

Леонова Н. М. (1), Леонова А. М. (1),  
Трофимов А. А. (1,2), Зайков Ю. П. (1,2)

(1) Уральский федеральный университет,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

(2) Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул.  
Академическая, 20, Екатеринбург, 620137, Россия

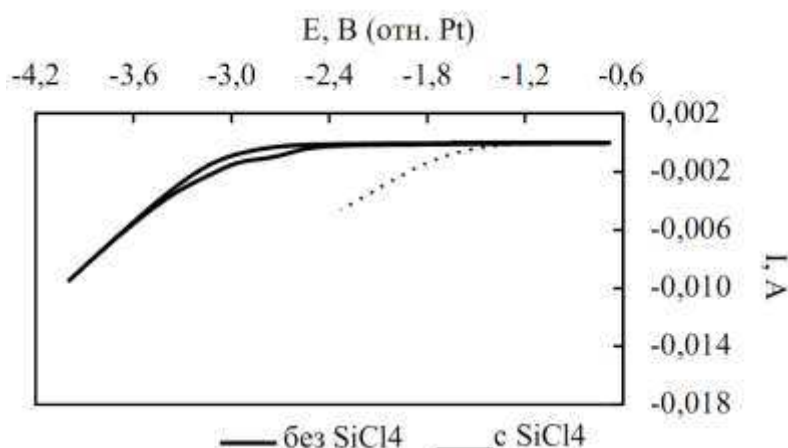
## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящее время кремний является незаменимым полупроводником для устройств электронной промышленности и фотоэлектрических преобразователей. Также данный материал является потенциально лучшей заменой графитового анода литий-ионных источников тока, поскольку он обладает высокой теоретической емкостью 4200 мАч/г. Его существенно проблемой является объемное расширение (400%) и низкая практическая емкость. Решением этой проблемы является использование тонких пленок. Их удельные начальные емкости составляют 2500-3500 мАч/г [1]. Однако недостатком тонкопленочных анодов является толщина пленки кремния. Достоинствами кремниевых тонкопленочных анодов является стабильность, сохранение емкости, а также они работают быстрее из-за более коротких путей введения / удаления Li-ионов.

В настоящее время разработано и внедрено множество способов («Сименс»-процесс, метод Чохральского, карботермический метод и др.) получения высокочистого кремния, однако все они требуют высоких температур. Разрабатываются как химические (электроосаждение кремния из органического электролита, химическое осаждение из газовой фазы и другие), так и физические методы (магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение и другие) получения тонких пленок кремния. Электроосаждение кремниевых тонких пленок считается простым и недорогим способом. Недостатком такого метода является нестабильность источника кремния ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiBr}_4$  и другие) на воздухе и в водных средах, а также электрохимическое разложение электролита и внедрение его в осадок. К достоинствам стоит отнести низкие энергетические затраты, а также возможность осаждения на большое количество материалов, что затруднено при использовании высокотемпературных методов, ввиду образования силицидов. Целью данной работы являлось исследование процессов протекающих при осаждении кремния в органических электролитах.

Все эксперименты были проведены с помощью элеткрохимической станции ZiveLab SP2. Электроосаждение кремния проводилось в перчаточном боксе в атмосфере аргона, при комнатной температуре. Состав электролита: 0,5М  $\text{SiCl}_4$ , 0,1М тетрабутиламмоний хлорид (ТВАСl), в качестве растворителей использовали пропиленкарбонат (РС), ацетонитрил (АСN), диметилсульфооксид (DMSO). В качестве рабочего электрода использовалась медная и никелевая фольга. Электродом сравнения служила платиновая проволока, противозлектродом – платиновая пластина. Содержание воды в приготовленном электролите определялось с использованием титратора Карл-Фишера и составляет 30-80 ppm. Также проводили эксперимент по стабильности раствора ввиду большого давления паров (200 мм.рт.ст при 25°C)  $\text{SiCl}_4$ .

На рисунке 1 показаны циклические вольтамперограммы без и с добавлением  $\text{SiCl}_4$ , растворитель РС при скорости развертки 0 мВ/с.

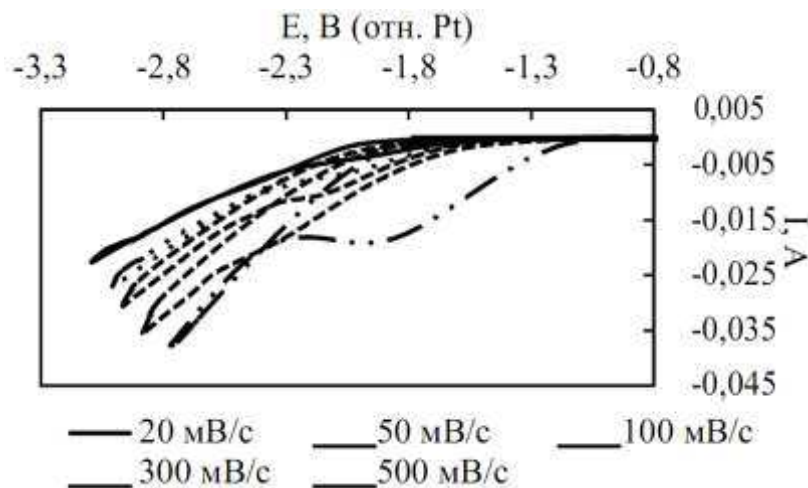


**Рисунок 1. – Циклические вольтамперограммы (без / с добавлением  $\text{SiCl}_4$ , медная подложка) при скорости развертки 100 мВ/с**

Из графика на рисунке 1 видно, что при добавлении  $\text{SiCl}_4$  происходит значительный рост тока во всех используемых растворителях. Были получены циклические зависимости при различных скорости развертки потенциала, на рисунке 2 представлена зависимость в электролите на основе ацетонитрила.

Потенциал для осаждения кремния был выбран в области пика на циклической вольтамперограмме. Осаждение кремния при потенциалах -3,1 В; -2,0 В; -3,4 В в растворе 0,5М  $\text{SiCl}_4$ , 0,1М ТВАСl и растворителями РС, АСN и DMSO подтверждается картами распределения элементов полученных на электронном микроскопе Phenom ProX при анализе образцов полученных методом

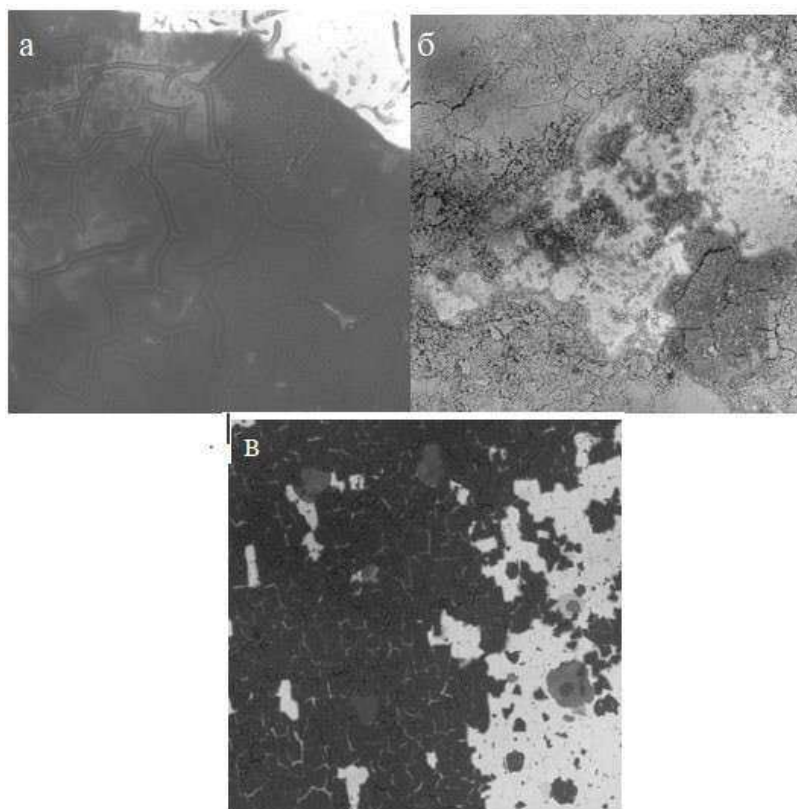
потенциостатического электролиза при потенциалах отрицательнее 3 В (рисунок 3). В некоторых работах имеются данные об осаждении кремния при потенциалах менее 2В [2], однако наши исследования свидетельствуют об отсутствии восстановления кремния на поверхности медной и никелевой подложки при данном потенциале. В литературе имеется информация о восстановлении в данной области воды [3].



**Рисунок 2. – Циклическая вольтамперограмма при разных скоростях на медной подложке в электролите на основе ацетонитрила**

Наименьшее количество трещин и однородность покрытия наблюдается на медных и никелевых подложках в электролитах на основе пропиленкарбоната. Увеличение времени осаждения приводит к зарастиванию трещин и образованию сплошных пленок, однако после прохождения заряда в  $\square 15 \text{ Кл/см}^2$  и увеличения толщины пленки до 3 мкм происходит отслаивание пленки от подложки. В электролитах на основе ацетонитрила покрытие напоминает многослойное с множественными трещинами, доходящими до подложки. Осаждение кремния в DMSO не происходит, на поверхности наблюдаются только разрозненные участки с очень малым содержанием кремния.

Исследование элементного состав пленок указывает на большое содержание примесей в осадке, преимущественно кислород (до 40% мас.), углерод, хлор. Данные примеси делают невозможным использование полученного таким образом кремния в устройствах преобразования энергии, однако не ограничивает возможное использование в литий-ионных источниках тока.



**Рисунок 3. – Внешний вид осадков на медной подложке после потенциостатического электролиза в растворах: а – РС, б – АСN, в 2013 DMSO.**

Темный цвет соответствует кремнию, светлый - медная подложка.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037)

#### ЛИТЕРАТУРА

1 A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries / A. Mukanova, A. Jetybayeva, Seung-Taek Myung [et. al.]

// Materialstoday energy. – 2018. – Vol. 9. – С. 49-66.

2 Amorphous nanosizedsilicon silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries / W. Li, X. Guo, Y. Lu [et. al.] // Energy Storage Materials. – 2017. – С. 203-208.

4. Electrodeposition of amorphous silicon anode for lithium ion batteries / R. Epur, M. Ramanathan, F. R. Beck [et. al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2012. – Vol. 177. – С. 1157-1162.