УДК 541.136:141.135.8

УГЛЕРОДНОЕ ПОКРЫТИЕ МИКРО- И НАНОКРЕМНИЯ: ПРОГРЕСС КРЕМНИЕВЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

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

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164, spkuksenko@rambler.ru

Проведен сравнительный анализ микро- и нанокремниевых порошков без и с углеродным покрытием, предназначенных для анодов литий-ионных аккумуляторов. Изучение морфологии, природы поверхностных соединений и электрохимических параметров активных материалов проведено РЭМ, РФЭС и электрохимическими методами. Предложены два основных фактора, кардинально улучшающих циклируемость кремния: получение углеродного покрытия, способного эффективно противодействовать давлению увеличивающегося в объеме литий-кремниевого сплава и устранение побочных процессов связывания ионов лития в виде химических соединений с естественным природным слоем оксидных и силанольных функциональных групп, гидратным покровом поверхности, а также с водородными группами, входящими в структуру кремния. Покрытый углеродом нанокремний показал обратимую удельную емкость 2029 мАч/г при эффективности первого цикла 81,3 % и сохраняемости обратимой емкости 91,6 % после 50 циклов в режиме пт/пн (С/2, 5мВ, С/200), пт (С/2, 1,0 В).

Введение

В связи с увеличивающимся промышленным выпуском гибридных автомобилей и электромобилей, работающих на литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [1], в последние годы насущной стала потребность создания нового электродного материала отрицательного электрода с более высокой удельной емкостью, чем синтетические графиты (теоретическая величина 372 мАч/г), для производства улучшенных ЛИА. Большое внимание в этой области уделяется сплавам лития с оловом, алюминием и кремнием, причем особый интерес связан с кремнием [2], который при электрохимическом сплавлении с литием показывает наивысшую теоретическую удельную емкость (3579 мАч/г для $Li_{15}Si_4$ [3], что лишь незначительно уступает металлическому литию – 4235 мАч/г [4]).

Однако, внедрение/экстракция большого количества лития сопровождается огромными изменениями объема (до 280 % при достижении теоретической объемной емкости сплава $Li_{15}Si_4$ – 2190 мАч/см^3 [5]) и структурными преобразованиями, что приводит к появлению значительных внутренних механических напряжений и растрескиванию частиц, заканчивающегося нарушением электрического контакта с токоотводом. В результате электроды на основе сплавов лития быстро теряют обратимую емкость при циклировании. По этой причине интерес к литиевым сплавам, как отрицательным электродам литиевых аккумуляторов, был на время утерян (с конца 80-х) и возродился только после опубликования в конце 90-х годов прошлого столетия исследований, проведенных фирмой Fujifilm Celltec (Япония) с аморфными оксидами олова [6]. И хотя эти материалы оказались непригодными для промышленного применения, тем не менее, идеи, положенные в их разработку (концепция «активная фаза/неактивная матрица»), получили дальнейшее развитие, в том числе при работе с кремнием.

Ожидается, что уменьшение размера активных частиц и кристаллитов кремния до наноуровня будет иметь положительное влияние на циклическое поведение электродов благодаря уменьшению внутренних механических напряжений, возникающих в процес-

се сплавообразования [7], и повышению адгезии наночастиц кремния к поверхности распределенного токоотвода [3, 8].

Другим подходом к решению проблемы неудовлетворительной циклируемости кремниевых электродов является размещение частиц кремния внутри проводящей матрицы. Идеальным материалом для такой матрицы является углерод с его высокой электронной проводимостью (до 10^3 См/см), низким удельным весом и незначительным увеличением объема при внедрении лития (исследования в рамках концепции «активная фаза/активная матрица»). Получают композиты «кремний – углерод» измельчением кремния в смеси с графитом в шаровой мельнице [9 – 11], покрытием частиц кремния углеродом методами химического и термического осаждения из газовой фазы [12 – 14] или в высокоэнергетической плазме [15], пиролизом смеси прекурсоров [16, 17].

Предполагается, что слой углерода на поверхности кремния выполняет одновременно несколько функций: повышает проводимость активного материала (электропроводность кремния ~10^{-4} См/см); действует как буфер, частично сглаживая изменения объема сплава при циклировании; изолирует частицы кремния от прямого контакта с компонентами электролита. В целом, это может способствовать повышению параметров циклирования кремниевого электрода. Тем не менее, природа и механизм улучшающего воздействия углеродного покрытия до сих пор остаются практически неизученными, а выбор углерода и условий его нанесения на кремний носят эмпирический характер. Неопределенным остается участие в химических и электрохимических реакциях неизбежно имеющегося на поверхности кремния природного слоя оксидных и силанольных функциональных групп, а также гидратного покрова поверхности ($\equiv$Si-O-Si$\equiv$, $\equiv$Si-OH, H_2O) и растворенного в кремнии водорода.

В настоящей работе экспериментально подтверждена принципиальная возможность существенного повышения основных параметров циклирования кремниевых порошков, как микро-, так и наноразмерных, при покрытии их углеродом и сделана попытка установления природы некоторых процессов, протекающих в объеме и на поверхности кремниевых анодных материалов.

Экспериментальная часть

Для исследований применяли порошки микро- и нанокремния без (**микро-Si** и **нано-Si)** и с углеродным покрытием (**микро-Si, графит/УП** и **нано-Si/УП**) и **синтетический графит** марки MAG. Основные физико-химические параметры изучаемых материалов представленны в табл. 1.

Таблица. 1. Размер частиц и кристаллитов и удельная площадь поверхности активных материалов, используемых в данной работе

Активный материал	Размер частиц (мкм)	Размер кристаллитов (нм)	Удельная поверхность по БЭТ ($м^2$/г)
микро-Si	1 – 5	>100	2,8
нано-Si	0,03 – 0,05	6 – 7	39
микро-Si, графит / УП	<60	>100	<1
нано-Si / УП	<60	7	<1
синтетический графит	~20	>100	4,0

Микроструктуру и поверхностную морфологию активных материалов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) типа «Philips XL-30FEG». Для анализа природы поверхностных соединений использовали рентгеновский фотоэлектронный спектроскоп (РФЭС) типа «ESCA LAB 250».

Исследуемые электроды готовили следующим образом: суспензию, полученную

тщательным смешиванием порошков активного материала и распределенного токоотвода (в качестве распределенного токоотвода использовали синтетический графит), натрийкарбоксиметилцеллюлозы в виде водного раствора и бутадиен-стирольного каучука в виде водной суспензии, как вязкую субстанцию равномерно наносили на медную фольгу толщиной 20 мкм, которая служит токоотводом, в виде слоя толщиной 100 – 110 мкм. Электродную ленту сушили при 60 – 90 ^{0}С в течение 2 – 3 ч. Затем электродный слой подвергали уплотнению на вальцах до рабочей толщины 70 мкм. На 1 см^2 электродного слоя было заложено примерно 2,5 мАч электрохимической емкости. После уплотнения электродную ленту сушили при 150 ^{0}С в вакууме в течение 10 ч. Из электродной ленты вырезали диски площадью 1,48 см^2.

Для оценки электрохимических параметров изготовленных электродов собирали полуэлементы, в которых металлический литий служит противоэлектродом и электродом сравнения одновременно. Исследуемый электрод, пропитанный органическим электролитом микропористый сепаратор из полипропилена, диск литиевой фольги и, для заполнения оставшегося объема, медный диск и никелевую пену наслаивали последовательно в заполненном сухим аргоном боксе и герметизировали в виде стандартных элементов габарита 2016.

Циклирование полуэлементов проводили в смешанном режиме: постоянный ток (*пт*) и постоянный ток / постоянное напряжение (*пт/пн*). При заряде (т.е. при внедрении ионов лития) ток удерживали на уровне С/10 (С – абсолютная величина теоретической удельной емкости активного материала), пока напряжение не снизится до 5 мВ. После этого напряжение удерживали на уровне 5 мВ, пока ток не уменьшится до значения С/200. Такой режим позволяет достичь полного насыщения активного материала литием. Разряд (т.е. экстракцию ионов лития) проводили в режиме *пт* при токе С/10 до напряжения 1,0 В. После первых двух циклов последующее циклирование (в количестве 50 циклов) выполняли током С/2 при сохранении всех остальных показателей (данный режим является наиболее близким к реально используемому в практических ЛИА). Удельную емкость электродов вычисляли в расчете на вес активных материалов.

Результаты и их обсуждение

Три основных электрохимических параметра определяют пригодность анодного материала для ЛИА – величина обратимой удельной емкости ($C_{обр}$), ее сохраняемость при длительном циклировании ($C_n/C_{обр}$) и кулоновская эффективность циклирования (Е). Низкая кулоновская эффективность циклирования обусловлена значительным связыванием ионов лития в продукт, не принимающий в дальнейшем участия в процессе разряда электрода. Вследствие этого в каждом цикле (особенно первом) на заряд расходуется количество электричества, превышающее разрядную емкость электрода. Решение проблемы увеличения кулоновской эффективности для кремниевых анодных материалов является значительно более трудной задачей, чем повышение сохраняемости обратимой емкости, обычно достигаемое применением наноструктурного кремния (характерная для кремниевых наноматериалов релаксация механических напряжений, возникающих в процессах внедрения – экстракции лития, способствует высокой сохраняемости обратимой емкости при циклировании [7]).

Определяющее влияние на величину кулоновской эффективности циклирования оказывают состав и свойства поверхности активного материала, состав электролита, природа материала связующего и условия циклирования (наиболее жестким и при этом максимально информативным является заряд электрода при потенциалах, которые максимально близки к потенциалу выделения металлического лития, с целью полного насыщения материала литием). В настоящей работе особый интерес связан с влиянием свойств поверхности как непосредственно кремниевых частиц, так и углеродного покрытия на этих частицах на процессы, сопровождающие электрохимическое сплавообразование с литием.

Хорошая корреляция между геометрической площадью поверхности (рассчитанной из среднего размера частиц) и удельной площадью поверхности (величина которой получена из данных по адсорбции азота по методу БЭТ) свидетельствует о непористой (плотной) природе полученного **УП**. РЭМ-изображение порошка кремния с **УП** (рис. 1) свидетельствует о его гомогенной текстуре.

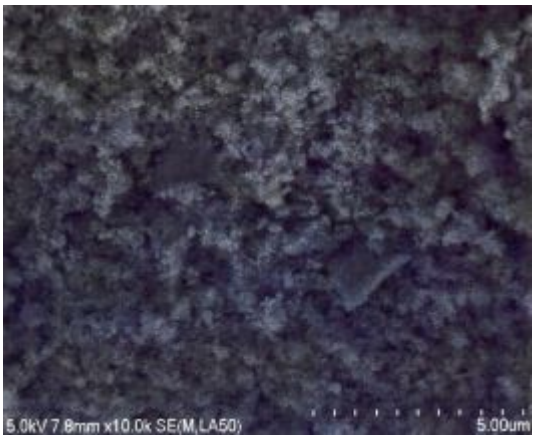


Рис. 1. РЭМ-изображение **УП** на поверхности кремния.

На рис. 2 представлены результаты циклирования электродов с активными материалами **микро-Si**, **нано-Si**, **микро-Si**, **графит/УП**, **нано-Si/УП** в виде зависимостей зарядной и разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла. Для сравнения приведены аналогичные зависимости для **синтетического графита**. Материал **микро-Si** (получен механическим размолом в высокоскоростной мельнице в присутствии природного графита [11]) отличается очень высокой кулоновской эффективностью первого цикла (89,0 %) при разрядной емкости 3197 мАч/г (что составляет 89 % от теоретической), но его недостатками являются относительно высокая потеря разрядной емкости при переходе к более жесткому режиму циклирования (2890 мАч/г), низкая средняя кулоновская эффективность циклирования (98,5 %) и плохая сохраняемость обратимой емкости (66,7 %). Такое поведение объясняется дезинтеграцией частиц кремния вследствие высоких внутренних механических напряжений при изменениях объема в повторяющемся процессе внедрения – извлечения лития с периодической экспозицией высокоактивной поверхности в электрохимически неустойчивый в этой области потенциалов электролит. Эти процессы заканчиваются нарушением или полной потерей электрического контакта активных частиц с токоотводом.

По сравнению с **микро-Si**, более высокой сохраняемостью обратимой емкости обладают электроды с **нано-Si** – 73,7 % при удельной емкости первого разряда 2679 мАч/г. Эти результаты находятся в согласии с данными работы [4], в которой нанокремний, нанесенный на поверхность графита методом химического осаждения из газовой фазы, имел разрядную емкость 2650 мАч/г в первом цикле и 1900 мАч/г в 100-м цикле. Повышенный циклический ресурс таких материалов связан с отсутствием обычных механизмов микроструктурных повреждений. Для хрупких материалов, таких как кремний, разрушение проходит через образование дислокаций и их распространение с образованием трещин. Расчеты показывают, что реализация этого процесса возможна только на частицах кремния с размером не менее 300 нм [7].

Кулоновская эффективность первого цикла **нано-Si** очень низка (36,6 %). Необратимая потеря емкости при первом заряде в значительной степени обусловлена неизбежным присутствием большого количества естественного природного слоя оксида с силанольными функциональными группами и гидратным покровом поверхности, а также водородных групп, входящих в структуру кремния (≡Si-O-Si≡, ≡Si-OH, H_2O и ≡Si-H). Наличие SiO_2 на поверхности исследуемого **нано-Si** было показано ранее при анализе данных РФЭС [11] в виде пика в области 103 эВ на спектрах Si (2p). На спектрах O (1s) наблюдается широкий пик с максимумом 533 эВ, который относится к OH-группе.

После экспозиции наноструктурного кремния на воздухе образуется слой природноо оксида толщиной от 1 до 10 нм, о чем свидетельствуют данные работ [17 – 19]. По мнению авторов работы [20], наночастицы SiO_2 (со средним размером 7 нм) восстанавливаются литием при потенциалах 1,0 В и ниже. Возможность электровосстановления некоторой доли SiO_2 на поверхности наночастиц кремния отмечается также в работе [21]. Действительно, термодинамические расчеты (на основании справочных данных [22]) дают отрицательную величину изобарно-изотермического потенциала для реакции $SiO_2 + 4Li = Si + 2Li_2O$ ($G^o_{298,15}$ = – 266 кДж/моль). ЭДС соответствующей электрохимической реакции восстановления равна 0,688 В.

Для объяснения большого превышения в первом цикле зарядной емкости электрода с **нано-Si** над разрядной предлагается следующий механизм реакций с участием SiO_2. С позиций термодинамики отрицательные электроды ЛИА проявляют высокую активность как по отношению ко всем эфирам угольной кислоты (этиленкарбонат (ЭК), этилметилкарбонат и другие), которые используются как традиционные растворители для электролитной соли $LiPF_6$, так и по отношению к аниону PF_6^-. Общеизвестной является реакция разложения $LiPF_6$:

$$Li^+ + PF_6^- + H_2O = LiF + PF_3O + 2H^+ + 2F^-. \quad (1)$$

Гигроскопичный слой SiO_2 на поверхности **нано-Si** служит источником H_2O, необходимой для реакции (1), а SiO_2 легко растворяется в образующемся HF:

$$SiO_2 + 6F^- + 4H^+ = SiF_6^{2-} + 2H_2O. \quad (2)$$

Ионы SiF_6^{2-} реагируют с катионами лития с образованием нерастворимого Li_2SiF_6:

$$SiF_6^{2-} + 2Li^+ = Li_2SiF_6\downarrow. \quad (3)$$

В итоге имеет место процесс необратимого потребления лития на отрицательном электроде. Наличие гидратного покрова поверхности SiO_2 может инициировать целый ряд побочных процессов при образовании пассивирующего слоя. Некоторая доля в необратимой потере емкости в первом цикле может принадлежать также связыванию лития с водородными группами, входящими в структуру кремния.

Еще в работе [21] было показано, что процесс делитирования электродов на основе композитов кремний – углерод сопровождается резким увеличением внутреннего сопротивления, что вызывается потерей электрического контакта между частицами кремния и углерода. Это является результатом сжатия частиц кремния после расширения в предыдущем процессе сплавообразования. Электрохимические параметры электродов существенно улучшаются либо приложением к электродному слою внешнего давления, либо увеличением количества углерода (как электропроводящего материала) в композите. Это обстоятельство наталкивает на мысль о воплощении ценной стратегии изготовления кремниевых материалов путем размещения кремниевых частиц в ограниченном объеме жесткой углеродной матрицы. Хотя кардинальные улучшения параметров циклирования наблюдаются для химически полученных кремний – углеродных композитов по сравнению с механическими смесями таких композитов, остаются нерешенными проблемы разрушения углеродного покрытия в процессе длительного циклирования и высокая доля его собственного участия в побочных процессах, связанных с необратимой потерей лития [12 – 17, 23].

Среди описанных в литературе до сих пор наиболее успешным было применение полимеризованного фуллерена в качестве покрытия тонкопленочного кремниевого анода [15]. По-видимому, полимерный слой фуллерена действует как ограничивающий каркас и искусственный изолирующий слой, а на его базальной плоскости образуется эффективный пассивирующий слой продуктов восстановления электролита. На таком

электроде не наблюдается фрагментация как результат объемного расширения кремния [15]. Аналогичную роль ограничивающего каркаса и искусственного изолирующего слоя выполняет покрытие из наноуглерода фуллеритоподобной структуры на поверхности фрактального кремния, предложенное ранее в работе [14].

Полученное нами углеродное покрытие на **микро-Si** и **нано-Si** позволило резко повысить параметры циклирования кремниевых электродов. Так, электрод с **микро-Si, графит/УП** показывает очень высокую кулоновскую эффективность первого цикла (90,6 %) при средней кулоновской эффективности в жестком режиме циклирования 99,8 % и удовлетворительной сохраняемости обратимой емкости (78,5 %). Электрод с **нано-Si / УП** имеет несколько более высокую обратимую емкость (2029 мАч/г против 1874 мАч/г для **микро-Si, графит / УП**) с удовлетворительной кулоновской эффективностью первого цикла (81,3 %), максимально возможной средней кулоновской эффективностью в жестком режиме циклирования (100 %) и высокой сохраняемостью обратимой емкости (91,6 %).

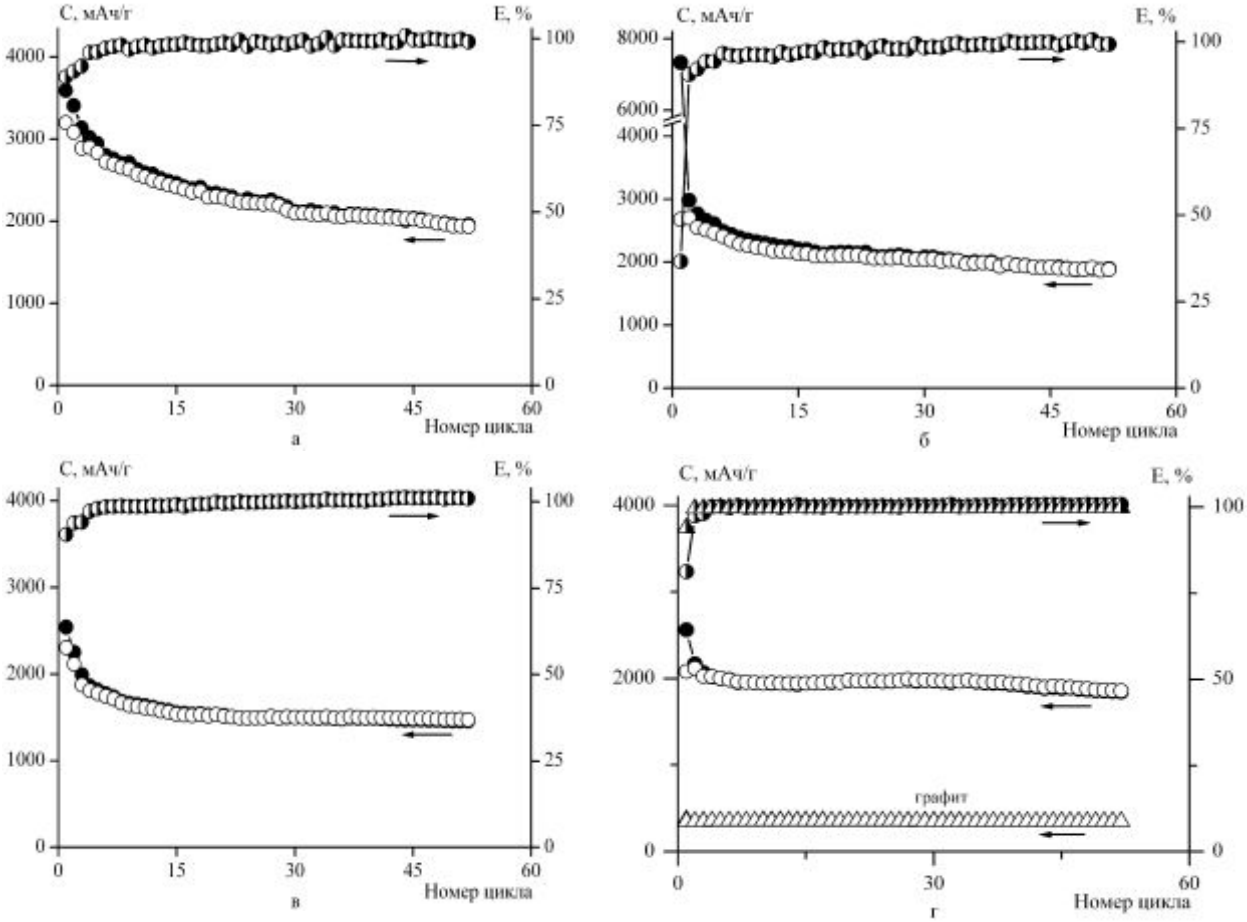


Рис. 2. Зависимости зарядной и разрядной емкости и кулоновской эффективности электродов с активными материалами: **микро-Si** (*а*), **нано-Si** (*б*), **микро-Si, графит/УП** (*в*), **нано-Si/УП** и (для сравнения) **синтетический графит** (*г*) от номера цикла.

Условия нанесения **УП** на **микро-Si** и **нано-Si** неизбежно должны были вызвать удаление из состава SiO_2 адсорбированной воды и растворенного в кремнии водорода, а также привести к превращениям силанольных групп. Открытым остается вопрос о природе межфазной границы «$Si/SiO_2/C$» и наличии химических связей в ней. Но в любом случае случае можно уверенно говорить о механической прочности **УП** на всем протяжении циклирования и об эффективном противодействии такого покрытия давлению увеличивающегося в объеме литий-кремниевого сплава. Более того, наличие

плотной межфазной границы способствует повышению уровня электрических контактов между частицами кремния и распределенным токоотводом.

Как известно, свойства поверхности углеродного материала оказывают существенное влияние на кулоновскую эффективность циклирования электродов [23,24]. Высокие значения кулоновской эффективности электродов с материалами **микро-Si, графит/УП** и **нано-Si/УП** могут быть объяснены определяющим влиянием углеродного покрытия на состав пассивирующего слоя на границе «электрод/электролит». Как установлено в работе [23], в пассивирующем слое на кремнии имеются фторсодержащие соединения кремния и углерода (фториды кремния катализируют образование фторированных углеводородов), тогда как пассивирующий слой на углеродном покрытии их не содержит. Так как природный слой оксида с гидратным покровом поверхности отсутствует на кремнии с углеродным покрытием, то образование таких соединений исключается. По-видимому, гидрофобное углеродное покрытие препятствует разложению $LiPF_6$ в соответствии с реакцией (1).

В составе пассивирующего слоя на углеродном покрытии в значительном количестве присутствуют силоксановые группы [23], которые образуются в реакциях между кремнием и C_2H_4, ROCO• и RO• через последовательные стадии:

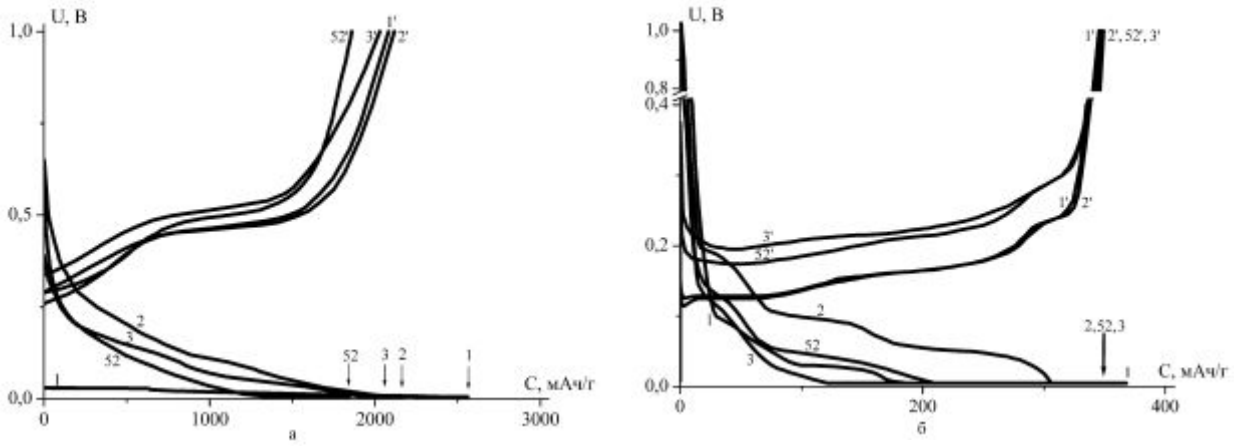
$$Si_{(s)} + xC_2H_4 + (4–x)ROCO\bullet \rightarrow (\bullet CH_2–CH_2)_x–Si–(OCOR)_{4-x}, \quad (4)$$

$$Si_{(s)} + xC_2H_4 + (4–x)RO\bullet \rightarrow (\bullet CH_2–CH_2)_x–Si–(OR)_{4-x}. \quad (5)$$

Источником происхождения C_2H_4, ROCO• и RO• являются известные реакции электрохимического восстановления этиленкарбоната и линейных алкилкарбонатов. Силоксаны растворимы в электролите и диффундируют через пассивирующий слой. Они не образуются на непокрытом углеродом кремнии из-за наличия природного слоя SiO_2, способствующего появлению фторидов кремния. Можно допустить, что силоксаны «залечивают» трещины в углеродном покрытии в случае их возникновения при разбухании литий-кремниевого сплава и нейтрализуют следы HF и H_2O; этим поддерживается целостность кремниевой структуры. Данные соображения находятся в хорошем согласии с нашим предложением об использовании полисилоксанов как улучшающих добавок к электролиту ЛИА [25].

На рис. 3 представлены кривые циклирования электродов с **нано-Si/УП** в сравнении с аналогичными кривыми, отражающими поведение **синтетического графита**. В то время как для графита характерными являются четко выраженные площадки потенциалов, отвечающих фазовым переходам при интеркалировании – деинтеркалировании лития, для **нано-Si/УП** процессы внедрения – извлечения лития носят более сложный характер. Это связано с цепью превращений: кристаллический кремний → аморфный сплав Li_xSi → кристаллическая фаза $Li_{15}Si_4$ → аморфный кремний [5]. Площадка в области 0,4 – 0,5 В отвечает электроокислению кристаллической фазы $Li_{15}Si_4$. Относительно низкие потенциалы первого заряжения электрода, по сравнению с дальнейшими циклами, связаны с тем обстоятельством, что термодинамически кристаллический кремний реагирует с литием при более низких потенциалах, чем аморфный кремний. Нельзя также исключать вклад диффузионных затруднений при прохождении катионов лития через границу раздела SiO_2/**УП** и/или через плотный слой обезвоженного (при нанесении **УП**) SiO_2.

Основные параметры циклирования электродов с кремниевыми активными материалами представлены в табл. 2 в сравнении с электрохимическими параметрами промышленного синтетического графита, используемого в коммерческих ЛИА.



а *б*

Рис. 3. Зарядно – разрядные кривые электродов с активным материалом **нано-Si/УП** (*а*) и (для сравнения) с **синтетическим графитом** (*б*). Номера на кривых соответствуют номерам циклов. Стрелки с номерами показывают конечные точки кривых соответствующих циклов.

Таблица. 2. Кулоновская эффективность первого цикла (E_1) в режиме *пт/пн (С/10, 5 мВ,С/200), пт (С/10, 1,0 В)* и средняя кулоновская эффективность циклов ($E^{ср}_{3-52}$), обратимая удельная емкость ($C_{обр}$) и сохраняемость обратимой емкости ($C_{52}/C_{обр}$) в течение 50-и циклов в режиме *пт/пн (С/2, 5 мВ, С/200), пт (С/2, 1,0 В)* электродов с кремниевыми активными материалами и с синтетическим графитом (для сравнения).

Активный материал электрода	E_1, %	$E^{ср}_{3-52}$, %	$C_{обр}$, мАч/г	$C_{52}/C_{обр}$, %
микро-Si	89,0	98,5	2899	66,7
нано-Si	36,6	98,1	2551	73,7
микро-Si, графит / УП	90,6	99,8	1874	78,5
нано-Si / УП	81,3	100	2029	91,6
синтетический графит (для сравнения)	93,9	99,75	354	98,0

Для обоих кремниевых материалов с **УП** характерны высокие кулоновские эффективности циклирования электродов на их основе при очень высокой, по сравнению с **синтетическим графитом**, обратимой емкости. Потеря обратимой емкости электрода с активным материалом **нано-Si/УП** составляет лишь 0,17 % за цикл. Принимая во внимание очень высокую кулоновскую эффективность первого цикла электрода с **микро-Si, графит/УП** и удовлетворительную сохраняемость обратимой емкости при длительном циклировании электрода с **нано-Si/УП,** высококачественным материалом для покрытия углеродом должен быть порошок кремния с размером фракции в пределах 0,1 – 0,3 мкм.

Выводы

При использовании кремния в качестве анодного материала уменьшение размера частиц до наноуровня эффективно только в случае применения углеродного покрытия. Углеродное покрытие кремниевых частиц резко повышает кулоновскую эффективность первого и последующих циклов, а также кардинально улучшает сохраняемость обратимой емкости при длительном циклировании.

Эффективное противодействие углеродного покрытия давлению увеличивающегося в объеме литий-кремниевого сплава и устранение побочных процессов связывания ионов лития в виде химических соединений с естественным природным слоем оксидных

и силанольных функциональных групп, гидратным покровом поверхности, а также с водородными группами, входящими в структуру кремния, – ключевые факторы улучшения циклируемости кремниевых анодных материалов.

Отрицательные электроды на основе кремния с углеродным покрытием перспективны для использования в литий-ионных аккумуляторах, чему способствуют доступность и низкая стоимость кремния и углерода.

Литература

1. Development of lithium-ion battery for fuel cell hybrid electric vehicle application / T. Kojima, T. Ishizu, T. Horiba, M. Yoshikawa // J. Power Sources. – 2009. – V. 189, № 1. – P. 859 – 863.
2. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J. Nano- and bulk-silicon based insertion anodes for lithium-ion secondary cells // J. Power Sources. – 2007. – V. 163, № 2. – P. 1003 – 1039.
3. Obrovac M.N., Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // Electrochem. Solid-State Lett. – 2004. – V. 7, № 5. – P. A93 – A96.
4. Chemical vapor deposited silicon/graphite compound material as negative electrode for lithium-ion batteries / M. Holzapfel, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, F.-M. Petrat, C. Veit // Electrochem. Solid-State Lett. – 2005. – V. 8, № 10. – P. A516 – A520.
5. Obrovac M.N., Krause L.J. Reversible cycling of crystalline silicon powder // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154, № 2. – P. A103 – A108.
6. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material / Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka // Science. – 1997. – V. 276, № 5317. – P. 1395 – 1397.
7. Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon / J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz // Electrochem. Solid-State Lett. – 2003. – V. 6, № 9. – P. A194 – A197.
8. Xie J., Cao G.S., Zhao X.B. Electrochemical performances of Si-coated MCMB as anode material in lithium-ion cells // Mat. Chem. Phys. – 2004. – V. 88, № 2-3. – P. 295 – 299.
9. Wang G.X., Yao J., Liu H.K. Characterization of nanocrystalline Si-MCMB composite anode materials // Electrochem. Solid-State Lett. – 2004. – V. 7, № 8. – P. A250 – A253.
10. Li-ion battery anode properties of Si-carbon nanocomposites fabricated by high energy multiring-type mill / B.-C. Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara, M. Senna // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172, № 1-4. – P. 33 – 37.
11. Куксенко С.П. Необратимые потери емкости при внедрении / экстракции лития в графит-кремниевых электродах // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 123 – 128.
12. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48, № 11. – P. 1579 –1587.
13. Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries / S.-H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z.-P. Guo, H.-K. Liu // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45, № 41. – P. 6896 – 6899.
14. Kuksenko S.P., Lutsenko V.G. Li^+-insertion into fractal Si – nanocarbon composite. In: T. Grotthuss Electrochemistry Conference. – Vilnius, June 5-8, 2005. Book of Abstr, P. 95.
15. Arie A.A., Song J.O., Lee J.K. Structural and electrochemical properties of fullerene-coated silicon thin film as anode materials for lithium secondary batteries // Mat. Chem. Phys. – 2009. – V. 113, № 1. – P. 249 – 254.
16. Datta M.K., Kumta P.N. Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite anodes for lithium ion batteries // J. Power Sources. – 2007. – V. 165, № 1. – P. 368 – 378.
17. Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites // J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon // Adv. Funct. Mater. – 2007. – V. 17, № 11. – P. 1765 – 1774.
18. Small-diameter silicon nanowire surfaces / D.D.D. Ma, C.S. Lee, F.C. K.Au, S.Y. Tong,

S.T. Lee // Science. – 2003. – V. 299, № 5614. – P. 1874 – 1877.
19. 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 // J. Power Sources. – 2009. – V. 189, № 2. – P. 1132 – 1140.
20. Alloy formation in nanostructured silicon / B.Gao, S.Sinha, L.Fleming, O.Zhou // Adv. Mater. – 2001. – V. 13, № 11. – P. 816 – 819.
21. Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries / J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.E. Sung, S.M. Oh // Electrochem. Solid-State. Lett. – 2004. – V. 7, № 10. – P. 306 – 309.
22. Свойства неорганических соединений. Справочник / Ефимов А.И. и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.
23. Study on solid-electrolyte-interphase of Si and C-coated Si electrodes in lithium cells / Y.-C. Yen, S.-C.Chao, H.-C.Wu, N.-L.Wu // J. Electrochem. Soc**.** – 2009. – V. 156, № 2. – P. A95 – A102.
24. Correlations between surface properties of graphite and the first cycle specific charge loss in lithium-ion batteries / S.H. Ng, C. Vix-Guterl, P. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer, R. Gadiou, M.E. Spahr, D. Goers, P. Novak // Carbon. – 2009.– V. 47, № 3. – P. 705 – 712.
25. Куксенко С.П., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т.. Полисилоксаны как адсорбционный тип добавки в электролит литий – ионных аккумуляторов. В: Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Материалы XIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. Москва–Клязьма, 20-24 апреля 2009. – С. 147.

A CARBON COATING OF MICRO- AND NANOSILICON: PROGRESS OF SILICON ANODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

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

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164 spkuksenko@rambler.ru

Comparative analyses of micro- and nanosilicon powders with and without carbon coating as anodes for Li-ion batteries have been carried out. Studies of morphology, nature of the surface compounds, and electrochemical performance of these materials were made by SEM, XPS, and electrochemical methods. Two fundamental factors that crucially improve cycling of silicon: preparing of carbon coating that able to effectively oppose to the pressure which generated by swelling lithium-silicon alloy and removing of the side processes of lithium reactivity with native layers of oxide and silanol groups, humidity surface and hydrogen groups in the silicon structure have been proposed. Carbon-coated nanosilicon has revealed the reversible capacity equal 2029 mAh/g, first cycle efficiency 81.3 % and capacity retention 91.6 % after 50 cycles in the mode: cc/cv (C/2, 5 mV, C/200), cc(C/2, 1.0 V).