков $U_b = f(T)$ и $x = f(T)$ видно, что по мере роста температуры отжига U_b смещается в сторону меньших значений, а x при этом возрастает. В большинстве работ такого рода смещение зарядно-разрядных кривых объясняется высоким перенапряжением реакции внедрения лития в SiO электроды. Причиной этого перенапряжения авторы [36,37] считают низкую электронную проводимость SiO₂, образовавшегося при диспропорционировании SiO, а авторы [38] – появление Si.

Для того чтобы установить, что является истинной причиной сдвига зарядно-разрядных кривых, который в свою очередь приводит к тому, что образцы не заряжаются, часть образцов подверглась обработке в HF. Травление исходного SiO и d-SiO ($T = 1200$ °C) осуществлялось в 24 вес. % растворе плавиковой кислоты в течение 15 мин при комнатной температуре. Затем раствор испаряли в течение 10 мин при $T \approx 70$ °C. После травления были получены порошки SiO-HF и d-SiO-HF, которые далее карбонизировались. В таб. 6.2 представлены данные РСМА для порошков, исследованных до карбонизации. Данные таблицы показывают, что исходный порошок представляет собой нестехиометрический монооксид кремния, обедненный кислородом SiO_{0.84}. Обработка в HF и отжиг исходного монооксида кремния не приводит к изменению содержания кислорода в нем, в то время как при отжиге с последующей обработкой в HF содержание кислорода уменьшается в ~ 2 раза. Кроме того, после обработки в плавиковой кислоте в составе порошков появляется фтор из-за оставшихся после травления продуктов реакции.

В гл.5 было показано, что в результате отжига при $T = 1200$ °С происходит полное диспропорционирование SiO, при котором в соответствии с формулами 5.4 и 5.5 $f=1$. При этом оксидная матрица обогащается кислородом, которого становится в 2 раза больше, чем в исходном оксиде SiO_y $x = 2y$. То есть для матрицы образца d-SiO $x = 1.74$. Это значение довольно хорошо согласуется со значением полученным в гл.5.

Таблица 6.2. Элементный состав образцов

Образец	Si, ат.%	O, ат.%	F, ат.%	$y = [O]/[Si]$ (эффективный состав SiO _y)	x в матрице SiO _x
SiO	54.22	45.78	0	0.84	0.84
SiO-HF	55.67	41.36	2.97	0.74	0.74
d-SiO	53.40	46.60	0	0.87	1.74
d-SiO-HF	72.69	25.54	1.77	0.35	0.7

Известно, что в ряду Si→SiO→SiO₂ скорость травления в HF возрастает на несколько порядков. Таким образом, в первую очередь растворяются оксиды, наиболее обогащенные кислородом, а именно таковые образуются в результате диспропорционирования SiO при высокой температуре. Обращает на себя внимание, что значения x , характеризующие состав матрицы в образцах SiO-HF и d-SiO-HF близки между собой: 0.74 и 0.70, соответственно. Принимая во внимание тот факт, 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 [133].

На рис. 6.17 и 6.18 представлены зарядно-разрядные кривые и зависимость разрядной емкости от номера цикла до и после обработки в HF.

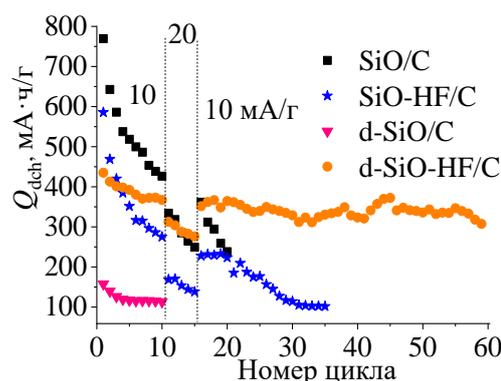
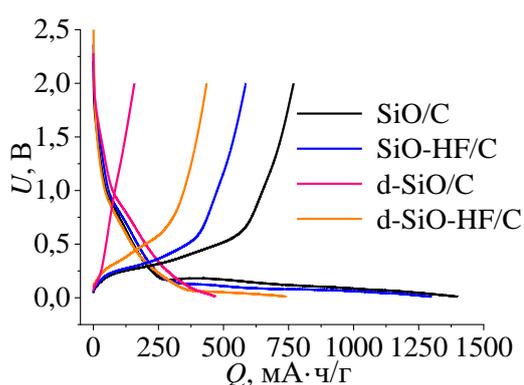


Рисунок 6.17. Зарядно-разрядные кривые до и после обработки в HF образцов состава 40 вес. % SiO + 60 вес. % CF_{0.8}

Рисунок 6.18. Зависимость разрядной емкости от номера цикла

Графики показывают, что обработка в HF высокотемпературных образцов приводит к повышению напряжения литирования и соответствующему возрастанию

зарядной/разрядной емкостей и циклической стабильности электродов. К 10 циклу емкость d-SiO-HF/C выходит на постоянное значение 84.4% от первоначальной емкости, тогда как для образцов SiO/C и SiO-HF/C емкость к циклу 10 (Q_{10}/Q_1) уменьшается в 2 раза. Таким образом, можно заключить, что основной причиной снижения емкости образцов, отожженных при высокой температуре, является образование SiO₂.

С ростом температуры отжига наблюдается возрастание кулоновской эффективности образцов на первом цикле (рис. 6.19). Диспропорционирование приводит к уменьшению весового содержания фазы SiO, участвующего в необратимом внедрении лития, как следствие наблюдается возрастание кулоновской эффективности.

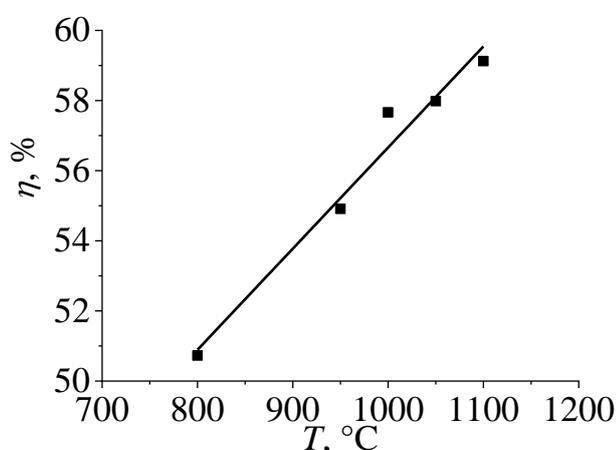
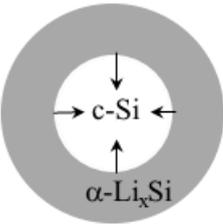


Рисунок 6.19. Зависимость кулоновской эффективности первого цикла от температуры отжига для образцов с исходной концентрацией 40 вес. % SiO. Плотность тока заряда/разряда – 10 мА/г для $T < 1100$ °C, 5 мА/г для $T \geq 1100$ °C

Однако стоит отметить, что электродам на основе монооксида кремния свойственно низкое значение кулоновской эффективности, поскольку при первом внедрении лития происходит образование необратимых фаз Li₂O и силикатов лития с выделением наноразмерного кремния, который способен к обратимому литированию (1.2). При этом при первом заряде силикаты и оксид лития образуются при напряжении 1.0-1.4 В, а соединения Li_xSi при $U = 0.22-0.37$ В. Внедрение лития в углеродную составляющую композита также происходит при низком потенциале < 0.24 В [134, 135], но его вклад в емкость мал по сравнению с Si. По существу, в циклах, следующих за первым, преобладает такой же процесс внедрения и экстракции Li, как и в случае кремниевых электродов. Этот процесс объясняет различие в форме зарядных кривых для 1, 2 и 3 циклов в высокотемпературных d-SiO/C анодах (рис. 6.14). На первом цикле нет выхода на плато и, поскольку, разрядная емкость чрезвычайно мала, то можно сделать вывод о том, что обратимой реакции образования Li_xSi не

происходит. При меньшем токе на втором цикле появляется горизонтальное плато, которое соответствует обратимому литированию кремния. Как отмечалось выше, горизонтальное плато характерно для литирования материала по двухфазному механизму [117, 78]. Согласно данным рентгенофазового анализа в процессе диспропорционирования образуются кристаллические частицы Si, размер которых увеличивается с ростом температуры. Таким образом, первое литирование крупных преципитатов Si в d-SiO/C происходит именно по двухфазному механизму, в то время как при литировании SiO/C с частицами Si малого размера двух фаз не возникает (происходят сквозные литирование и аморфизация), и соответствующий участок зарядной кривой заметно отклоняется от горизонтали (таб. 6.3). Действительно в образцах SiO/C наклон пологого участка зарядной кривой присутствует уже при первом литировании (рис. 6.13), что свидетельствует об изначально аморфном состоянии Si наночастиц, образовавшихся в результате реакции SiO с Li.

Таб. 6.3 Структура литированных частиц кремния в композитах, сформированных при $T = 800$ и 1100 °C, на 1 и последующих циклах

Композит	$T, ^\circ\text{C}$	1 цикл	3 цикл
SiO/C	800		
d-SiO/C	1100		

На 3 и последующих циклах в d-SiO/C композитах этот участок приобретает заметный наклон рис. 6.14, что можно объяснить сквозной аморфизацией кремниевых частиц и исчезновением вышеупомянутой границы.

О скоростной способности анодов, отожженных при разной температуре, можно судить по данным, представленным на рис. 6.20. Как показывают графики для образцов, подвергшихся диспропорционированию, падение Q_{dch} при увеличении плотности тока меньше, чем для образцов, карбонизированных при 800 °C. То есть, повышение температуры отжига приводит к увеличению скоростной способности электродов (кроме 1 цикла). Тем не менее скоростная способность полученных композитов остается довольно

низкой, что не согласуется с литературными данными о более высокой, чем в кремнии, скорости заряда/разряда и перспективности анодов на основе SiO для мощных ячеек [136].

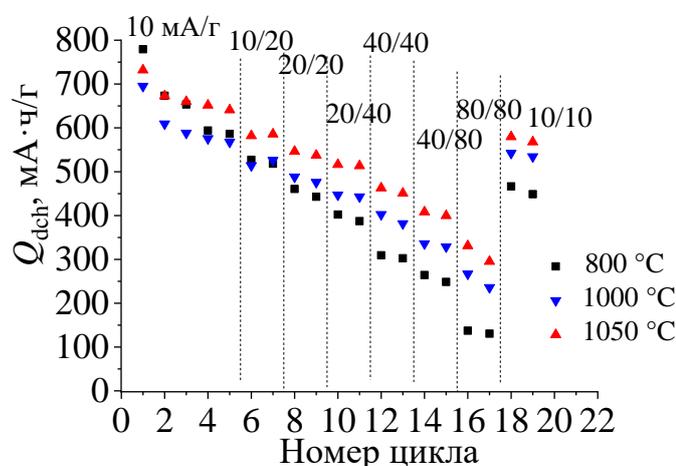


Рисунок 6.20. Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разных плотностях тока для электродов, изготовленных из исходной смеси с 40 вес. % SiO и термообработанных при разной температуре

Для изучения влияния температуры отжига на кинетику электрохимического литирования композитных электродов были проведены измерения импеданса электродов.

Измерения проводились на электродах с исходным содержанием 40 вес. % SiO, отожженных при двух температурах 800 и 1100 °C. После окончания процесса внедрения Li, т.е. по достижении ограничивающего напряжения 10 мВ, электрод отключался от стенда и релаксировал в бестоковом режиме в течение нескольких часов. В результате релаксации на нем устанавливалось напряжение $U = 90$ мВ. После этого производились измерения импеданса. Заряд 1100 °C градусного образца на первом цикле осуществлялся плотностью тока 5 мА/г, 800 °C градусного – 10 мА/г, на последующих циклах для обоих образцов $j = 10$ мА/г. Полученные годографы представлены на рис. 6.21. Графики показывают, что диспропорционирование приводит к уменьшению импеданса электродов.

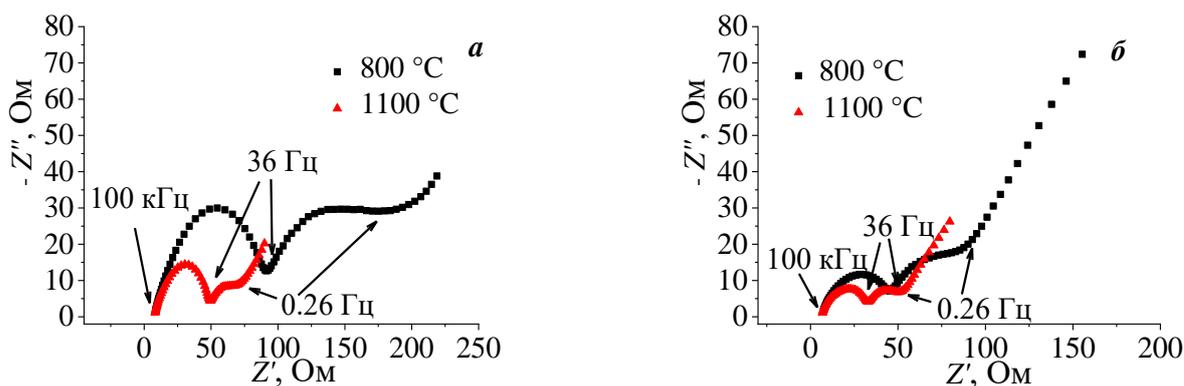


Рисунок 6.21. Годографы импеданса для образцов SiO/C и d-SiO/C в литированном состоянии: а) на 1 цикле и б) на 3 цикле

На основании низкочастотного участка годографа импеданса была произведена оценка коэффициента диффузии атомов лития по методике, представленной в п. 3.2.3. Полученные результаты представлены в табл. 6.4. Удельная площадь исследуемых образцов составляла 252 и 213 м²/г, для температур отжига 800 и 1100 °С, соответственно, плотность образцов ~ 0.85 г/см³.

Таблица 6.4. Параметры, полученные обработкой спектров ЭИС и гальваностатических зарядных кривых для образцов с исходным составом 40 вес. % SiO

Номер цикла	композит	$T, ^\circ\text{C}$	$W, \text{Om} \cdot \text{c}^{-0.5} \cdot \text{cm}^2$	$dU/dQ, \text{Om} \cdot \text{г/с}$	$D, \text{cm}^2/\text{с}$
1	SiO/C	800	$3.2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-15}$
	d-SiO/C	1100	$3 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-17}$
3	SiO/C	800	$1.2 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-16}$
	d-SiO/C	1100	$4.9 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-14}$

Найденные значения коэффициента диффузии D согласуются с данными других авторов для анодных материалов на основе SiO, использовавших тот же метод определения D [18,137]. Эффективный коэффициент диффузии Li в d-SiO/C на 1 цикле меньше, чем в SiO/C, что в процессе заряда приводит к росту концентрации лития в приповерхностной части электрода и, в соответствии с уравнением Нернста (6.12), к снижению напряжения U , последнее объясняет сдвиг зарядных кривых с ростом T (рис. 6.14).

$$E = E_0 - (RT/nF \ln C) \quad (6.12)$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль; n – количество электронов; C — концентрация лития в сплаве на поверхности электрода, моль/л.

Как следует из данных таб. 6.4, на 3 цикле D для электродов d-SiO/C сильно возрастает, и сохраняет такое же значение на последующих циклах, в то время как для образцов SiO/C коэффициент диффузии практически не изменяет свое значение. Полученный результат можно объяснить различием механизмов первого литирования SiO/C и d-SiO/C электродов. В случае двухфазного механизма первого литирования в 1100 °C градусном образце малый D по существу является некой эффективной величиной, определяемой скоростью реакции на границе аморфный-кристаллический Si, которая, в свою очередь, зависит от зарядного тока. Неудивительно, что в d-SiO/C на последующих циклах при изменении механизма литирования D возрастает на 3 порядка. При этом не вполне понятно, почему для SiO/C образца на 3 цикле сохраняется низкое значение D . Из вышесказанного можно сделать вывод, что условия диффузии в кремниевых частицах, содержащихся в d-SiO/C и SiO/C различны. В случае d-SiO/C концентрация лития в Si частицах должна быть выше, поскольку SiO₂, содержащийся в композите, инертен, и при той же удельной емкости на активную часть анодной массы приходится больше лития. А более высокий уровень литирования обычно способствует более высокой мобильности Li.

6.2.2 Влияние состава SiO/C на электрохимические характеристики анодов

На рис. 6.22 приводятся зарядно-разрядные кривые 1 цикла для композитных анодов разного состава, отожженных при температурах, соответствующих карбонизации при 800 °C (образование SiO/C) и карбонизации в сочетании с диспропорционированием при 1050 °C (образование d-SiO/C).

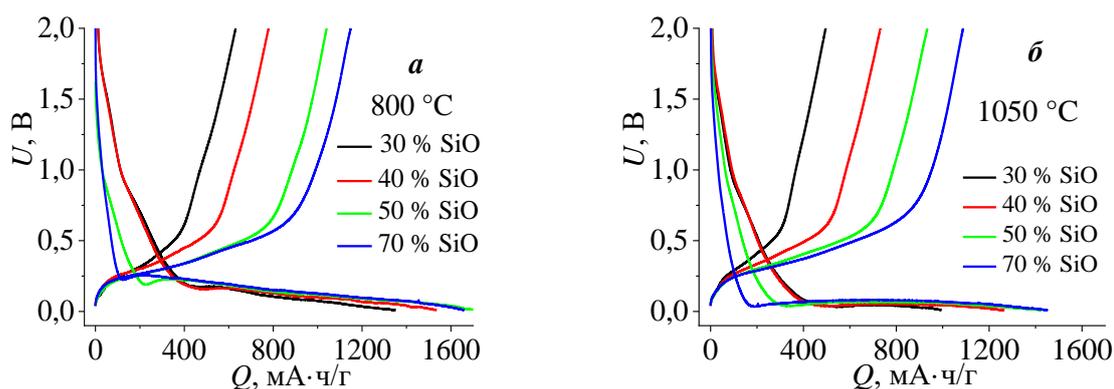


Рисунок 6.22. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые 1 цикла для анодов SiO/C (а) и d-SiO/C (б), полученных из исходных смесей с разным весовым содержанием SiO. Плотность тока 10 мА/г.

Графики показывают, что по мере увеличения количества SiO в исходной смеси для обеих температур отжига происходит увеличение зарядной и разрядной емкости. В образцах с

высоким содержанием углерода начальный участок становится более пологим, и на нем при $U \approx 0.9$ В просматривается ступенька, связанная с восстановлением электролита на углеродных материалах [138].

На рис. 6.23 приведена зависимость зарядной и разрядной емкостей первого цикла для SiO/C анодов в зависимости от исходного содержания SiO. Для сравнения с экспериментальными значениями зарядной емкости показана зависимость, рассчитанная по формуле:

$$Q_{ch}(\text{calc}) = 2680 s + 375(1 - s) \quad (6.13)$$

где $Q = 2680$ мАч/г теоретическая емкость SiO в предположении, что Li реагирует со всем содержащимся в ней кремнием, 375 мА·ч/г емкость углерода, s – доля SiO в готовом композите.

Доля SiO в готовом композите была рассчитана по уравнению 6.2.

Экспериментальная разрядная емкость сравнивается с обратимой емкостью композита, рассчитанной как:

$$Q_{dch}(\text{calc}) = 1700 s + 375(1 - s) \quad (6.14)$$

где 1700 мА·ч/г обратимая емкость SiO, полученная исходя из реакций, происходящих при первом литировании [117]:



В обоих случаях при расчете предполагалось, что литий с кремнием образует сплав состава $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$. Расчетные и экспериментальные зависимости обнаруживают сходную тенденцию возрастания емкости по мере увеличения процентного содержания монооксида кремния в исходной смеси.

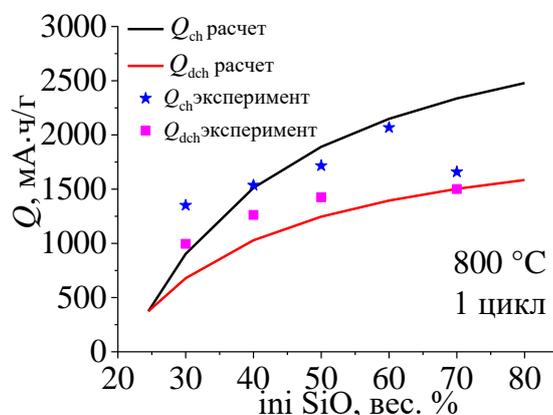


Рисунок 6.23. Зарядная и разрядная емкости 1 цикла в зависимости от содержания SiO в исходной смеси: точки – экспериментальные значения, линии – расчетные величины.

Кулоновская эффективность 1 цикла возрастает по мере увеличения количества SiO (рис. 6.24), при этом для 1050-градусных образцов во всем концентрационном диапазоне СЕ несколько выше. Это обусловлено снижением необратимых потерь за счет превращения при диспропорционировании части SiO в неактивный SiO_2 [38].

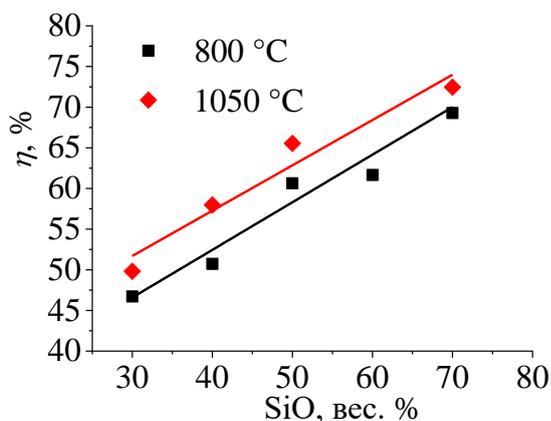


Рисунок 6.24. Кулоновская эффективность первого цикла для SiO/C и d-SiO/C анодов в зависимости от исходного состава

Низкое значение кулоновской эффективности в образцах с большим содержанием углерода (малым количеством SiO) связано с увеличением площади поверхности материала (таб. 6.5) и как следствие увеличением количества электричества, затрачиваемого на образование SEI.

Таблица 6.5 Значения удельной площади поверхности в зависимости от состава и температуры отжига

T отжига, °C	S , м ² /г 40 вес. % SiO	S , м ² /г 70 вес. % SiO	S , м ² /г 100 вес. % SiO
-			0.36
800	252	62.8	
1050	222	54.9	

На образцах SiO/C и d-SiO/C с разной исходной концентрацией монооксида кремния были проведены измерения способности работать при повышенных плотностях токов. Для этого сначала на протяжении 5 циклов электроды циклировались при плотности тока $j = 10$ мА/г, после чего плотность тока заряда и (или) разряда увеличивали (соответственно, числитель и знаменатель в дробях на рис. 6.25). Как показывают графики на рисунке 6.25, при увеличении тока наиболее резкое снижение емкости наблюдается для образцов с высоким содержанием SiO . Возвращение на 18-ом цикле в режим $j = 10$ мА/г приводит к возрастанию емкости, причем для образцов 30, 40 и 50 вес. % SiO разрядная емкость возвращается практически к первоначальному значению. Немного стабильнее ведут себя композиты d-

SiO/C, хотя абсолютное значение емкости для них ниже. По-видимому, это связано с стабилизирующим действием неактивного по отношению к литию SiO₂ [139]. Лучше всего ведут себя образцы с начальным содержанием 30-50 вес. % SiO в обоих случаях, как для SiO/C, так и для d-SiO/C.

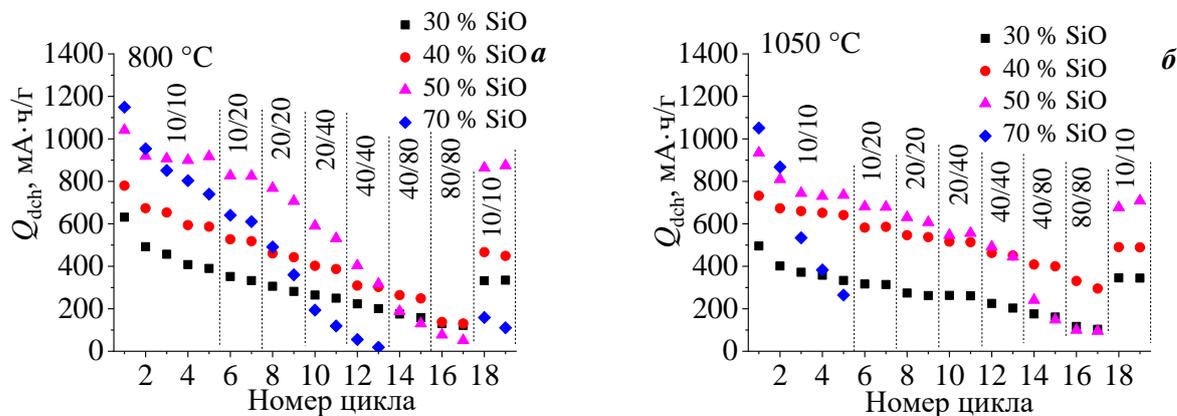


Рисунок 6.25. Разрядная емкость SiO/C (а) и d-SiO/C (б) анодов в зависимости от номера цикла при разных токах заряда (указан в числителе) и разряда (в знаменателе) j в mA/г

6.2.3 Анализ необратимых потерь первого цикла

На основании зависимости электрохимических характеристик материала от состава была проведена оценка вклада различных составляющих в величину необратимой емкости. Для этого из данных гальваностатических измерений была рассчитана суммарная необратимая емкость первого цикла, затрачиваемая на образование SEI и формирование силикатов и оксида лития:

$$Q_{irr} = Q_{ch} - Q_{dch}. \quad (6.17)$$

где Q_{ch} – зарядная емкость, mA·ч/г; Q_{dch} – разрядная емкость, mA·ч/г

Разделив Q_{irr} на процентное содержание SiO в конечном продукте s , получаем удельные необратимые потери Q_s на единицу массы SiO. На рис. 6.26 полученные зависимости представлены в полулогарифмическом масштабе.

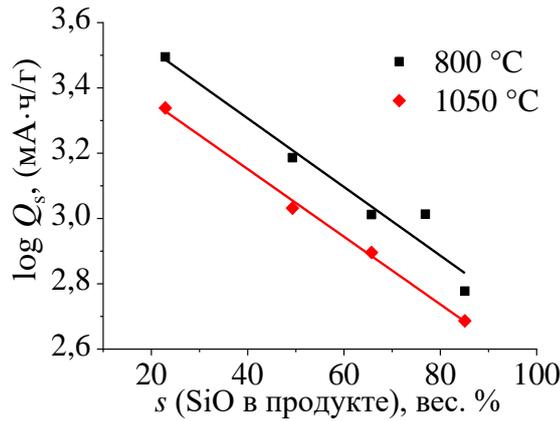


Рисунок 6.26. Зависимость удельной необратимой емкости Q_s от расчетного содержания SiO в композите

Экстраполяцией графиков, представленных на рис. 6.26, к $s = 100\%$ находим емкость Q_{s100} , которая характеризует удельные потери на единицу массы SiO в материале без углерода (собственно внутренние потери, возникающие в результате реакции конверсии с образованием необратимых соединений лития). Для образцов, отожженных при 800 °C, внутренние удельные потери составляют $Q_{s100} = 474$ мА·ч/г, а для отожженных при 1050 °C они меньше $Q_{s100} = 339$ мА·ч/г. Полагая, что эти величины отражают только внутренние потери, так как потерями на SEI для чистого SiO из-за ее чрезвычайно малой площади поверхности можно пренебречь, находим полные внутренние потери для образцов с разным содержанием монооксида кремния путем умножения Q_{s100} на количество SiO в конечном продукте реакции карбонизации:

$$Q_{\text{int}} = s \cdot Q_{s100} \quad (6.18)$$

Соответственно, потери за счет SEI это разность между общими и внутренними потерями

$$Q_{\text{SEI}} = Q_{\text{irr}} - Q_{\text{int}} \quad (6.19)$$

Полученные данные о необратимых потерях первого цикла сведены в таб. 6.6. Данные представленные в таб. 6.6 показывают, что с увеличением концентрации SiO наблюдается возрастание собственных внутренних потерь, обусловленных образованием Li_2O и силикатов лития, и наблюдается уменьшение потерь, связанных с образованием SEI. Данные зависимости представлены также на рис. 6.27.

Таблица 6.6. Необратимые потери первого цикла в зависимости от содержания SiO для композитов, отожженных при двух разных температурах

вес. % SiO		800 °C				1050 °C			
s_i В исход. смеси	s В продукте	Q_{irr} , МА·ч/Г	Q_s , МА·ч/Г	Q_{int} , МА·ч/Г	Q_{SEI} , МА·ч/Г	Q_{irr} , МА·ч/Г	Q_s , МА·ч/Г	Q_{int} , МА·ч/Г	Q_{SEI} , МА·ч/Г
30	22.9	719	3125	109	607	499	2180	78	422
40	49.3	757	1535	234	523	530	1076	167	363
50	65.7	675	1028	312	364	518	787	223	294
60	76.9	793	1031	365	428	-	-	260	-
70	85.1	510	599	404	106	413	486	288	125
100	100	474	474	474	-	339	339	339	-

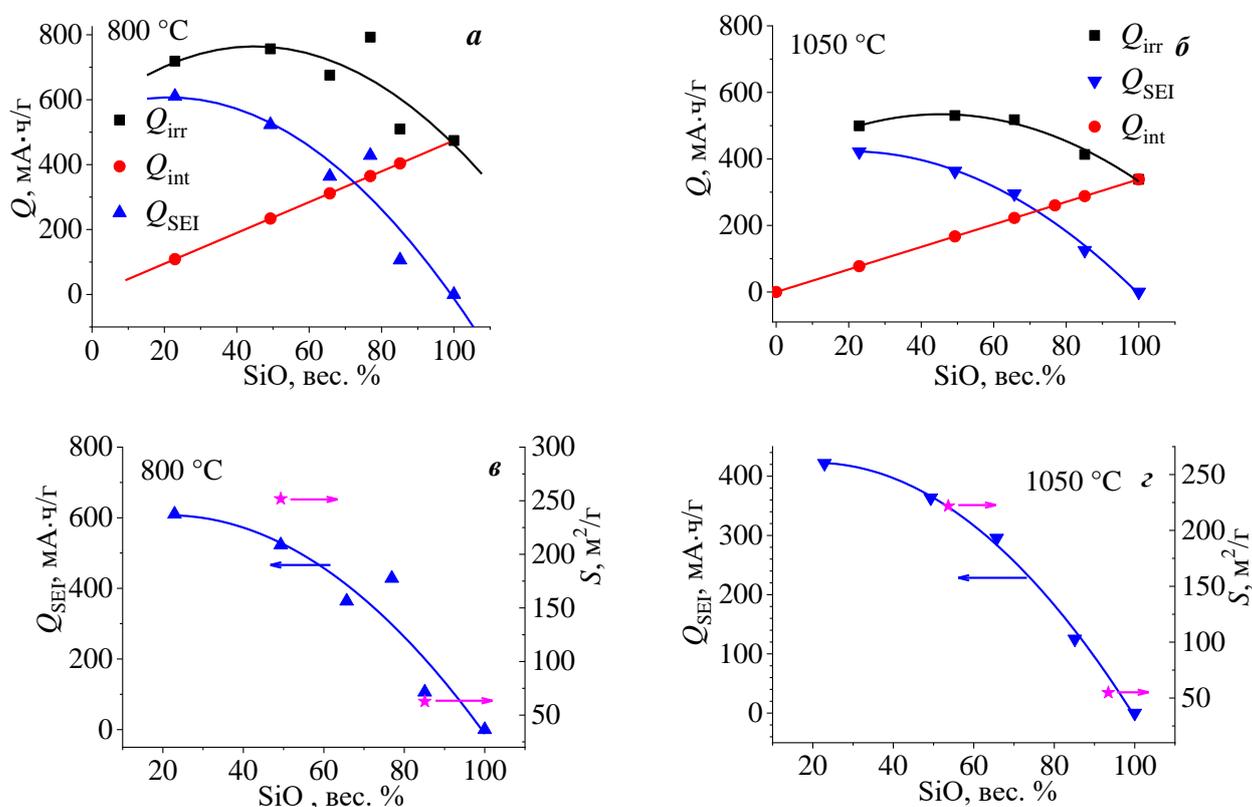


Рисунок 6.27. Зависимость необратимых потерь первого цикла от состава готового композита: Q_{irr} – суммарные потери, Q_{int} – собственные потери, Q_{SEI} – потери, обусловленные образованием SEI: *a* и *б* – для образцов, отожженных, соответственно, при 800 и 1050 °C; *в* и *г* – сравнение потерь на SEI с удельной площадью поверхности для материала двух составов (представлены звездочками и правой осью)

Температура отжига также оказывает влияние на необратимые потери на первом цикле. Внутренние потери с ростом температуры уменьшаются, что вызвано диспропорционированием SiO. При заряде электрода в необратимую реакцию с литием

вступает только монооксид кремния, диоксид кремния инертен, а реакция с нанокремнием обратима [139]. Кроме того, повышение температуры отжига приводит к уменьшению потерь на SEI, которые сильнее проявляются для составов с меньшим количеством SiO рис. 6.28. Разницу потерь на SEI между SiO/C и d-SiO/C нельзя объяснить только снижением площади поверхности. Например, для образцов с 40 вес. % SiO в исходном порошке ($s = 49.3$ вес. % SiO в продукте реакции) потери на SEI при повышении температуры отжига снизилась на 30 %, а площадь поверхности уменьшилась всего лишь \sim на 12 %. Следовательно, снижение количества электричества, затрачиваемого на SEI, может быть связано с изменением структуры углеродного покрытия. При анализе спектров комбинационного рассеяния света в SiO/C материале было обнаружено небольшое возрастание с температурой степени графитизации углеродной оболочки, которая, вероятно, могла повлиять на процесс образования SEI.

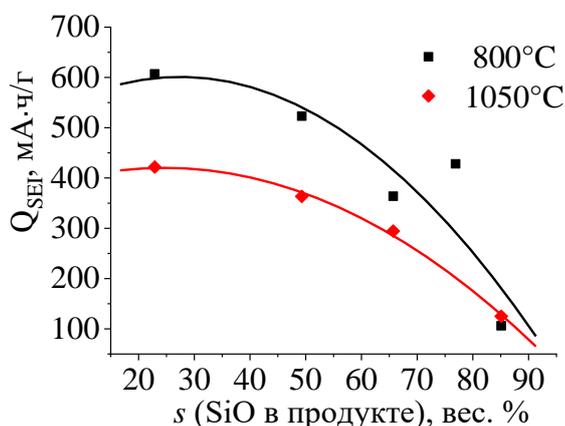


Рисунок 6.28. Зависимость необратимой части емкости, обусловленной SEI, от содержания SiO в композите

Выводы по главе 6

1. При отжиге смеси SiO и $CF_{0.8}$ при $T \geq 1100^\circ C$ в продуктах реакции образуется заметное количество карбида кремния, частично, в виде нановискеров, размеры которых существенно изменяются с температурой отжига;
2. Из экспериментальных данных об изменении массы образцов до и после отжига сделаны оценки количества SiC, а также C и SiO в образовавшемся композите в зависимости от температуры термообработки. Согласно полученным данным для исходного состава 40 вес. % SiO + 60 вес. % $CF_{0.8}$, количество SiC, образующееся при отжиге $1250^\circ C$ в течение 1 часа, достигает 64 вес. %;

3. Спектры КРС показали, что в образцах, отожженных при $T \leq 1150$ °С, происходит образование 3С-SiC. Проявленный в указанных спектрах пик с максимумом ~ 854 см⁻¹, подтверждает образование SiC в форме вискеров. Из анализа КРС спектров композитов следует, что образующийся углерод состоит из нанокристаллического графита с латеральным размером кластеров ~ 2 нм и аморфного углерода. По мере увеличения температуры отжига наблюдается небольшое повышение степени графитизации углерода;
4. Установлено, что снижение емкости образцов при высокотемпературной карбонизации SiO ($T \geq 1100$ °С) обусловлено образованием в процессе отжига SiO₂, а не карбида кремния;
5. Карбонизация SiO при $T=1000-1100$ °С, когда происходит частичное диспропорционирование монооксида кремния, приводит к повышению эффективности первого цикла, увеличению разрядной емкости на последующих циклах и способности работать при больших токах по сравнению с SiO/C композитами, изготовленными из материала отожженного при $T = 800$ °С;
6. Показано, что размер Si частиц и содержание кислорода в оксидной матрице SiO_x определяют потенциал, при котором происходит внедрение Li, коэффициент диффузии атомов лития в объеме материала и необратимые потери на первом цикле;
7. Обнаружено, что формировка высокотемпературных d-SiO/C анодов на 1-ом цикле малым зарядным током приводит к увеличению Q_{ch} до значений, характерных для образцов, отожженных при более низких температурах. Большое изменение кинетических параметров анодов d-SiO/C после завершения формировки объясняется аморфизацией кремниевых кристаллитов и возрастанием коэффициента диффузии лития D ;
8. Из исследования электрохимических характеристик анодов в зависимости от состава следует, что наилучшие результаты показывают композиты SiO/C с исходным содержанием SiO 30-50 вес. %;
9. Необратимые потери 1 цикла исследованных образцов складываются из собственных потерь, обусловленных реакцией конверсии SiO при взаимодействии с Li, и потерями на образование SEI. Анализ показал, что первые возрастают по мере увеличения концентрации SiO, вторые, наоборот, падают за счет уменьшения доли углерода, обладающего высокой площадью поверхности.
10. Изучение элементного состава модифицированного (диспропорционирование + обработка в HF) SiO и электрохимических характеристик изготовленных из него композитных анодов показало, что определяющую роль в изменении их поведения играет содержание кислорода в оксидной матрице. Обоеднение d-SiO кислородом в результате

обработки в HF оказывает благоприятное воздействие, приводя к более высокой стабильности электродов при циклировании, возрастанию их емкости, кулоновской эффективности и способности работать при повышенных плотностях тока.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Изучен процесс спекания нанопорошка кремния, разработана методика формирования электродов в виде таблеток и исследованы их электрохимические характеристики. Определены оптимальные условия получения и физико-химические характеристики материала, демонстрирующего наилучшие электрохимические характеристики;

2. Изучены процессы карбонизации Si с помощью пиролиза сахарозы и фторуглерода. Продемонстрировано, что для того, чтобы улучшить электрохимические характеристики Si электродов с помощью процесса карбонизации необходимо, чтобы образующийся углерод равномерно распределялся в объеме материала, образовывал покрытие вокруг Si частиц и формировал непрерывную токопроводящую сеть. Показано, что такой материал может быть сформирован в результате реакции кремния с фторуглеродом;

3. Исследовано влияние Ni катализатора в виде $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на структуру углеродного покрытия Si/C композитов. Впервые обнаружено, что образующиеся в процессе отжига смеси Si-C-Ni(NO_3)₂ при $T \geq 700$ °C силициды никеля (Ni_2Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si) являются катализаторами и одновременно промежуточными продуктами реакции образования карбида кремния β -SiC, снижая температуру его образования с 1100 до 800 °C. Образующийся β -SiC приводит к уменьшению емкости электродов. Показано, что силициды никеля оказывают каталитическое воздействие на процессы ассоциации атомов углерода, приводя к повышению степени его графитизации;

4. Изучен процесс диспропорционирования монооксида кремния. Прослежена динамика изменения количества, концентрации и размера фазовых выделений кремния при увеличении температуры изохронного отжига от 800 °C до 1200 °C. Обнаружено, что при монотонном увеличении общей массы выделившегося кремния число центров его кристаллизации в единице объема немонотонно зависит от температуры. Определены энергия активации диффузии атомов кремния в SiO_x матрице $E_{a1} = 1.64$ эВ и энергия активации их переноса из образовавшихся преципитатов в ростовую среду SiO_x $E_{a2} = 2.38$ эВ. Впервые выявлена анизотропная деформация кристаллитов кремния, выделяющихся в процессе диспропорционирования SiO;

5. Изучен процесс карбонизации монооксида кремния с помощью фторуглерода. Показано, что в ходе карбонизации при $T \geq 1100$ °С в твердофазном продукте образуется карбид кремния, в том числе в форме нановискеров кубической модификации. Исследованы электрохимические характеристики анодов: изучено влияние температуры карбонизации и состава электродов на их э/х характеристики. Установлено, что определяющую роль для электрохимических характеристик SiO/C анодов играет содержание кислорода в оксидной матрице. Обоеднение ее кислородом приводит к более высокой стабильности электродов при циклировании, возрастанию их емкости, кулоновской эффективности и быстродействия.

Список литературы

1. Obrovac, M. N. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction / M. N. Obrovac., L. Christensen // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V.7, № 5. – P.A93- A96;
2. Limthongkul, P. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium– metal anodes / P. Limthongkul, Y.-I. Jang, N.J. Dudney, Y.-M. Chiang // *Journal of Power Sources.* – 2003. – V. 119 –121. – P. 604-609;
3. Gu, M. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges / M. Gu, Y. He, J. Zheng, C.Wang // *Nano Energy.* – 2015. – V. 17. – P. 366-383;
4. Jiao, M. Liang. High-capacity SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) as promising anode materials for next-generation lithium-ion batteries / M. Jiao, Y. Wang, C. Ye, C. Wang, W. Zhang, C. Liang. // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – V. – 842. – P.155774;
5. Obrovac, M. N. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder/ M. N., Obrovac, L. J. Krause // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2007. – V. 154, №2. – P.A103-A.108;
6. Liu, X. H. In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon / X. H. Liu, J. W. Wang, S. Huang, F. Fan, X. Huang, Y. Liu, S. Krylyuk, J. Yoo, S. A. Dayeh, A. V. Davydov, S. X. Mao, S. T. Picraux, S. Zhang, J. Li, T. Zhu, J. Y. Huang. // *Nature Nanotechnology.* – 2012. – V.7. – P. 749-756;
7. Jerliu, B. Volume Expansion during Lithiation of Amorphous Silicon Thin Film Electrodes Studied by In-Operando Neutron Reflectometry/ B. Jerliu, E. Huger, L. Dorrer, B.-K. Seidlhofer, R. Steitz, V. Oberst, U. Geckle, M. Bruns, H. Schmidt. // *J. Phys. Chem.* – 2014. – V. 118, №18. – P. 9395-9399;
8. Schmidt, H. Volume expansion of amorphous silicon electrodes during potentiostatic lithiation of Li-ion batteries / H. Schmidt, B. Jerliu, E. Huger, J. Stahn. // *Electrochemistry Communications.* – 2020. – V.115. – P.106738;
9. Liu, Z. Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries / Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai. // *Chem. Soc. Rev.* – 2019. – V.48. – P. 285-309;
10. Balbuena, P.B. Lithium-ion batteries. Solid–Electrolyte Interphase / P.B. Balbuena, Y Wang. – World Scientific Publishing Company, 2004. – 424 с.;

11. Choi, N.-S. Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode / Choi, N.-S.; Yew, K.H.; Lee, K.Y.; Sung, M.; Kim, H.; Kim, S.-S. // *J. Power Sources* – 2006. – V. 161. – P.1254-1259;
12. Li, Q. Identification of the Solid Electrolyte Interface on the Si/C Composite Anode with FEC as the Additive / Q. Li, X. Liu, X. Han, Y. Xiang, G. Zhong, J. Wang, B. Zheng, J. Zhou, Y. Yang // *Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V.11. – P. 14066-14075;
13. Chan, C.K. Surface chemistry and morphology of the solid electrolyte interphase on silicon nanowire lithium-ion battery anodes / C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, Y. Cui // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 189. – P. 1132-1140;
14. Liu, X.-R. Single Nanowire Electrode Electrochemistry of Silicon Anode by in situ AFM: Solid Electrolyte Interphase Growth and Mechanical Properties / X.-R. Liu, X. Deng, R.-R. Liu, H.-J. Yan, Y.-G. Guo, D. Wang, L.-J. Wan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6, Iss. 22. – P. 20317-20323;
15. Tokranov, A. In Situ Atomic Force Microscopy Study of Initial Solid Electrolyte Interphase Formation on Silicon Electrodes for Li-Ion Batteries / A. Tokranov, B.W. Sheldon, C. Li, S. Minne, X. Xiao // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – P. 6672-6686;
16. Benning, S. Direct Observation of SEI Formation and Lithiation in Thin-Film Silicon Electrodes via in Situ / S. Benning, C. Chen, Ru.-A. Eichel, P. H. L. Notten, F. Hausen // *Appl. Energy Mater.* – 2019. – V.2, № 9. – P.6761-6767;
17. Kim, T. Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study on Li⁺ uptake/extraction mechanism in SiO electrode / T. Kim, S. Park, S.M. Oh // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V.154. – P. A1112;
18. Ozanam, V. Silicon as anode material for Li-ion batteries / F. Ozanam, M. Rosso // *Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 213. – P.2-11;
19. Иванищев, А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов / А.В. Чуриков, И.А. Иванищев, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова // *Электрохимия*. – 2008. – Т.44, № 5. – с. 553-568;
20. Chan, C.K. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires / C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui // *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // Nature nanotechnology*. – 2008. – V.3. – P.31-35;

21. Yoo, J. K. Scalable fabrication of silicon nanotubes and their application to energy storage / J. K. Yoo, J. Kim, Y.S. Jung, K. Kang // *Advanced Materials*. – 2012. – V. 24. – P.5452-5456;
22. Chen, Q. Self-templating synthesis of silicon nanorods from natural sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes // Q. Chen, R. Zhu, S. Liu, D. Wu, H. Fu // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – V.6. – P.6356-6362;
23. Jung, H. Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries / H.Jung, M.Park, Y.-G. Yoon, G.-B. Kim, S.-K. Joo // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V.115, №2. – P.346 -351;
24. Кулова, Т.Л. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния / Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, О.И. Коньков, Е.И. Тербуков, И.Н. Трапезникова // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – Т.40, №4. – С. 473-475;
25. Кулова Т.Л. Необратимые процессы на электродах литий-ионного аккумулятора: дис.док.хим.наук. – М.,2011. – 399 С.;
26. Евщик Е.Ю. Анодные материалы на основе кремния для литий-ионных аккумуляторов: дис.канд.хим.наук: 02.00.04 / Евщик Елизавета Юрьевна. – Черноголовка, 2016. – 163 С.;
27. Salah, M. Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review / M. Salah, P. Murphy, M. Fabretto // *Journal of Power Sources*. – 2019. – V.414, № 28. – P.48-67;
28. Ли, Г.В. Кремниевые микроструктурированные аноды для литий-ионных аккумуляторов / Г.В. Ли, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев, В.Б. Воронков, А.В. Паофеньева, В.А. Толмачев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // *Электрохимия*. – 2015. – Т.51. – В. 10. – С. 1020-1029;
29. Астрова, Е.В. Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе пористого кремния / Е.В. Астрова, Г.В. Федулова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременюк, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // *Письма ЖТФ*. – 2011. – Т.37, №15. – С.87 – 93;
30. Sun, X. Anodized Macroporous Silicon Anode for Integration of Lithium-Ion Batteries on Chips / X. Sun, H. Huang, K.-L. Chu, Y. Zhuang // *Journal of Electronic Materials*. – 2012. – V.41, №9. – P.2369- 2375;
31. Chen, D. Y. Reversible lithium-ion storage in silver-treated nanoscale hollow porous silicon Particles / D. Y.Chen, X. Mei, G. Ji, M. H. Lu, J. P. Xie, J. M. Lu, J. Y. Lee // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. V.51. – P.2409 – 2413;

32. Azeredo, B. P. Direct Imprinting of Porous Silicon via Metal-Assisted Chemical Etching / B.P. Azeredo, Y.-W.Lin, A. Avagyan, M. Sivaguru, K. Hsu, P. Ferreira // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – V.26, № 17. – P. 2929 – 2939;
33. Yoo, J. Extremely high yield conversion from low-cost sand to high-capacity Si electrodes for Li-ion batteries/ J. K. Yoo, J.Kim, M-J. Choi, Y.U. Park, J. Hong, K. M. Baek // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – V.4. –P. 1400622;
34. Xiea, J. Nanostructured silicon spheres prepared by a controllable magnesiothermic reduction as anode for lithium-ion batteries / J. Xiea, G. Wang, Y. Huo, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao // *ElectrochimicaActa*. – 2014. – V.135. – P.94 – 100.
35. Liu, N. Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes / N. Liu, K. Huo, M.T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui // *Scientific Reports*. – 2013. – V.3. – P.1919;
36. Yasuda, K. Thermodynamic analysis and effect of crystallinity for silicon monoxide negative electrode for lithium ion batteries / K. Yasuda, Y. Kashitani, S. Kizaki, K. Takeshita, T. Fujita, S. Shimosaki // *J. Power Sources*. – 2016. – V.329. – P 462-472;
37. Park, C-M. Characterizations, and electrochemical behaviors of disproportionated SiO and its composite for rechargeable Li-ion batteries / C-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J-H. Kim, G. Jeong, H-J. Sohn // *J. Mater. Chem*. – 2010. – V.20, №23. – P.4854-4860;
38. Tan, T. Modified SiO hierarchical structure materials with improved initial coulombic efficiency for advanced lithium-ion battery anodes / T. Tan, P-K. Lee, D.Y.W. Yu // *J. Electrochem. Soc*. – 2019. – V.166, №3. – P.A5210-A5214;
39. Zhou, H. Disproportionated SiO_x/C composite anode materials for lithium-ion batteries / H. Zhou, J. Liu, L. Guo, J. Zhang, S. Feng, X. Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – V.648. – P.129386;
40. Schubert, U. Silicon chemistry / U. Schubert, T. Weider ed. by P. Jutzi, U. Schubert. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – P. 494;
41. Brady, G.W. A study of amorphous SiO / G.W. Brady. // *J. Phys. Chem*. – 1959. – V.63, №7. – P.1119-1120;
42. Temkin, R.J. An Analysis of the radial distribution functional of SiO_x / R.J. Temkin // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1975. – V.17. – P.215-230;
43. Philipp, H.R. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂ / H.R. Philipp // *J. Phys. Chem*. – 1971. – V.32. – P.1935-1945;

44. Hohl, A. An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO) / A. Hohl, T. Wieder, P.A. van Aken, T.E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, H. Fuess // *J. Non-Cryst.* – 2003. – V.320. – P.255-280;
45. Hirata, A. Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide / A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita, M. Chen // *Nature Comm.* – 2016. – V.7. – P.11591;
46. Mamiya, M. Preparation of fine silicon particles from amorphous silicon monoxide by the disproportionation reaction / M. Mamiya, H. Takeia, M. Kikuchi, C. Uyeda // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V.229, № 1. – P.457-461;
47. Mamiya, M. Crystallization of fine silicon particles from silicon monoxide / M. Mamiya, M. Kikuchi, H. Takei // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V.23. – P.1909-1914;
48. Comedi, D. X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides / D. Comedi, O.H. Zalloum, E.A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M.J. Flynn, P. Mascher // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V.99, №2. – P.023518;
49. Nesbit, L.A. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films / L.A. Nesbit // *Appl. Phys. Lett.* – V.46. – P.38-40;
50. Wang, R. Toward mechanically stable silicon-based anodes using Si/SiO_x@C hierarchical structures with well-controlled internal buffer voids / R. Wang, J. Wang, S. Chen, C.L. Jiang, W. Bao, Y.F. Su, G.Q. Tan, and F. Wu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – V.10, № 48. – P.41422;
51. Ge, J.W. Controllable preparation of disproportionated SiO_x/C sheets with 3D network as high-performance anode materials of lithium ion battery / J.W. Ge, Q.T. Tang, H.L. Shen, F. Zhou, H.B. Zhou, W.Y. Yang, J. Hong, B.B. Xu, and J. Saddique // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – V. 552. – P. 149446;
52. Chu, H. Rice husk derived silicon/carbon and silica/carbon nanocomposites as anodic materials for lithium-ion batteries / H. Chu, Q. Wu, J. Huang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – V.558. – P.495-503;
53. Janga, J. Highly conducting fibrous carbon-coated silicon alloy anode for lithium ion batteries / J. Janga, I. Kang, K-W. Yi, Y.W.Cho // *Applied Surface Science.* – 2018. – V.454. – P.277-283;

54. Zhang, X. A controllable and byproduct-free synthesis method of carbon-coated silicon nanoparticles by induction thermal plasma for lithium ion battery / X. Zhang, Y. Wang, B. Min, E. Kumai, M. Tanaka, T. Watanabe // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – V.32. – P.2828-2838;
55. Nava, G. Silicon-Core–Carbon-Shell Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries: Rational Comparison between Amorphous and Graphitic Carbon Coatings / G. Nava, J. Schwan, M. G. Boebinger, M. T. McDowell, L. Mangolini // *Nano Letters*. – 2019. – V.19, № 10. – P. 7236-7245;
56. Liu, W. Rapid coating of asphalt to prepare carbon-encapsulated composites of nano-silicon and graphite for lithium battery anodes / W. Liu, H. Xu, H. Qin, Y. Lv, G. Zhu, X. Lei, F. Lin, Z. Zhang, L. Wang // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V.55. – P. 4382-4394;
57. Wang, H. Scalable preparation of silicon@graphite/carbon microspheres as high-performance lithium-ion battery anode materials / H.Wang, J. Xie, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao // *RSC Adv*. – 2016. – V.6. – P.69882-69888;
58. Etacheri, V. Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes / V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach // *Langmuir*. – 2012. – V.28. – P. 965–976;
59. Huang, L.B. Trans-difluoroethylene carbonate as an electrolyte additive for micro-sized SiO_x@C anodes / L.B. Huang, G. Li, Z.Y. Lu, J.Y. Li, L. Zhao, Y. Zhang, X.D. Zhang, K.C. Jiang, Q. Xu, Y.G. Guo // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – V.13. – P. 24916–2492;
60. Lee, S.J. A bi-functional lithium difluoro(oxalato)borate additive for lithium cobalt oxide/lithium nickel manganese cobalt oxide cathodes and silicon/graphite anodes in lithium-ion batteries at elevated temperatures / S.G. Lee, Han J.G. Y.Lee, M.N. Jeong, W.S.Shin, M.Ue, N.S. Choi // *Electrochim. Acta*. – 2014. – V.137. – P.1–8;
61. Hu, Z. Trifluoropropylene carbonate-driven interface regulation enabling greatly enhanced lithium storage durability of silicon-based anodes / Z. Hu, L. Zhao, T. Jiang, J. Liu, A. Rashid, P. Sun, G. Wang, C. Yan, L. Zhang // *Adv. Funct. Mater*. – 2019. – V.29 – P. 1906548;

62. Coblenz, W.S. The physics and chemistry of the sintering of silicon / W.S. Coblenz // *J. Mater. Sci.* – 1990. – V.25. – P. 2754;
63. Jakubowicza, J. Characterization of porous silicon prepared by powder technology / J. Jakubowicza, K. Smardza, L. Smardz // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* – 2007. – V.38. – p.139-143;
64. Barraclough, K.G. Cold compaction of silicon powders without a binding agent / K.G. Barraclough, A. Loni, E. Caffull, L.T. Canham // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 485-487;
65. Moller, H.J. Sintering of Ultrafine Silicon Powder / H.J. Moller, G. Welsch // *J. Am. Ceramic. Soc.* – 1985. – V.68, № 6. – P.320-325;
66. Chakravarty, D. A novel method of fabricating porous silicon / D. Chakravarty, B.V. Sarada, S.B. Chandrasekhar, K. Saravanan, T.N. Rao // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2011. – V.528. – P.7831-7834;
67. Santana, S.J. The effects of processing conditions on the density and microstructure of hot-pressed silicon powder / S.J. Santana, K.S. Jones // *The effects of processing conditions on the density and microstructure of hot-pressed silicon powder.* – 1996. – V.31. – P.4985-4990;
68. Bellanger, P. New method of fabricating silicon wafer for the photovoltaic application based on sintering and recrystallization steps / P. Bellanger, A. Sow, M. Grau, A. Augusto, J.M. Serra, A. Kaminski, S. Dubois, A. Straboni // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – V.359. – P.92-98;
69. Buchwald, R. Microstructural characterization of Si wafers processed by multi-wire sawing of hot pressed silicon powder based ingots / R. Buchwald, S. Wurzner, H.J. Moller, A. Siftja, G. Stokkan, E. Ovrelid, A. Ulyashin // *Phys. Status. Solidi A.* – 2015. – V.212, №1. – P.25-29;
70. Астрова, Е. В. Получение пористого кремния путем спекания нанопорошка / Е. В. Астрова, В. Б. Воронков, А. В. Нащекин, А. В. Парфеньева, Д. А. Ложкина, М. В. Томкович Ю. А. Кукушкина // *Физика и техника полупроводников* – 2019 – Т. 53, № 4. – С. 540–549.
71. Гусаров, В.В. Температура плавления локально-равновесных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы / В.В. Гусаров, С.А. Суворов // *ЖНХ.* – 1990. – V.8. – P. 1689-1694;

72. Я.Е. Гегузин, Я.Е. Физика спекания 2-е изд / Я.Е. Гегузин. – Москва: Наука, 1984. – 311 с.;
73. Kuribayashi, H. Investigation of Shape Transformation of Silicon Trenches during Hydrogen Annealing / H. Kuribayashi, R. Hiruta, R. Shimizu, K. Sudoh, H. Iwasaki // Jpn. J. Appl. Phys. – 2004. – V.43, № 4 A. – L 468;
74. Астрова, Е.В. Высокотемпературный отжиг макропористого кремния в потоке инертного газа / Е.В. Астрова, Н.Е. Преображенский, С.И. Павлов, В.Б. Воронков // ФТП. – 2017. – Т.51, № 1. – С.1202-1212;
75. Гаврилюк, К.Л. Диффузионный перенос массы на поверхностях (111) и (100) монокристаллов кремния / К.Л. Гаврилюк, Ю.С. Кагановский, В.Г. Лифшиц // Кристаллография. – 1981. – Т.26, № 3. – С.561-570;
76. Acosta-Alba, P.E. Surface self-diffusion of silicon during high temperature annealing / P.E. Acosta-Alba, O. Kononchuk, Ch. Gourdel, A. Claverie / J. Appl. Phys. – 2014 – V. 115. – 134903;
77. Болтакс, Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках / Б.И. Болтакс – Ленинград: Наука, 1972. – 384 с.;
78. Pharr, M. Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries / M. Pharr, K. Zhao, X. Wang, Z. Suo, J.J. Vlassak // Nano Lett. – 2012. – V.12, № 9. – P.5039-5047;
79. Zhang, W.-J. Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries / W.-J. Zhang // Journal Power Sources. – 2011. – V. 196. – P.877-885;
80. Астрова, Е.В. Аноды литий-ионных аккумуляторов, полученные спеканием кремниевого нанопорошка / Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, А.М. Румянцев, А.В.Нащекин, А.В. Парфеньева, Д.А.Ложкина // Электрохимия. – 2019. – Т.55, № 3– с.318-328;
81. Ложкина, Д.А. Импедансная спектроскопия пористых кремниевых и кремний-углеродных анодов, полученных спеканием / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // ФТП. – 2020. – Т.54, № 3– с. 310-318;
82. Yamada, Y. Kinetics of Electrochemical Insertion and Extraction of Lithium Ion at SiO / Y. Yamada, Y. Iriyama // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – V. 157, №1. – P.A26-A30;

83. Guo, J. Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy / J. Guo, A. Sun, X. Chen, C.Wang, A. Manivannan // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V.56. – P.3981-3987;
84. Стойнов, З.Б. Электрохимический импеданс // Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин – Москва: Наука, 1991. – с.336;
85. Umeda, M. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon / M. Umeda, K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, I. Uchida, J.R. Selman // *Electrochim. Acta.* - 47, 885 (2001).
86. Aurbach, D. X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy/ D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, H. Cohen // *Langmuir.* – 1996. – V.12. – P.3991-4007;
87. Wang, C. Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders / C.Wang, A.J. Appleby, F.E. Little // *Electrochim. Acta.* – 2001. – V.46. – P.1793-1813 (2001);
88. Иванищев, А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов / А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова // *Электрохимия.* – 2008. – Т.44, №5. – С.553-568;
89. Aurbach, D. The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO - Host Materials ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}$)/ D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmitt // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V.147, №4. – P.1322-1331;
90. Чуриков, А.В. Спектроскопия импеданса пленочных литий-оловянных электродов / А.В. Чуриков, К.И. Придатко, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева, И.М. Гамаюнова, К.В. Запис, В.О. Сычева // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44, №5. – С.594-601;
91. Weppner, W. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li / W.Weppner, R.A. Huggins // *Electrochem Soc.* – 1977. – V.124, №10. – P.1569-1578;
92. Huggins, H.C. Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films / С. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – V. 127, №2 – P.343-350;

93. Ozanam, F. Silicon as anode material for Li-ion batteries / F. Ozanam, M. Rosso // *Mat. Sci. Eng.* – 2016. – V.213. – P. 2-11;
94. Astrova, E.V. Silicon-carbon nanocomposites produced by reduction of carbon monofluoride by silicon / E.V. Astrova, V.P. Ulin, A.V. Parfeneva, A.M. Rummyantsev, V.B. Voronkov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, Y.M. Koshtyal, M.V. Tomkovich // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – V.826. – 154242;
95. Ubbelonde, A.R. Graphite and its crystal compounds / A.R. Ubbelonde, F.A. Lewis. – London: Oxford at the Clarendon press, 1960. – 217p.;
96. Sinclair, R. In Situ TEM Studies of Metal–Carbon Reactions / R. Sinclair, T. Itoh, R. Chin // *Microsc. Microanal.* – 2002. – V.8. – P.288–304;
97. Wang, K. Nickel catalytic graphitized porous carbon as electrode material for high performance supercapacitors // K. Wang, Y. Cao, X. Wang, P.R. Kharel, W. Gibbons, B. Luo, Zh. Gu, Q. Fan, L. Metzger // *Energy.* – 2016. – V.101. – P.9-15;
98. Thompson, E. Iron-catalyzed graphitization of biomass / E. Thompson, A.E. Danks, L. Bourgeois, Z. Schnepf // *Green Chem.* – 2015. – V.17. – P.551–556;
99. Li, S.S. Fabrication of graphitic carbon spheres via a hydrothermal carbonization combined catalytic graphitization method using cobalt as catalysts / S.S. Li, J.K. Wang, Q. Zhu, X.W. Zhao, H.J. Zhang // *Solid State Phenom.* – 2018. – V.281. – P.807–812;
100. Lozhkina, D.A. Influence of the Ni Catalyst on the Properties of the Si-C Composite Material for LIB Anodes / D.A. Lozhkina, V.P. Ulin, M.E. Kompan, A.M. Rummyantsev, I.S. Kondrashkova, A.A. Krasilin, E.V. Astrova // *Batteries.* – 2022. – V.8. – 102;
101. Destyorini, F. Formation of nanostructured graphitic carbon from coconut waste via low-temperature catalytic graphitization / F. Destyorini. Y. Irmawati, A. Hardiansyah, H. Widodo, I-N.-D. Yahya, N. Indayaningsih, R. Yudianti, Yu-I Hsu, H. Uyama // *Engineering Science and Technology.* – 2021. – V.24. – P.514–523;
102. Nakashima, S. Raman Investigation of SiC Polytypes / S. Nakashima, H. Harima // *Phys. stat. sol.* – 1997. – V.162. – P.39-64;
103. Qiang, X. Synthesis and Raman scattering of SiC nanowires decorated with SiC polycrystalline nanoparticles / X. Qiang, H. Li, Y. Zhang, S. Tian, J. Wei // *Materials Letters.* – 2013. – V.107. – P.315–317;
104. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // A. C. Ferrari, J. Robertson // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V.61. – 14095.
105. Merlen, A. A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons / A. Merlen, J. G. Buijnsters, C. Pardanaud // *Coatings.* – 2017. – V. 7. – 153;

106. А.Я. Виноградов, С.А. Грудинкин, Н.А. Беседина, С.В. Коняхин, М.К. Рабчинский, Е.Д. Эйдельман, В.Г. Голубев / Структура и свойства полученных методом магнетронного распыления тонких графитоподобных пленок // ФТП. – 218. – Т.52, № 7. – 775-781;
107. Maslova, O.A. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy/ O. A. Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretiere, J.-N. Rouzaud, P. Simon // Phys. Rev. B. – 2012. – V.86. – 134205;
108. Oha, J.H. New synthesis strategy for hollow NiO nanofibers with interstitial nanovoids prepared via electrospinning using camphene for anodes of lithium-ion batteries / J. H. Oha, M. S. Joa, S. M. Jeongb, C. Choc, Y. C. Kangd, J. S. Choa // J. of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – V.77. – P.76-82;
109. Wu, D. Holey graphene confined hollow nickel oxide nanocrystals for lithium ion storage / D. Wu, W.Zhao, H. Wu, Z. Chen, H. Li, L. Y. Zhang // Scripta Materialia. – 2020. – V.178. – P.187-192;\
110. Zhang, X. Pine wood-derived hollow carbon fibers@NiO@rGO hybrids as sustainable anodes for lithium-ion batteries / X. Zhang, Q. Huang, M. Zhang, M. Li, J. Hu, G. Yuan // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 822. – 153718;
111. Chen, Z. Carbon particles modified macroporous Si/Ni composite as an advanced anode material for lithium ion batteries / Z. Chen, J.Ye , R. Qin, Q. Hao, C. Xu, J. Hou // J. of hydrogen energy. – 2019. – V.44. – P.1078-1087;
112. Klett, M. Layered oxide, graphite and silicon-graphite electrodes for lithium-ion cells: Effect of electrolyte composition and cycling windows / M. Klett, J.A, Gilbert, K.Z. Pupek, S.E. Trask, D.P. Abraham // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V.164, №1. – P.A6095-6102;
113. Xu, C. Improved performance of the silicon anode for Li-ion batteries: Understanding the surface modification mechanism of fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive / C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson // Chem. Mater. – 2015. – V.27, №7. – P.2591-2599;
114. Yao, K. Ethylene carbonate-free fluoroethylene carbonate-based electrolyte works better for freestanding Si-based composite paper anodes for Li-ion batteries / K. Yao, J.P. Zhenga, R. Lianga //J. Power Sources. – 2018. – V.381. – P.164-170;
115. Pathak, A.D. Samanta, K.; Sahu, K.K.; Pati, S. Mechanistic insight into the performance enhancement of Si anode of a lithium-ion battery with a fluoroethylene carbonate electrolyte additive / A.D. Pathak, K. Samanta, K.K. Sahu, S. Pati //J. Appl. Electrochem. – 2021. – V.51. – P.143-154;

116. Parfeneva, A.V. Influence of fluoroethylene carbonate in the composition of an aprotic electrolyte on the electrochemical characteristics of LIB anodes based on carbonized nanosilicon / A.V. Parfeneva, A.M. Rumyantsev, D.A. Lozhkina, M.Y. Maximov, E.V. Astrova // *Batteries*. – 2022. – V.8. – 9;
117. Obrovac, M.N. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries / M.N. Obrovac, V.L. Chevrier // *Chem. Rev.* – 2014. – V.114. – P.11444-11502;
118. Ложкина, Д.А. Формирование кремниевых нанокластеров при диспропорционировании монооксида кремния / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин // *ФТП*. – 2021. – Т.55, №4. – С.373-387;
119. Астрова, Е.В. Взаимодействие фторуглерода с моноокисью кремния и процессы образования нанонитей SiC / Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нашекин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова // *ФТП*. – 2020. – Т.54, №8. – С.753-765;
120. Ложкина, Д.А. Моноокись кремния, карбонизированная фторуглеродом, как композитный материал для анодов литий-ионных аккумуляторов / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.И. Лихачев, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, А.Н. Смирнов, В.П. Улин // *ЖТФ*. – 2021. – Т.91, №9. – С.1381-1392;
121. Dhiman, R. Growth of SiC nanowhiskers from wooden precursors, separation, and characterization / R. Dhiman, E. Johnson, P. Morgen // *Ceram. Int.* – 2011. – V. 37, №8. – P.3759 -3764;
122. Hu, Y. Bead-curtain shaped SiC@SiO₂ core-shell nanowires with superior electrochemical properties for lithium-ion batteries / Y. Hu, X. Liu, X. Zhang, N. Wan, D. Pan, X. Li, Y. Bai, W. Zhang // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V.190. – P.33-39;
123. Bechelany, M. A Raman spectroscopy study of individual SiC nanowires / M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V. 17. – P.939-943;
124. Zhang, S.L. Effect of defects on optical phonon Raman spectra in SiC nanorods / S.-L. Zhang, B.-F. Zhu, F. Huang, Y. Yan, E.-Y. Shang, S. Fan, W. Han // *Solid State Commun.* – 1999. – V.111. – P.647-651;
125. Sadezky, A. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl // *Carbon*. – 2005. – V.43, №8. – P.1731-1742;
126. Tuinstra, F. Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra, J.L. Koenig // *J. Chem. Phys.* – 1970. – V.53. – P.1126-1130;

127. Dresselhaus, M.S. In: Raman Scattering in Materials Science / M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, P.C. Eklund, G. Dresselhaus ed. by W.H. Weber, R. Merlin. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. – 314p.;
128. Cancado, L.G. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy / L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta // Carbon. – 2008. – V.46. – P.272-275;
129. Nguyen, T.P. Raman spectra of silicon monoxide / T.P. Nguyen, S. Lefrant // Solid State Commun. – 1986. – V.57, №4. – P.235-236;
130. Астрова, Е.В. Влияние термообработки на свойства композитных кремний-углеродных анодов для литий-ионных аккумуляторов / Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.П. Улин, М.В. Байдакова, В.Н. Неведомский, А.В. Нащекин // ПЖТФ. – 2020. – Т.46, №3. – С.14 – 18;
131. Ложкина, Д.А. Зависимость электрохимических параметров композитных SiO/C-анодов для литий-ионных аккумуляторов от состава и температуры синтеза / Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев // ЖТФ. – 2022. – Т.92, №3 – С.421-434;
132. Kitada, K. Unraveling the Reaction Mechanisms of SiO Anodes for Li-Ion Batteries by Combining in Situ ^7Li and ex Situ $^7\text{Li}/^{29}\text{Si}$ Solid-State NMR Spectroscopy / K. Kitada, O. Pecher, P.C. M. M. Magusin, M.F. Groh, R.S. Weatherup, C.P. Grey. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V.141. – P.7014-7027;
133. Грушина, А.А. Электрохимические характеристики анодов ЛИА на основе монооксида кремния: влияние диспропорционирования и обработки в HF / А.А. Грушина, Д.А. Ложкина, А.А. Красилин, А.М. Румянцев, Е.В. Астрова // ПЖТФ. – 2023. – Т.4, №5. – С.14-17.
134. Yoshida, S. High Rate Charge and Discharge Characteristics of Graphite/SiO_x Composite Electrodes / S. Yoshida, T. Okubo, Y. Masuo, Y. Oba, D. Shibata, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba // Electrochemistry. – 2017. – V. 85, №7. – P.403-408;
135. Park, J. In situ XRD study of the structural changes of graphite anodes mixed with SiO_x during lithium insertion and extraction in lithium ion batteries / J. Park, S. S. Park, Y. S. Won // Electrochimica Acta. – 2013. – V.107. – P.467-472;
136. Pan, K. Systematic electrochemical characterizations of Si and SiO anodes for high-capacity Li-Ion batteries / K. Pan, F.ng Zou, M. Canova, Y. Zhu, J-H. Kim // J. Power Sources. – 2019. – V.413. – P.20-28;
137. Xia, M. Enhancing the electrochemical performance of micron-scale SiO@C/ CNTs anode via adding piezoelectric material BaTiO₃ for high-power lithium ion battery/ M. Xia,

- L. Yi-ran, X. Xiong, W. Hu, Y. Tang, N. Zhou, Z. Zhou, H. Zhang // *J. Alloy. Compnd.* – 2019. – V.800. – P.116-124;
138. Winter, M. Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area / M. Winter, P Novák, A. Monnier // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V.145. – P. 428-434;
139. Yang, J. SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries / J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto // *Solid State Ionics.* – 2002. – V.152– 153. – P.125-129.