УДК 546.62:546.831.4:546.05

ЛИТИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

LITHIATION OF THE ELECTRODEPOSITED SILICON THIN FILMS

Леонова Анастасия Максимовна
аспирант кафедры технологии
электрохимических производств,
Уральский федеральный университет

Леонова Наталия Максимовна
аспирант кафедры технологии
электрохимических производств,
Уральский федеральный университет

Суздальцев Андрей Викторович
доктор химических наук,
заведующий научной лабораторией
электрохимических устройств и материалов,
Уральский федеральный университет
a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Аннотация. Тонкопленочные кремниевые электроды являются одними из перспективных анодных материалов для литий-ионного источника тока. В настоящей работе изучено поведение при многократном литировании образцов пленок кремния толщиной 3–4 мкм, электроосажденных из расплавленного галогенидного электролита. Исследована кинетика литирования кремниевых пленок и их базовые эксплуатационные характеристики в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока.

Ключевые слова: кремний, тонкая пленка, электроосаждение, литирование, разрядная емкость.

Leonova Anastasia Maksimovna
Postgraduate Student of the Department
of Electrochemical Production Technology,
Ural Federal University

Leonova Natalia Maksimovna
Postgraduate Student of the Department
of Electrochemical Production Technology,
Ural Federal University

Suzdaltsev Andrey Viktorovich
Doctor of Chemical Sciences,
Head of the Scientific Laboratory
of Electrochemical Devices and Materials,
Ural Federal University
a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Annotation. Silicon thin film electrodes are one of the promising anode materials for lithium-ion current source. In the present work, the lithiation behavior of 3–4 μm thick silicon film samples electrodeposited from a molten halide electrolyte has been studied during multiple lithiation. The lithiation kinetics of silicon films and their basic performance characteristics as part of the anode half-cell of a lithium-ion current source have been investigated.

Keywords: silicon, thin film, electrodeposition, lithiation, discharge capacity.

Благодарность. *Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2025-258 от 17.01.2025 г. (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2025-0002).*

Введение

Развитие портативных электронных устройств, электротранспортных средств и беспилотных аппаратов приводит к необходимости разработки новых источников энергии с повышенной удельной мощностью [1]. Одним из путей повышения удельной мощности литий-ионных аккумуляторов является использование анодов на основе кремния, емкость по литию которого на порядок превышает емкость используемых в настоящее время графитовых анодов [2]. Проблемой использования кремниевых анодов является объемное расширение кремния при литировании, которое предлагается снижать за счет использования смесей из субмикронных частиц кремния с графитом, композиционных материалов на основе кремния, а также тонких пленок кремния [2]. В источниках научно-технической информации преимущественно приведены многообещающие результаты по литированию электрохимически синтезированных субмикронных и нано-размерных волокон, проволок, нитей и трубок, в то время как электроосажденные пленки кремния преимущественно были изучены на предмет их использования для преобразования солнечной энергии [3]. В предыдущей работе [4] нами была показана принципиальная возможность использования для многократного литирования кремниевой пленки, электроосажденной на стеклоуглеродной подложке из хлоридного расплава. Однако в ходе литирования было отмечено снижение разрядной емкости по причине объемного расширения и разрушения пленки, на основании чего было сделано предположение о необходимости ограничения заряда кремниевой пленки в дальнейших исследованиях.

В настоящей работе изучено поведение электроосажденных пленок кремния при многократном литировании образцов в условиях ограничения зарядной емкости.

Эксперимент

В качестве образцов использовали пленки кремния толщиной около 3,5 мкм, полученные в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН путем электроосаждения из расплава

KI-KF-KCl-K_2SiF_6 при ранее описанных параметрах [5]. Фотография и микрофотография типичной исходной пленки кремния приведена на рисунке 1.

Образцы электроосажденных пленок кремния на стеклоуглероде использовали непосредственно в качестве анода на токоподводе в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока без дополнительной обработки.

Электрохимические характеристики образцов исследовали в 3-элеткродной ячейке, где в качестве противоэлектрода и электрода сравнения выступала литиевая фольга. Сборку проводили в перчаточном боксе (O_2, H_2O < 0,1 ppm) в атмосфере аргона. Все электроды были разделены полипропиленовым сепаратором и плотно размещены в ячейке из фторопласта. В качестве электролита использовали 1М раствор $LiPF_6$ в смеси карбонатов EC/DMC/DEC. Электрохимические измерения и циклирование проводили с использованием потенциостата Zive-SP2 (WonATech, Республика Корея) и потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

Циклирование выполняли в гальваностатическом режиме при разных токах заряда/разряда в области потенциалов от 1,50 до 0,05 В (отн. потенциала Li/Li^+).

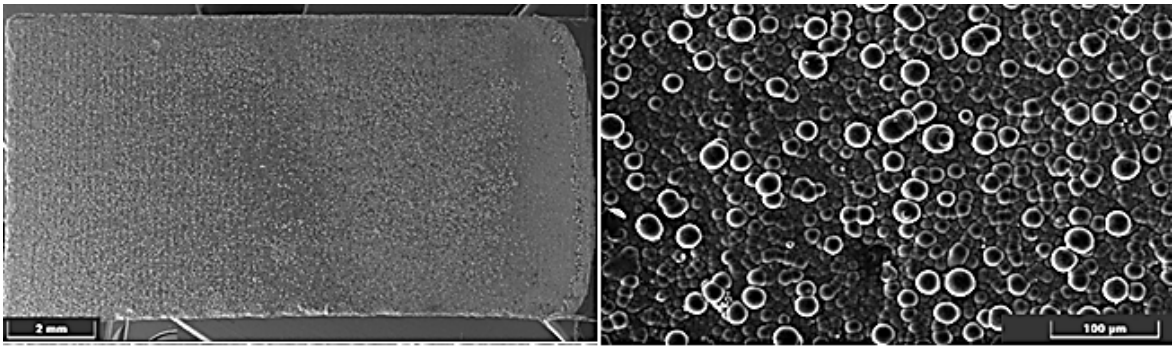

Рисунок 1 – Фотография и микрофотография пленки кремния, электроосажденной на стеклоуглеродной подложке в расплаве KI-KF-KCl-K_2SiF_6 при температуре 700 °С и перенапряжении 200 мВ

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены вольтамперные зависимости, характеризующие кинетику литирования и делитирования образцов тонкопленочных кремниевых анодов в ходе первого цикла при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с. При 1-м сканировании у всех образцов наблюдаются катодные пики при потенциалах около 1,4 и 2,0 В, связанные с необратимым разложением электролита и примесей в нем. При потенциале около 0,55 В наблюдается пик, который может быть связан с формированием слоя SEI на поверхности кремния. Литирование образцов наблюдается при потенциале отрицательнее 0,5 В, что соответствует ранее полученным результатам и представлениям о литировании кремния [1, 2]. На зависимостях также наблюдается формирование нуклеационной петли, указывающей на вероятное зарождение фазы лития на поверхности кремниевых пленок.

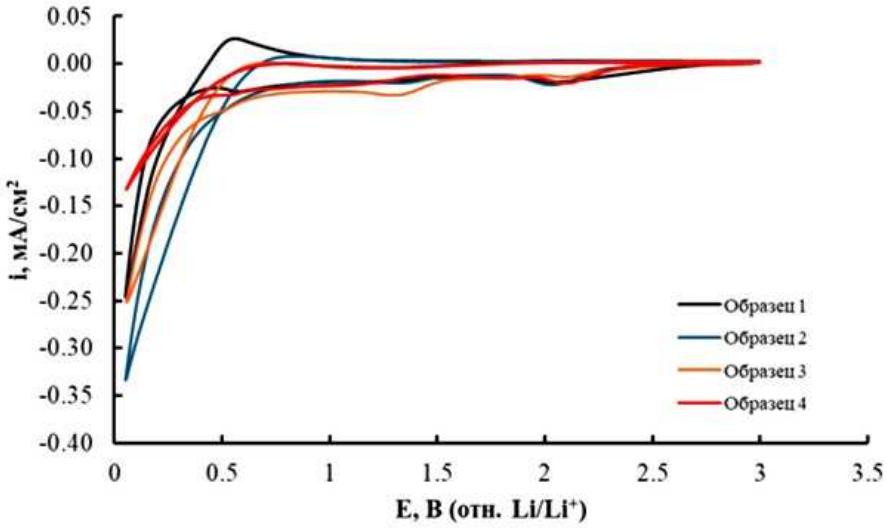

Рисунок 2 – Вольтамперные зависимости, полученные для образцов тонкопленочных кремниевых анодов в ходе 1 цикла литирования/делитирования при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с

На рисунке 3 приведены примеры зависимостей изменения разрядной емкости и Кулоновской эффективности процесса литирования/делитирования пленки кремния в условиях ограничения ее заряда по литию до 1000 мАч/г. При первом циклировании разрядная емкость не превышает 200 мАч/г, а Кулоновская эффективность, соответственно, составляет не более 20 %. К 50-му циклу разрядная емкость достигает 980–998 мАч/г, что соответствует Кулоновской эффективности на уровне 98–100 %. Такое поведение можно объяснить постепенной активацией кремниевого материала для взаимодействия с литием. Аналогичные зависимости были получены ещё для трех образцов электроосажденных пленок кремния, а также при последующем многократном литировании/делитировании пленки кремния в условиях ограничения зарядной емкости до 2000 мАч/г.

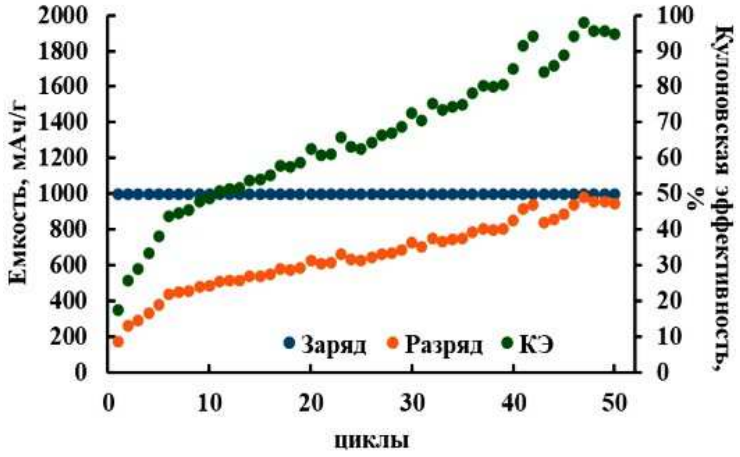

Рисунок 3 – Изменение разрядной емкости и Кулоновской эффективности образцов 1–4 при их циклировании током C/10 и ограничением зарядной емкости до 1000 мАч/г

Для образцов, продемонстрировавших наилучшие характеристики, было выполнено литирование/делитирование разными токами при ограничении зарядной емкости до 4000 мАч/г. Из представленных на рисунке 4 результатов видно, что при циклировании образцов током C разрядная емкость достигала 3850 мАч/г, а Кулоновская эффективность – 95 %. При циклировании током 2C наблюдали снижение разрядной емкости до 3300 мАч/г, при этом Кулоновская эффективность составила до 98–100 %.

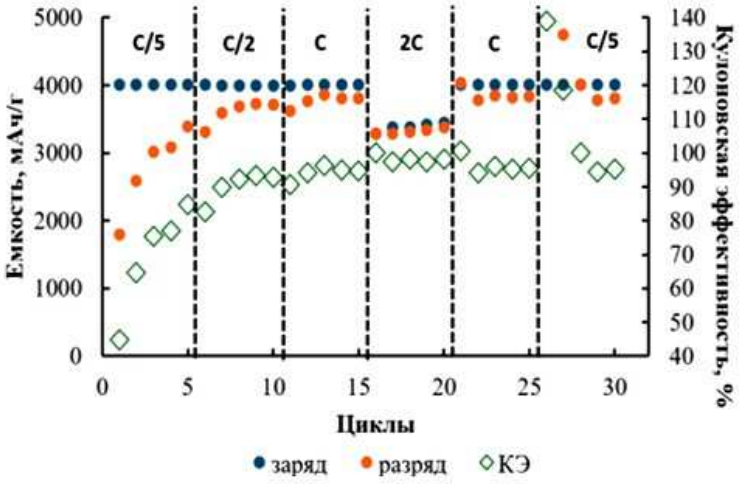

Рисунок 4 – Разрядная емкость и Кулоновская эффективность образца электроосажденной пленки при ее циклировании разными токами

По окончании экспериментов по циклированию было отмечено частичное разрушение и отслоение пленок кремния от стеклоуглеродной подложки, однако результаты в целом указывают на необходимость дальнейшего изучения применения тонкопленочных кремниевых анодов в литий-ионном источнике тока.

Выводы

В работе изучено поведение электроосажденных пленок кремния на стеклоуглеродной подложке (токоподводе) в составе анодного полуэлемента литий-ионного источника тока в условиях ограни-

чения заряда по литию до 1000, 2000 и 4000 мАч/г. Закономерности литирования пленок кремния соответствуют ранее полученным результатам по литированию образцов кремния другой морфологии. Отмечена постепенная активация кремниевого материала для взаимодействия с литием и увеличение разрядной емкости к 50–100 циклу до значений, близких к зарядной емкости. Показана возможность литирования пленок кремния при относительно высоких скоростях заряда (до 2С).

Список литературы:

1. Si-based anodes: Advances and challenges in Li-ion batteries for enhanced stability / H. Zhao [et al.] // Electrochem. Energy Rev. – 2024. – Vol. 7. – № 11.
2. Galashev A.Y. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries / A.Y. Galashev, A.S. Vorob'ev // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 378. – № 138–143.
3. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии / А.В. Суздальцев [и др.] // Расплавы. – 2023. – №1. – С. 99–108.
4. Леонова А.М. Поведение электроосажденной пленки кремния на стеклоуглероде при литировании и делитировании / А.М. Леонова, Н.М. Леонова, А.В. Суздальцев // Электрохимическая энергетика. – 2024. – Т. 24(3). – С. 150–160.
5. Electrodeposition of thin silicon films from the KF-KCl-KI-K_2SiF_6 melt / M.V. Laptev [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2020. – Vol. 167. – № 042506.

List of references:

1. Si-based anodes: Advances and challenges in Li-ion batteries for enhanced stability / H. Zhao [et al.] // Electrochem. Energy Rev. – 2024. – Vol. 7. – № 11.
2. Galashev A.Y. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries / A.Y. Galashev, A.S. Vorob'ev // Electrochimica Acta. – 2021. – Vol. 378. – № 138–143.
3. A brief overview of the results of using electrodeposited silicon for energy conversion and storage devices / A.V. Suzdaltsev [et al.] // Melts. – 2023. – № 1. – P. 99–108.
4. Leonova, A.M. Behavior of an electrodeposited silicon film on glassy carbon during lithiation and delithiation / A.M. Leonova, N.M. Leonova, A.V. Suzdaltsev // Electrochemical Power Engineering. – 2024. – Vol. 24(3). – P. 150–160.
5. Electrodeposition of thin silicon films from the KF-KCl-KI-K_2SiF_6 melt / M.V. Laptev [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2020. – Vol. 167. – № 042506.