

Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния

© Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, О.И. Коньков*, Е.И. Теруков*[†], И.Н. Трапезникова*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 июня 2005 г. Принята к печати 1 июля 2005 г.)

Исследована электрохимическая интеркаляция лития в тонкие пленки $a\text{-Si:H}$, полученные при температурах 100 и 250°C на подложках из нержавеющей стали. Интеркаляционная емкость пленок, полученных при 250°C, составляет ~ 1750 и $\sim 500 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ в первом и сотом циклах. Коэффициент диффузии лития в пленках составляет $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{с}$.

PACS: 82.47.Aa, 66.30.Qa, 73.740.Mn, 66.30.Jt

1. Введение

В последнее время получили большое развитие литий-ионные аккумуляторы. Работа таких аккумуляторов основана на явлении интеркаляции лития в некоторые материалы. В современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготавливают из графита или иного углеродного материала, в качестве активного материала положительного электрода используют литированные оксиды кобальта, никеля или марганца, а электролит представляет собой раствор соли лития в безводном органическом растворителе. При зарядке аккумулятора происходит экстракция лития из материала положительного электрода и внедрение лития в материал отрицательного электрода. При разрядке эти процессы меняются на обратные. Важнейшая характеристика материала электрода — его интеркаляционная емкость, т.е. количество электричества, которое можно сообщить электроду при полной зарядке, в расчете на единицу массы или объема. Например, при полной зарядке углеродного материала образуется соединение LiC_6 , что соответствует интеркаляционной емкости $Q = 372 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Другая важная характеристика электрода — скорость, с которой может протекать реакция интеркаляции–деинтеркаляции и которая определяется скоростью диффузии лития в твердой фазе.

Кремний способен образовывать соединения с литием, содержащие до 4.4 атомов Li на 1 атом Si, что соответствует интеркаляционной емкости $Q \approx 4200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ [1]. К сожалению, при интеркаляции лития в кристаллический кремний происходит сильное (почти трехкратное) увеличение удельного объема, приводящее к разрушению электрода. В литературе недавно появились сообщения о том, что тонкие пленки аморфного кремния не разрушаются при интеркаляции лития [2–7].

2. Методика эксперимента

Исследуемые электроды представляли собой пленки аморфного гидrogenизированного кремния $a\text{-Si:H}$, полу-

ченные методом высокочастотного тлеющего разряда из силана, осажденные на подложки из нержавеющей стали при температурах 100 и 250°C по методике, описанной в [8]. Толщина этих пленок составляла соответственно ~ 0.8 и $\sim 0.6 \text{ мкм}$, а масса 100 и 75 мкг. Электроды исследовали методами циклической хронопотенциометрии, циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые тонкопленочных электродов из аморфного кремния, полученных осаждением при температурах 100 и 250°C. На катодной и анодной ветвях кривых регистрируются четкие площадки, относящиеся к процессам внедрения и экстракции лития. Кривые аналогичного вида приводятся в [2–7]. Большое различие между потенциалами внедрения и экстракции лития также характерно для тонкопленочных электродов из аморфного кремния [2–7]. Эффективность циклирования

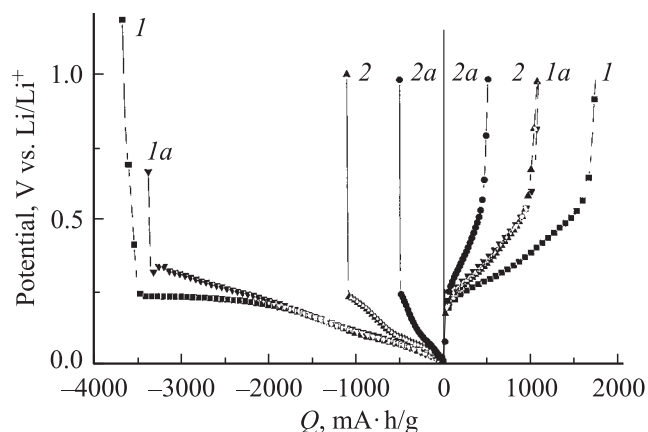


Рис. 1. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые первого ($1, 1a$) и десятого ($2, 2a$) циклов для электродов из аморфного кремния, полученных при температурах 100 ($1a, 2a$) и 250°C ($1, 2$).

[†] E-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru

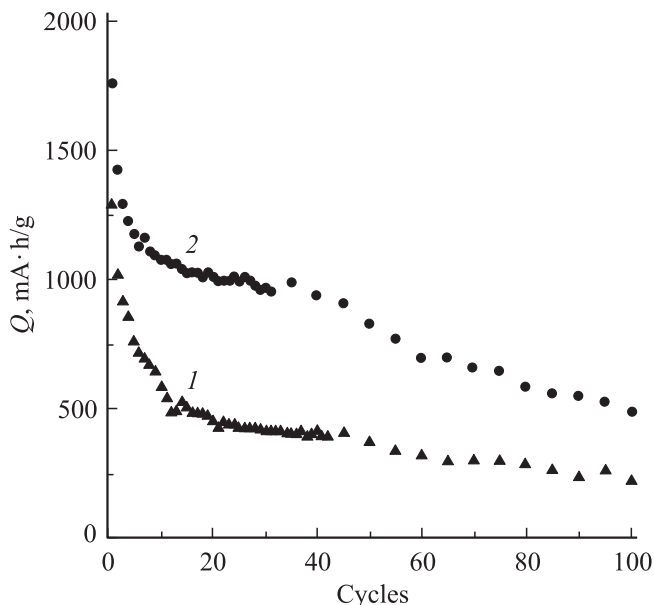


Рис. 2. Изменение интеркаляционной емкости электродов из аморфного кремния, полученных при температурах 100 (1) и 250°C (2), в процессе циклирования.

(отношение количества электричества в анодном процессе к количеству электричества в предшествующем катодном процессе) для первого цикла составляет 32 и 48% для образцов, полученных при температурах 100 и 250°C, а при дальнейшем циклировании увеличивается и после десятого цикла близка к 100%. Различие между анодным и катодным количеством электричества в первом цикле связано, вероятнее всего, с тем, что при первой катодной поляризации часть тока расходуется не на интеркаляцию лития, а на параллельное восстановление электролита. Впоследствии поверхность электрода покрывается пассивной пленкой (содержащей продукты восстановления электролита) и восстановление электролита практически прекращается.

На рис. 2 представлено изменение разрядной (анодной) емкости тонкопленочных электродов из аморфного кремния, полученных при температурах 100 и 250°C, по мере циклирования. Как видно, разрядная емкость пленок, полученных при температуре 250°C и содержащих меньшее количество водорода, заметно превышает емкость пленок, полученных при температуре 100°C и более богатых водородом. Начальная разрядная емкость этих электродов составляет соответственно ~ 1750 и ~ 1300 мА · ч/г. В первых 10 циклах потеря емкости в обоих случаях значительна и составляет ~ 6% за цикл. При дальнейшем циклировании деградация уменьшается и не превышает 0.05% за цикл, однако после сорокового цикла деградация емкости вновь усиливается. Таким образом, разрядная емкость к 100-му циклу составляет соответственно ~ 500 и ~ 250 мА · ч/г. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с данными [2–7], из которых следует, что начальная разрядная емкость аморфных кремниевых пленок толщиной от 0.05

до 1.5 мкм составляет от 4000 до 1000 мА · ч/г соответственно. Литературные данные по деградации емкости при циклировании противоречивы. Так, в [2] отмечается катастрофическая деградация: за 30 циклов разрядная емкость упала от 4000 мА · ч/г практически до нуля. Авторы [9] также зарегистрировали изменение разрядной емкости от 1000 до 200 мА · ч/г всего за 15 циклов. В то же время по данным [3] деградация разрядной емкости даже на протяжении 1000 циклов была незначительна (~ 0.01%, или 0.4 мА · ч/г за цикл). Деградация разрядной емкости по данным работ [4,7] составляет 0.8 и 0.1% за цикл соответственно. Причина снижения емкости при циклировании до сих пор остается неясной.

На циклических вольтамперограммах (ЦВА) тонкопленочных электродов из аморфного кремния, полученных в первом цикле, регистрируются 3 катодных и 2 анодных максимума. Широкий катодный максимум в области потенциалов 0.7–0.8 В отражает, скорее всего, процесс восстановления электролита с образованием пассивной пленки. В пользу такого предположения говорит отсутствие „ответного“ анодного пика, а также отсутствие катодного пика во втором цикле в области потенциалов 0.7–0.8 В. Первый цикл также характеризуется гораздо большими токами в области потенциалов 0.02–0.30 В по сравнению с остальными циклами. Такую же картину отметили авторы [4–6,9]. Большие токи в этой области потенциалов, вероятно, связаны с необратимыми процессами в первом цикле, предположительно с образованием Li₂O.

Для исследования кинетики электрохимических процессов были сняты ЦВА тонкопленочных электродов из аморфного кремния при скоростях развертки потенциала от 0.05 до 0.90 мВ/с. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к увеличению пиков интеркаляции–деинтеркаляции лития, сглаживанию этих пиков и смещению катодных пиков в катодную сторону, а анодных — в анодную. Анодные токи в максимуме ЦВА пропорциональны квадратному корню из скорости развертки потенциала, что свидетельствует о диффузионном контроле процессов интеркаляции–деинтеркаляции лития. Коэффициент диффузии лития для обеих пленок, рассчитанный по формуле [10]

$$D_{\text{Li}}^{1/2} = i_p / 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} c_{\text{Li}} v^{1/2}$$

(i_p — плотность тока в максимуме ЦВА, n — количество электронов на одну диффундирующую частицу, c_{Li} — концентрация лития в интеркаляте, v — скорость развертки потенциала), составляет около $4 \cdot 10^{-12}$ см²/с.

Измерения импеданса тонкопленочных электродов из аморфного кремния проводили при различных потенциалах, что соответствовало различной степени интеркаляции лития в кремний. Годографы импеданса при всех потенциалах представляют собой полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, переходящую в прямую с наклоном $> \pi/4$. Смещение потенциала в катодную сторону не приводило к существенному изменению формы годографа, изменялось лишь абсолютное

значение импеданса. Для моделирования процессов, протекающих на электроде, была предложена эквивалентная схема, состоящая из трех последовательно соединенных цепочек. Первая цепочка представляет собой сопротивление электролита (R_e). Вторая состоит из параллельно соединенных сопротивления (R_r) и элемента с постоянным сдвигом фаз (Q_r); R_r и Q_r характеризуют электрохимическую реакцию, протекающую на электроде. Третья цепочка состоит из параллельно соединенных сопротивления (R_d) и элемента с постоянным сдвигом фаз (Q_d), которые отражают диффузионные процессы, протекающие на электроде.

В диапазоне потенциалов от 1100 до 500 мВ параметры эквивалентной схемы меняются слабо. При отрицательных потенциалах более 500 мВ происходит уменьшение R_r , R_d и показателя степени n , а также увеличение Q_d . Уменьшение R_r свидетельствует об уменьшении сопротивления электрохимической реакции при интеркаляции лития. Изменение трех других параметров свидетельствует об изменении скорости диффузии лития при уменьшении потенциала.

Таким образом, тонкопленочный аморфный кремний является перспективным материалом для отрицательно-го электрода литий-ионного аккумулятора и одновременно удобным объектом для исследования природы обратимых и необратимых процессов на кремнии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-18109а).

Список литературы

- [1] C.-J. Wen, R.A. Huggins. *J. Sol. St. Chem.*, **37**, 271 (1981).
- [2] Hunjoon Jung, Min Park, Yeo-Geon Yoon, Gi-Bum Kim, Seung-Ki Joo. *J. Power Sources*, **115**, 346 (2003).
- [3] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura. *J. Power Sources*, **136**, 303 (2004).
- [4] Ki-Lyoung Le, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, Jong-Wan Park. *J. Power Sources*, **129**, 270 (2004).
- [5] Ki-Lyoung Le, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, Jong-Wan Park. *J. Power Sources*, **130**, 241 (2004).
- [6] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura. *J. Power Sources*, **119-121**, 591 (2003).
- [7] T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine. *J. Power Sources*, **129**, 96 (2004).
- [8] О.И. Коньков, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. *ФТП*, **30** (12), 2183 (1996).
- [9] S. Bourderau, T. Brousse, D.M. Schleich. *J. Power Sources*, **81-82**, 233 (1999).
- [10] В.С. Багоцкий. *Основы электрохимии* (М., Химия, 1988).

Редактор Л.В. Шаронова

Lithium intercalation into thin amorphous silicon films

T.L. Kulova, A.M. Skundin, Yu.V. Pleskov, O.I. Konkov*, E.I. Terukov*, I.N. Trapeznikova*

Frumkin Institute of Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences,
119071 Moscow, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Electrochemical intercalation of Li into thin amorphous silicon films deposited on steel substrates at 100 and 250°C has been studied. The intercalation capacity of films deposited at 250°C is about 1750 and 500 mA · h/g at the first and the 100-th cycles. The Li diffusion coefficient is determined to be $\sim 10^{-12}$ cm²/s.