

06;07;13

Кремнийсодержащий нанокompозит для тонкопленочного литий-ионного аккумулятора

© А.Е. Бердников, В.Н. Геращенко, В.Н. Гусев, Т.Л. Кулова,
А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, А.С. Рудый, А.М. Скундин

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 5 сентября 2012 г.

Разработаны технологические основы изготовления тонкопленочного анода на основе кремнийсодержащего нанокompозита для литий-ионных аккумуляторов. Приведены результаты экспериментальных исследований зарядно-разрядных характеристик морфологии и фазового состава кремнийсодержащего нанокompозита, подтверждающие перспективность его использования в качестве анодного материала.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) емкостью от 0.5 до 10 А · h широко используются в качестве элементов питания устройств портативной электронной техники. Обычно при изготовлении аккумуляторов используется технология нанесения (намазывания) активной массы, состоящей из смеси активного вещества, электропроводной добавки и связующего. В последние годы появилась необходимость разработки ЛИА, способных к форсированному заряду и разряду. Так как скорости заряда и разряда определяются временем диффузии ионов лития в активном веществе электродов, то форсированные режимы возможны только в тонкопленочных ЛИА.

Наиболее перспективны тонкопленочные ЛИА с отрицательным электродом на основе кремния или композитов кремния с другими элементами. Кремний имеет рекордную теоретическую емкость по отношению к внедрению лития. Так, например, графит, который до сих пор используется в ЛИА, имеет теоретическую удельную емкость 372 мА · h/g. Теоретическая предельная емкость кремния по отношению

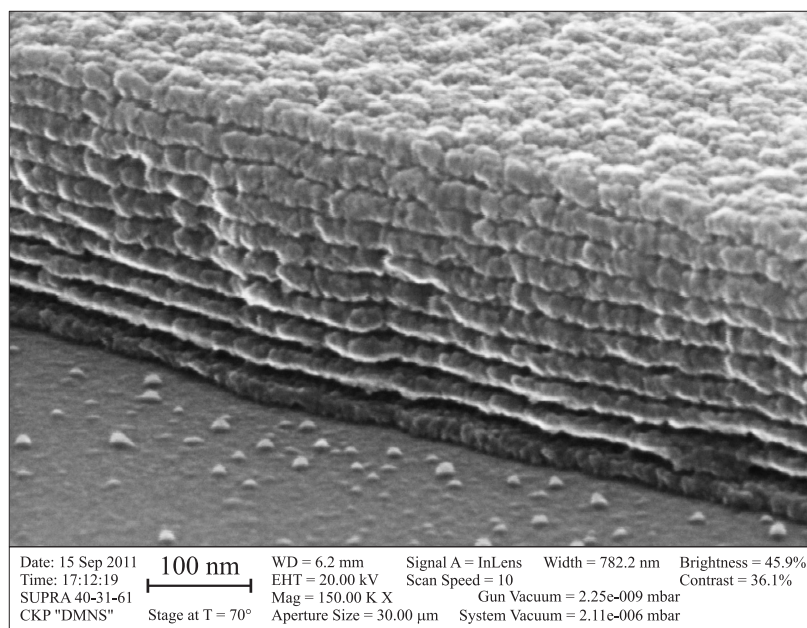


Рис. 1. Нанокompозитный анод, состоящий из чередующихся слоев кремния и двуокиси кремния. Для улучшения контраста материал протравлен в растворе, содержащем плавиковую кислоту.

к внедрению лития составляет $4211 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Однако при внедрении лития в кремний происходит огромное (2,5–3-кратное) увеличение удельного объема, приводящее к растрескиванию материала (вплоть до pulverization) и потере электрического контакта между частицами. Долгое время это обстоятельство оставалось основным препятствием к использованию кремния в ЛИА. Первые успехи были достигнуты при переходе к тонким пленкам аморфного кремния. Такие пленки получали разнообразными методами, используемыми в технологии микро- и нанoeлектроники. Более подробное описание методов получения тонких пленок аморфного кремния можно найти в литературе [1–10] и обзорах [11,12]. Основной недостаток кремниевых электродов — относительно большая деградация (потеря емкости) при циклировании заряд-разряд. Как правило, стабильность циклирования снижается с

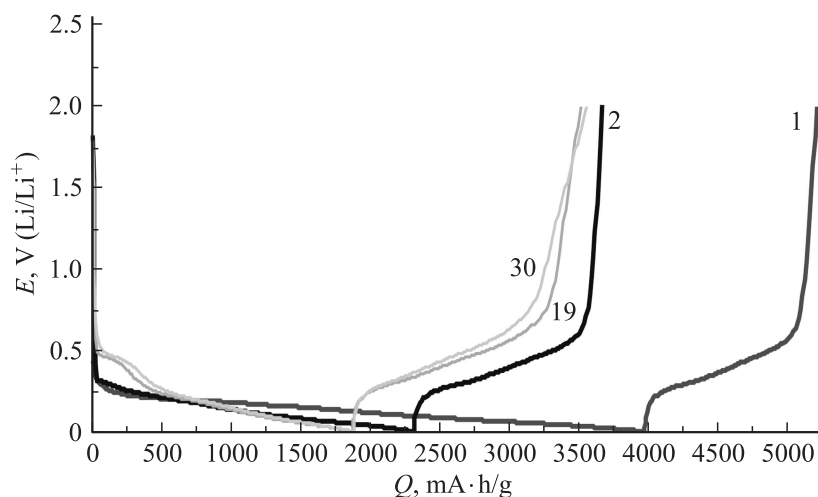


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые тонкопленочного анода на основе нанокompозита кремния с двуокисью кремния. Ток 250 mA/g ($50 \mu\text{A}$). Электролит 1 M LiClO_4 в ПК–ДМЭ (ПК–DME)(7:3). Номера циклов указаны около кривых.

ростом толщины кремниевой пленки. Для преодоления этого недостатка было предложено использовать композиты кремния с другими элементами. Наиболее популярны композиты кремния с углеродом. Такие композиты разрабатываются по большей части для обычных (относительно толстых) электродов. Этой задаче посвящено огромное количество публикаций (см., например, обзор [8]).

В данной работе излагается альтернативный подход к повышению циклируемости тонкопленочных анодов на основе композитов кремния. Суть подхода заключается в том, что анодный материал наносится на металлическую фольгу методом вакуумного магнетронного напыления при контролируемом парциальном давлении кислорода. При этом формируется тонкая ($1\text{--}2 \mu\text{m}$) пленка нанокompозитного материала Si/SiO₂, удельная емкость которой может регулироваться в пределах максимальной емкости кремния по отношению к внедрению лития. На практике этот диапазон составляет от 1000 до $2000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$.

Для иллюстрации возможностей предлагаемого метода была изготовлена сэндвич-структура, состоявшая из 10 чередующихся слоев

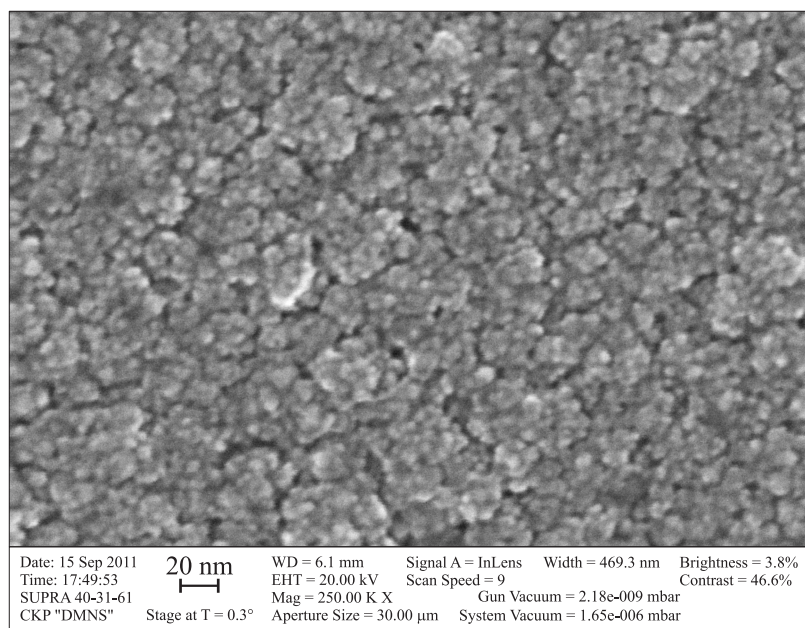


Рис. 3. Морфология поверхности нанокompозита SiO_x , полученного методом магнетронного напыления, после травления в растворе плавиковой кислоты.

кремния и двуокиси кремния (рис. 1). Зарядно-разрядные кривые этой структуры приведены на рис. 2. Кривые получены циклированием на полную глубину при токе 250 mA/g, что соответствует режиму 1 С. Как видно на рис. 2, зарядно-разрядные кривые после 20 циклов заряд-разряд практически не изменяются.

Представленная выше сэндвич-структура весьма удобна для исследования зависимости зарядно-разрядных характеристик и циклируемости от морфологии и состава нанокompозита Si/SiO_2 и малоприспособна для промышленного производства. Для условий производства более подходит процесс непрерывного осаждения кремния при заданном парциальном давлении кислорода. Получаемый материал по своей структуре также является нанокompозитом, но его удобнее описывать в терминах стехиометрии, как SiO_x , где x регулируется давлением кислорода в процессе напыления.

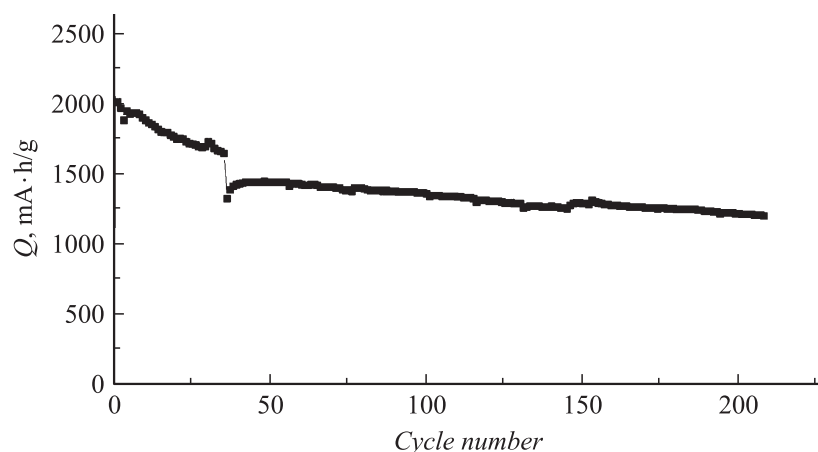


Рис. 4. Изменение разрядной емкости тонкопленочных анодов из кремнийсодержащего композита. Ток 1000 mA/g. Электролит 1M LiPF₆ в ЭК–ДЭК–ДМК (EC–DEC–DMC) (1:1:1). Подложка — титан. Разряд до 0.07 V. Разрыв на графике связан с десятидневным перерывом в циклировании.

Нанокompозитный (многофазный) состав пленок подтверждается изменением морфологии пленки при травлении в растворе плавиковой кислоты (рис. 3). При травлении происходит удаление фазы SiO_x, имеющей увеличенное содержание кислорода. Если до травления нанокompозит состоит из агломератов (от 20 до 100 nm) нанокластеров размером 5–10 nm, то после травления максимальные размеры агломератов уменьшаются до 70 nm и увеличивается площадь межзеренных границ. При этом сами агломераты по-прежнему состоят из кластеров с низким содержанием кислорода, имеющих размеры 5–10 nm. Экспериментальные образцы тонкопленочных анодов с равномерным распределением кислорода по толщине имеют практически те же значения удельной емкости, что и сэндвич-структуры, и выдерживают более 200 циклов заряд-разряд без существенного снижения удельной емкости (рис. 4).

Приведенные выше результаты являются экспериментальным подтверждением перспективности использования нанокompозита SiO_x в качестве активного вещества анода литий-ионных аккумуляторов для портативной электронной техники. Использование предлагаемого метода изготовления пленок позволит создать литий-ионные аккумуля-

ляторы с удельной энергией до $250 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ против современных $150\text{--}180 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$. Существенным преимуществом предлагаемого подхода является возможность управления удельной емкостью электрода, так как имеется потребность как в одноразовых аккумуляторах большой емкости, так и в аккумуляторах, предназначенных для длительного использования. Управляя содержанием кислорода в нанокompозите, можно менять удельную емкость анода, подгоняя ее под требования производства.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Диагностика микро- и наноструктур“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] *Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Wan-Uk Choi, Sung-Soo Kim* // J. Power Sources. 2008. V. 177. P. 590.
- [2] *Zhang T., Zhang H.P., Yang L.C., Wang B., Wu Y.P., Takamura T.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 5660.
- [3] *Cho G.B., Song M.G., Bae S.H., Kim J.K., Choi Y.J., Ahn H.J., Ahn J.H., Cho K.K., Kim K.W.* // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 738.
- [4] *Lai B., Eude L., Pereira-Ramosa J.-P., Cojocar C.S., Pribat D., Rouvière E.* // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. P. 5528.
- [5] *Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Cui Y.* // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 31.
- [6] *Chan C.K., Ruffo R., Seung Sae Hong, Huggins R.A., Yi Cui* // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 34.
- [7] *Chan C.K., Ruffo R., Seung Sae Hong, Yi Cui* // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 1132.
- [8] *Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J.* // J. Power Sources. 2007. V. 163. P. 1003.
- [9] *Брук М.А., Беспалов В.А., Логинов Б.А., Логинов В.Б., Дегтярев Николай А., Дегтярев Никита А., Зефилов И.Д., Кальнов В.А., Клочихина А.В., Кулова Т.Л., Рогинская Ю.Е., Скундин А.М.* // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 1213.
- [10] *Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Брук М.А., Жихарев Е.Н., Кальнов В.А., Логинов Б.А.* // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1289.
- [11] *Рудый А.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // Интеграл. 2009. Т. 50. № 6. С. 15.
- [12] *Рудый А.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // Интеграл. 2010. № 1. С. 19.