

УДК 544.654; 544.643.076.2

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

РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С АНОДАМИ НА ОСНОВЕ НАНО-РАЗМЕРНОГО КРЕМНИЯ

В настоящее время активно изучается возможность создания литий-ионных источников тока (ЛИИТ) с анодами на основе кремния, поскольку теоретическая емкость таких анодов на порядок выше емкости графитовых [1, 2]. Основной проблемой разработки таких ЛИИТ является деградация анодов из микрокристаллического кремния при циклировании. При использовании анодов на основе нано-размерных частиц кремния данная проблема может быть решена, в связи с чем в данной работе были изучены энергетические характеристики ЛИИТ с анодами на основе нано-размерного кремния, полученного электролизом расплавов $KCl-K_2SiF_6$ и $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$ [3, 4]. Исследована морфология материала, проведены циклические испытания полуячейки и определены емкостные характеристики кремниевого анода в литий-ионных аккумуляторах.

Электроосаждение кремния проводили на стеклоуглеродных подложках при катодном перенапряжении 0.1, 0.15 и 0.25 В в течение одного часа, после чего полученный кремний отделяли от остатков электролита, и его состав и морфологию определяли методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентным анализом.

Из полученного кремния изготавливали анодную пасту в составе (мас.%) 80Si-10C-10(PVdF+NMP), которую наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили и переносили в герметичный с перчаточный бокс аргоном, где производили сборку ЛИИТ. В качестве рабочего электрода использовалась стальная сетка с нанесенной пастой, противоэлектродом и электродом сравнения служила литиевая фольга толщиной 1 мкм. Все электроды были разделены сепараторами. В качестве электролита использовали 1 М $LiPF_6$, растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Эксперименты по циклированию проводили с использованием потенциостата Zive-SP2.

На рисунке 1 приведены микрофотографии осадков, полученных в расплавах $KCl-K_2SiF_6$ и $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$ в зависимости от катодного перенапряжения. В расплаве $KCl-K_2SiF_6$ были получены

волокна кремния со средним диаметром 300-400 нм, а в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ - упорядоченные трубки и иглы, длиной 30-60 мкм и диаметром 200-400 нм.

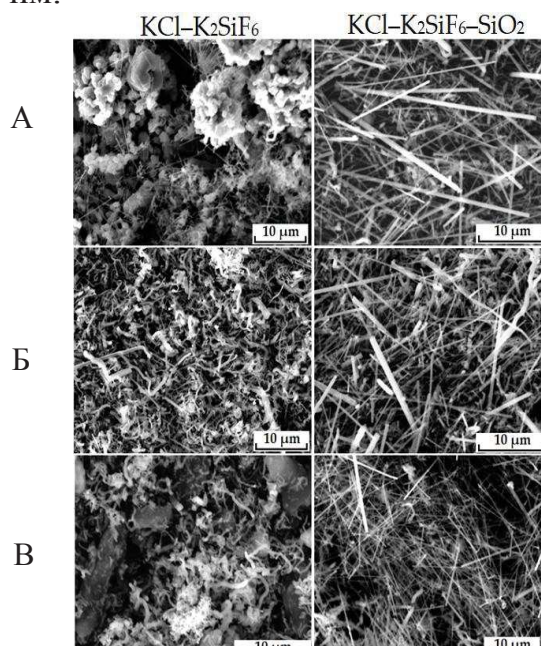


Рисунок 1 – Микрофотографии катодных осадков, полученных при электролизе расплавов $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ при 790°C и катодном перенапряжении (В): А) 0.1; Б) 0.15; В) 0.25

На рисунке 2 приведены результаты испытаний полученных образцов кремния в составе ЛИИТ при циклировании. После 15 циклов при 200 мА/г (рисунок 2а) емкость лучшего образца кремниевых волокон составила 750 мА·ч/г для образца 3, синтезированного при перенапряжении 0.25 В. Кулоновская эффективность анодного полуэлемента с кремниевыми волокнами образца 3 увеличился с 59 до 92%. Кремний, синтезированный при перенапряжении 0.15 В (образец 2), демонстрирует такую же скорость затухания емкости, но меньшую общую емкость. Однако эти образцы имеют разную кулоновскую эффективность в течение первых 10 циклов. Образец 1, имея гораздо меньшую емкость, демонстрирует лучшее сохранение емкости: 50.7% от исходной емкости после 15 циклов.

Для образцов кремния, полученных из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, емкость анода составила от 920 до 2430 мА·ч/г при зарядке и от 600 до 1300 мА·ч/г при разряде. Как видно из рисунка 2, поведение этих образцов аналогично синтезированным без добавления SiO_2 в

расплав, но для всех образцов достигаются более низкие емкости. Наибольшее значение емкости наблюдалось у образца 5, синтезированного при перенапряжении 0.15 В. Начальная кулоновская эффективность кремниевых игл/трубок составляла 44–65 %, что ниже, чем для образцов 1–3. Образец 4 демонстрирует гораздо более высокий потенциал делитирования, чем все другие образцы, вероятно, из-за более высокой скорости заряда/разряда по сравнению с другими образцами. После 15 циклов (рисунок 2б) образцы, синтезированные из расплава с добавлением SiO₂, демонстрируют более высокую кулоновскую эффективность — от 93.5 до 96.1%, а также лучшую скорость сохранения емкости. Остаточная емкость образца 5 составила 850 мАч/г, что составляет 74.5 % от исходной емкости.

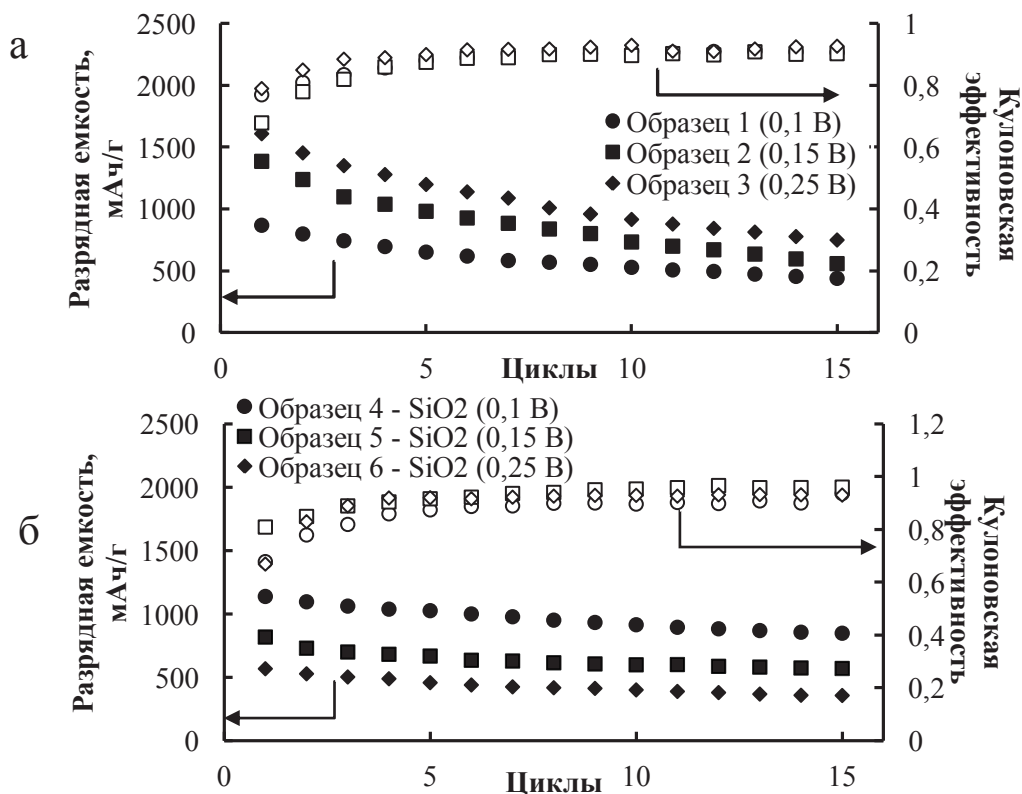


Рисунок 2 – Разрядная емкость и кулоновская эффективность ЛИИТ с анодами на основе кремния, электроосажденного из расплавов KCl-K₂SiF₆ (а) и KCl-K₂SiF₆-SiO₂ (б) при разном катодном перенапряжении

Вероятно, разница в емкостных характеристиках вызвана различной структурой кремния или составом поверхностного слоя;

однако неясны причины резкого различия в емкости образцов с одинаковой морфологией, синтезированных при разном перенапряжении осаждения.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований, направленных как на оптимизацию условий получения кремниевых осадков из исследуемых расплавов, так и на улучшение характеристик ЛИИТ с композитным анодом на основе полученного кремния.

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

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Feng, K. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications / K. Feng, M. Liu, A. G. Kashkooli [et al.] // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – P. 1702737. – DOI: 10.1002/sml.201702737.
- 2 Galashev, A. Y. Design of the high performance microbattery with silicene anode / A. Y. Galashev, A. V. Suzdaltsev, K. A. Ivanichkina // *Materials Science & Engineering B*. – 2020. – Vol. 261. – P. 114718.
- 3 Гевел, Т. А. Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ / Т. А. Гевел, С. И. Жук, Ю. А. Устинова [и др.] // *Расплавы*. – 2021. – № 2. – С. 187-198. – DOI: 10.31857/S0235010621020031.
- 4 Gevel, T. A. Silicon electrodeposition from the $KCl-K_2SiF_6$ melt // Т. А. Gevel, S. I. Zhuk, N. M. Leonova [et al.] // *Applied Science*. – 2021. – Vol. 11. – 10927. DOI: 10.3390/app112210927.