

13.3;06.5

Создание анода литий-ионного аккумулятора на основе нанопористого германия, сформированного имплантацией ионами серебра

© Т.П. Гаврилова¹, С.М. Хантимеров¹, В.И. Нуждин¹, В.Ф. Валеев¹, А.М. Рогов^{1,2}, А.Л. Степанов¹¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: tatyana.gavrilova@gmail.com

Поступило в Редакцию 2 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2022 г.

Принято к публикации 19 февраля 2022 г.

Исследована возможность использования слоя нанопористого Ge (*p*-Ge), сформированного при имплантации ионами Ag⁺ на подложке монокристаллического Ge (*c*-Ge), в качестве анодного электрода литий-ионного аккумулятора. Для этого была проведена ионная имплантация пластин *c*-Ge при энергии $E = 30$ keV, плотности тока в ионном пучке $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозе $D = 1.3 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Показано, что полученные губчатые слои Ag:*p*-Ge, состоящие из переплетающихся нанонитей Ge, демонстрируют высокую кулоновскую эффективность (> 97%) после первого цикла и сохранение 79.5% своей емкости после 1000 циклов.

Ключевые слова: нанопористый германий, ионная имплантация, анод, литий-ионный аккумулятор.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52364.19096

В последние годы на практике значительные усилия направлены на поиск новых материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Как показано в обзорной работе [1], в качестве рабочего анода ЛИА используется графит. Однако ограниченная энергетическая емкость графита в отношении накопления в его объеме ионов Li⁺ обуславливает необходимость использования новых более эффективных материалов. Теоретические оценки показывают, что существенно более высокими емкостными характеристиками по сравнению с графитом могут обладать другие вещества, состоящие из элементов IV группы, таких как Si, Ge, Sn и др. Среди данных материалов наиболее привлекательным является Si, обладающий наибольшими значениями емкости (> 4000 mA·h/g) при образовании силицида Li₁₅Si₄ в процессе интеркаляции ионов Li⁺ в Si [2]. Не менее перспективным для использования в качестве анодов ЛИА является Ge, в котором по сравнению с Si регистрируется более высокий коэффициент диффузии ионов Li⁺ при образовании германидов Li_{*x*}Ge_{1-*x*} [3]. Кроме того, собственная высокая электронная проводимость Ge позволит при сохранении достаточной емкости значительно увеличить скорость зарядки/разрядки аккумулятора. Однако при использовании веществ, состоящих из элементов IV группы, в качестве анодов ЛИА возникают проблемы, связанные с механическим разрушением и деградацией электрода при его циклическом литировании/делитировании. Один из способов решения данной проблемы заключается в использовании нанопористых материалов, которые позволяют ослабить механические напряжения. В этом плане определенные достижения получены на слоях нанопористого Ge (*p*-Ge) [4].

Для изготовления анодов ЛИА из *p*-Ge используются различные химические технологии, такие как электрохимическое осаждение из раствора [5], химическое осаждение из паровой фазы на структуры стеклянных опалов [6], восстановление GeO₂ газообразным H₂ [7] и др. Определенный интерес представляет физический способ создания слоев *p*-Ge для анода ЛИА методом имплантации подложек *c*-Ge ионами Ge⁺, в результате которого формируются слои *p*-Ge в виде пчелиных сот [8]. Ранее в работе [9] была продемонстрирована возможность образования губчатых имплантированных слоев *p*-Ge, состоящих из нанонитей Ge, при высокодозовой низкоэнергетической имплантации ионами Ag⁺ подложек *c*-Ge—Ag:*p*-Ge. В литературе показана возможность применения ионов Ag⁺ для улучшения характеристик материалов анода ЛИА, в частности композита Si/Ag [10] или нанокристаллического материала Li₄Ti₅O₁₂, покрытого наночастицами серебра [11]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования губчатых слоев Ag:*p*-Ge для создания анодов ЛИА. Выбор ионов Ag⁺ обусловлен показанным в литературе повышением электропроводности слоев *p*-Ge с наночастицами Ag в их структуре по сравнению с электропроводностью чистого *p*-Ge [12].

В качестве подложек для ионной имплантации использовались гладкие полированные пластины *c*-Ge толщиной 150 μm с кристаллографической ориентацией (111). Имплантация проводилась ионами Ag⁺ с $E = 30$ keV, $D = 1.3 \cdot 10^{16}$ ion/cm² при $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 при нормальном угле падения пучка ионов на поверхность *c*-Ge. В качестве рабочего вещества в камеру источника ускорителя для получения

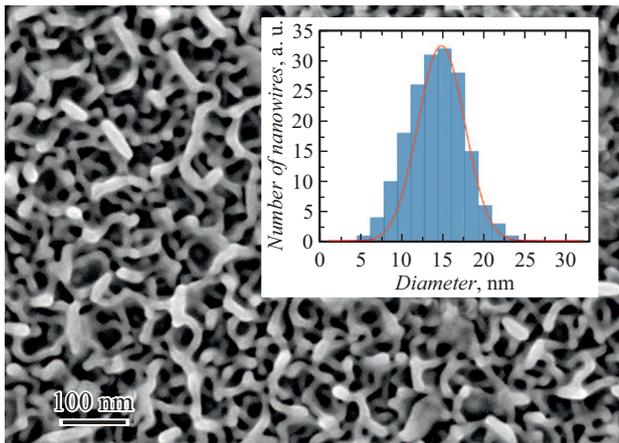


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности *c*-Ge, имплантированной ионами Ag^+ при $E = 30 \text{ keV}$, $J = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и $D = 1.3 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. На вставке приведена гистограмма распределения диаметров нанонитей Ge по размерам.

ионов Ag^+ загружалась соль AgNO_3 . Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss) был использован при ускоряющем напряжении 5 keV и плотности тока 300 pA для наблюдения морфологии поверхности образца. На рис. 1 приведено СЭМ-изображение образца $\text{Ag}:p\text{-Ge}$, из которого следует, что имплантированная поверхность представляет собой слой губчатой структуры, состоящей из переплетающихся нанонитей Ge со средним диаметром $\sim 15 \text{ nm}$.

Оценка профилей распределения примеси в образцах при ионной имплантации проводилась моделированием с помощью компьютерной программы SRIM-2011. Полученные результаты показывают, что имплантированные ионы Ag^+ залегают в Ge по гауссовой статистической кривой с максимумом на глубине $\sim 14.6 \text{ nm}$ и разбросом $\sim 6.9 \text{ nm}$, поэтому толщина легированного слоя по оценке составляет порядка 28.4 nm.

Электрохимические исследования $\text{Ag}:p\text{-Ge}$ в качестве анода ЛИА проводились гальваностатическим методом в трехэлектродной электрохимической ячейке при комнатной температуре. В качестве рабочего электрода использовался образец $\text{Ag}:p\text{-Ge}$, а противоэлектрода и электрода сравнения — пластины металлического Li. Размер рабочего электрода составлял $0.2 \times 1 \text{ cm}$, толщина $500 \mu\text{m}$. В качестве электролита использовался раствор LiPF_6 в этиленкарбонате (ЭК) и диметилкарбонате (ДМК) (1.0 M LiPF_6 в ЭК/ДМК = 50/50 (vol/vol)). Профили напряжения и характеристики цикла исследовались в диапазоне напряжений 0.01–2 V относительно Li/Li^+ при скорости заряда/разряда 0.2 C. На рис. 2 приведены гальваностатические кривые заряда/разряда образца $\text{Ag}:p\text{-Ge}$, которые отражают процесс внедрения и экстракции лития в *p*-Ge при постоянном токе. При катодной поляризации потенциал смещается в отрицательном направлении и начинается внедрение Li. Анодная часть кривой отражает процесс экстракции Li из *p*-Ge.

Как видно из рис. 2, образец показывает высокую кулоновскую эффективность (более 97%) после первого цикла и сохранение 79.5% своей емкости после 1000 циклов. Следует заметить, что реальная емкость электрода существенно выше, если принять во внимание участие в процессах литирования/делитирования именно тонкого имплантированного слоя, что требует дальнейших исследований.

Из литературы известно несколько способов снижения степени механического разрушения анодов ЛИА и повышения цикличности их функционирования в процессе зарядки/разрядки [13]. Помимо использования разнообразных наноструктурированных материалов для создания анодов (например, в виде наночастиц, нанотрубок, нанопор и т.д.) оказывается значимым применение вместо кристаллических структур аморфных фаз. Эффективность использования аморфного *p*-Ge, созданного электроосаждением в растворе, для увеличения количества циклов работы электрода была продемонстрирована в работе [14]. Исследуемые в настоящей работе губчатые слои *p*-Ge, сформированные посредством имплантации ионами Ag^+ , состоят также из аморфных нанонитей [9] в отличие от большинства образцов с нанонитями Ge, обладающими кристаллической структурой, которые синтезируются химическими и электрохимическими методами [15]. Поэтому можно полагать, что низкая деградация исследуемого электрода в процессе зарядки/разрядки вплоть до 1000 циклов связана с формированием именно аморфных слоев $\text{Ag}:p\text{-Ge}$ в процессе имплантации. С другой стороны, из литературы известно, что более продолжительная механическая устойчивость и циклическая работоспособность химически изготовленного *p*-Ge наблюдаются в содержащих Ag образцах (по сравнению с чистым *p*-Ge), поскольку Ag препятствует агломерации и слипанию нанонитей активного материала Ge при его расширении в процессе литирования [1]. Таким

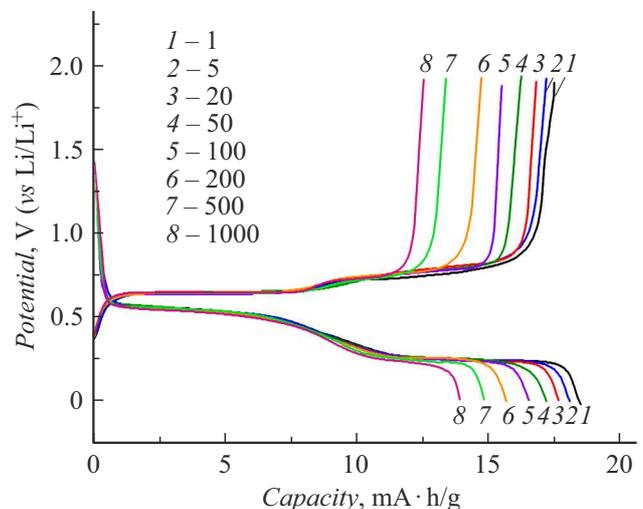


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые анода ЛИА на основе $\text{Ag}:p\text{-Ge}$ для различного числа циклов.

образом, низкая деградация образца также может быть связана с присутствием ионов Ag^+ .

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность создания анодов ЛИА на основе губчатых слоев $\text{Ag}:p\text{-Ge}$, состоящих из нанонитей Ge, сформированных на подложке $c\text{-Ge}$ при имплантации ионами Ag^+ . Электрохимические исследования процессов литирования/делитирования демонстрируют сохранение работоспособности созданного электрода без существенных механических разрушений вплоть до 1000 циклов заряда/разряда.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-10216).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R.P. Zaccaria, C. Capiglia, *J. Power. Sources*, **257**, 421 (2014). DOI: 10.1016/j.powsour.2013.11.103
- [2] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, G. Wu, *Nano Energy*, **27**, 359 (2016). DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.07.023
- [3] H. Tian, F. Xin, F. Wang, W. He, W. Han, *J. Materiomics*, **1**, 153 (2015). DOI: 10.1016/j.mat.2015.06.002
- [4] A.N. Sosa, I. Gonzalez, A. Trejo, Á. Miranda, F. Salazar, M. Cruz-Irisson, *J. Comput. Chem.*, **41**, 2653 (2020). DOI: 10.1002/jcc.26421
- [5] I.M. Gavrilin, Yu.O. Kudryashova, A.A. Kuz'mina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, V.V. Emets, R.L. Volkov, A.A. Dronov, N.I. Borgardt, S.A. Gavrilov, *J. Electroanal. Chem.*, **888**, 115209 (2021). DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115209
- [6] T. Song, Y. Jeon, M. Samal, H. Han, H. Park, J. Ha, D.K. Yi, J.-M. Choi, H. Chang, Y.-M. Choi, U. Paik, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9028 (2012). DOI: 10.1039/c2ee22358a
- [7] K. Mishra, X.-C. Liu, F.-S. Ke, X.-D. Zhou, *Composites B*, **163**, 158 (2019). DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.10.76
- [8] K.S. Jones, B.R. Yates, B.L. Darby, *Structures including porous germanium, methods of making, and methods of use therefore*, US patent N 0127580 (2014).
- [9] A.L. Stepanov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, A.M. Rogov, V.V. Vorobev, *Vacuum*, **152**, 200 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.03.030
- [10] Q. Hao, D. Zhao, H. Duan, Q. Zhou, C. Xu, *Nanoscale*, **7**, 5320 (2015). DOI: 10.1039/C4NR07384C
- [11] Z. Liu, N. Zhang, Z. Wang, K. Sun, *J. Power Sources*, **205**, 479 (2012). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.068
- [12] J. Zhou, P. Huang, Q. Hao, L. Zhang, H. Liu, C. Xu, J. Yu, *Chin. J. Chem.*, **39**, 2881 (2021). DOI: 10.1002/cjoc. 202100288
- [13] X. Liu, X.-Y. Wu, B. Chang, K.-X. Wang, *Energy Storage Mater.*, **30**, 146 (2020). DOI: 10.1016/j.ensm.2020.05.010
- [14] X. Sheng, Z. Zeng, C. Du, T. Shu, X. Meng, *J. Mater. Sci.*, **56**, 15258 (2021). DOI: 10.1007/s10853-021-06264-8
- [15] Y. Liu, S. Zhang, T. Zhu, *ChemElectroChem*, **1**, 706 (2014). DOI: 10.1002/celec.201300195