

Н.М. Леонова, А.М. Леонова, Т.А. Гевел,
А.А. Трофимов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков
(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С КОМПОЗИТНЫМ КРЕМНИЕВЫМ АНОДОМ

Литий-ионные источники тока являются одними из лучших кандидатов для хранения электроэнергии, однако по-прежнему актуальными представляются поиски безопасных электролитов, а также более энергоемких и эффективных с точки зрения циклируемости и кулоновской эффективности анодных материалов [1]. Перспективными материалами для изготовления анодов являются кремний и композиты на его основе, при этом эффективность их работы может быть обеспечена при использовании нано-размерных частиц кремния с воспроизводимой морфологией.

В настоящей работе с использованием электролитически полученного кремния были изготовлены кремниевые композиционных аноды литий-ионного источника тока и определен коэффициент диффузии лития в них.

Электроосаждение кремния производили на графитовый катод из расплава $KCl-CsCl$ с добавкой 0.03 мас.% K_2SiF_6 при температуре $690^\circ C$ в гальванодинамическом режиме в течение 2 часов. Морфологию и элементный состав полученного материала изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4.

Коэффициент диффузии ионов лития в полученном кремнии в составе литий-ионного источника тока определяли методом гальваностатического прерывистого титрования (GITТ) [1]. Для этого изготавливали анодную пасту в составе (мас.%) 80Si-10C-10(КМЦ+ $H_2O_{\text{дисст}}$), которую наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 часов при $100^\circ C$ и переносили в герметичный перчаточный бокс с атмосферой аргона, где конструировали макет литий-ионного источника тока [2]. В качестве противоэлектрода использовали литиевую фольгу толщиной 1 мкм, в качестве электролита - $LiPF_6$, растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Эксперименты по циклированию проводили с использованием потенциостата Zive-SP2. Коэффициент диффузии ионов лития рассчитывали по данным метода гальваностатического прерывистого титрования. Для этого на систему накладывали

постоянный ток (I_0) в течение некоторого промежутка времени (t) и производили измерение потенциала (E) от времени (t).

На рис. 1 представлены микрофотографии электроосажденного из расплава $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ кремния. Как видно, осадок представлен волокнами кремния со средним диаметром до 700 нм.

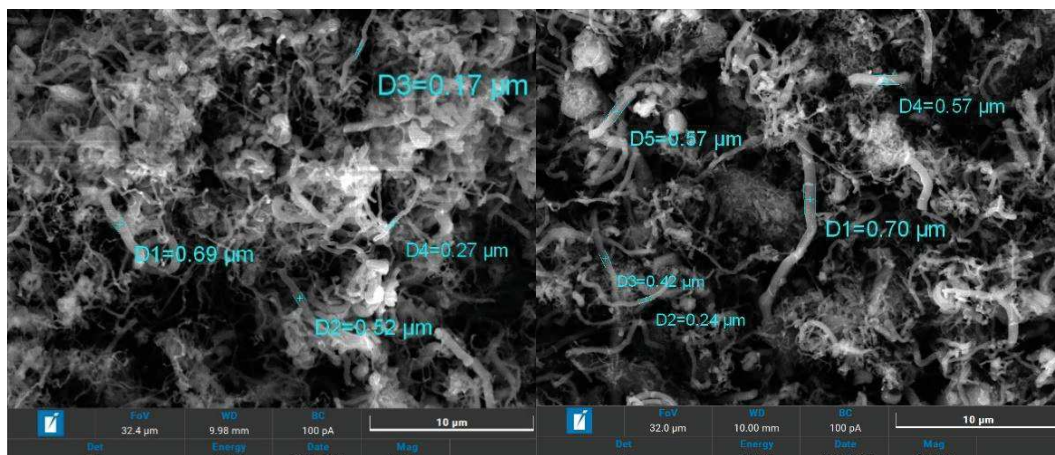


Рисунок 1 – Микрофотография кремния, полученного при электролизе расплава $KCl-CsCl-K_2SiF_6$ в гальванодинамическом режиме

На рис. 2 приведен график зарядной кривой, полученный методом ГИТ в гальваностатическом режиме током $C/10$, время релаксации составило – 10 минут.

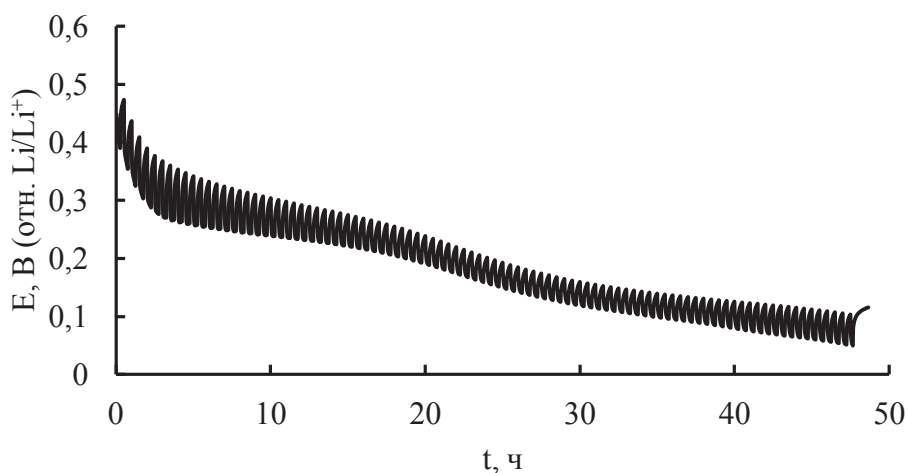


Рисунок 2 – Зарядная кривая током $C/10$, полученная гальваностатическим прерывистым титрованием

Для определения коэффициентов диффузии ионов лития (D_{Li^+}) использовали уравнение: [3]

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{n_m V_m}{S} \right) \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

где ΔE_t - полное переходное изменение напряжения ячейки для приложенного тока за время τ , а ΔE_s - изменение установившегося напряжения ячейки для этого шага; $n_m = \frac{I_0 \tau}{Fz}$ - число молей активного вещества.

Диапазон D_{Li^+} в полученных из расплава KCl-CsCl-K₂SiF₆ волокнах кремния составил $8,9 \cdot 10^{-9} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Значительный разброс D_{Li^+} в ходе зарядки объясняется образованием кристаллической фазы Li₁₅Si₄. Согласно [4], увеличение содержания лития в кремнии приводит к снижению коэффициента диффузии, однако при приближении к кристаллическому Li₁₅Si₄ коэффициент диффузии должен возрастать.

Волокна демонстрируют значительно более высокие D_{Li^+} , что характерно для нано-размерных частиц кремния. Данные материалы требуют дальнейшего изучения, в частности получение осадков при различных режимах электролиза, а также определение диффузии ионов лития в них.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Cabanero M.A. Direct determination of diffusion coefficients in commercial Li-ion batteries / M.A. Cabanero, N. Boaretto, M. Roder, J. Muller [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2018. – Vol. 165. – P. A847-A855.
- 2 Leonova A.M. Electrodeposition of silicon from molten KCl-K₂SiF₆ for lithium-ion batteries / A.M. Leonova, N.M. Leonova, A.A. Trofimov, T.A. Gevel // J. Electrochem. Soc. – 2022. – DOI: 10.1149/1945-7111/ac4d6b.
- 3 Pfaffmann L. Investigation of the electrochemical active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO₄ staining method / L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Muller [et. al.] // J. Power Sources. – 2016. – P. 1-29.
- 4 Ding N. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si / N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao [et. al.] // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180. – P. 222-225.