

УДК 621.355.9;544.65

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ****Т. Л. Кулова, Е. В. Астрова¹, Г. В. Федулова¹, А. М. Скундин***Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия**¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.11 г.

Кремниевые электроды с регулярной пористой структурой были изготовлены методом фотоэлектрохимического травления шайб монокристаллического *n*-кремния с последующим удалением подложки. Изучены электроды с порами, имеющими круглое и квадратное сечение. Пористость электродов была дополнительно увеличена за счёт окисления с последующим травлением оксида. Обнаружено, что электрохимические характеристики электродов зависят от их пористости, причём максимальную ёмкость по внедрению лития имеют электроды с пористостью 60–70%. Приготовленные таким образом электроды имеют намного более высокую ёмкость на единицу площади (до 25 мА·ч/см²), чем обычные тонкоплёночные электроды (порядка 1 мА·ч/см²).

Ключевые слова: пористый кремний, регулярные структуры, внедрение лития, литий-ионные аккумуляторы.

Silicon electrodes with regular porous structure were prepared by the photoelectrochemical etching of single-crystal *n*-type silicon wafers, followed by the removal of the substrate. Electrodes with pores having circular and square section were studied. The porosity was increased via additional oxidation with the subsequent etching of oxide. The electrochemical characteristics of anodes were found to depend on porosity, electrodes with porosity 60–70% possessing maximal capacity for lithium reversible insertion. Electrodes thus prepared feature much higher capacity per area unit (up to 25 mA·h/cm²) than usual thin-film electrodes (about 1 mA·h/cm²).

Key words: porous silicon, regular structures, lithium insertion, lithium-ion batteries.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, широкому использованию кремния (имеющего удельную ёмкость по внедрению лития 3579 мА·ч/г при литировании до Li₁₅Si₄ и 4200 мА·ч/г при литировании до Li₂₂Si₅) в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов препятствует, прежде всего, огромное увеличение удельного объёма при литировании (280% при образовании Li₁₅Si₄ [1] и 310% при образовании Li₂₂Si₅ [2]). Это явление приводит к возникновению очень больших внутренних напряжений и, соответственно, к механическому разрушению кремниевого электрода. В многочисленных работах последних лет показано, что наноразмерные образцы кремния способны к относительно длительному циклированию без разрушения. В [3–6] отмечается, что подобные наноразмерные образцы можно изготовить, в частности, травлением монокристаллического кремния.

В предыдущей работе [7] сообщалось о первых экспериментах по получению электродов на основе макропористого кремния. Такие электроды имеют высокую электропроводность и регулярную пористую структуру, что позволяет более

четко проследить связь структурных и электрохимических характеристик электродов. Настоящая статья посвящена описанию работы кремниевых электродов, полученных методом фотоэлектрохимического травления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*Приготовление кремниевых электродов
с регулярной пористой структурой*

В основном методика приготовления кремниевых электродов с регулярной пористой структурой описана в [7]. Исходным материалом для изготовления электродов служил монокристаллический кремний (100), легированный фосфором и имеющий удельное сопротивление 5 или 15 Ом·см. Для получения регулярной системы параллельных пор, ориентированных нормально к поверхности электрода, на поверхности исходных пластин вначале с помощью фотолитографии и щелочного травления формировались заправочные ямки, организованные в гексагональную решетку с периодом 4 или 8 мкм соответственно. Затем проводилось анодное травление в 4%-ном водном растворе плавиковой кислоты в течение 4–5 ч при

плотности тока 12 mA/cm^2 в условиях подсветки с обратной стороны пластины [8, 9]. Для отделения от подложки пористого слоя толщиной около 200 мкм плотность тока повышалась до $25\text{--}30 \text{ mA/cm}^2$.

Для получения квадратных пор с более тонкими стенками и более высокой пористостью часть образцов подвергалась травлению в щелочном растворе при комнатной температуре. Затем вырезалась пористая часть образца диаметром 6 мм и на лицевую сторону с затравками проводилось вакуумное напыление меди с подслоем хрома. Толщина медного слоя составляла $2.5\text{--}5 \text{ мкм}$. Следует

отметить, что металлический слой не всегда полностью закрывал поры. Для изготовления электрода полученная мембрана напайвалась на медное основание, предварительно покрытое никелем. К этому основанию затем припаивался токоотвод из никелевой фольги.

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов с круглыми и квадратными порами.

Электрохимические измерения

Методика электрохимических измерений при внедрении лития в кремниевые электроды в общем была такой же, как описано в [10]. Измерения про-

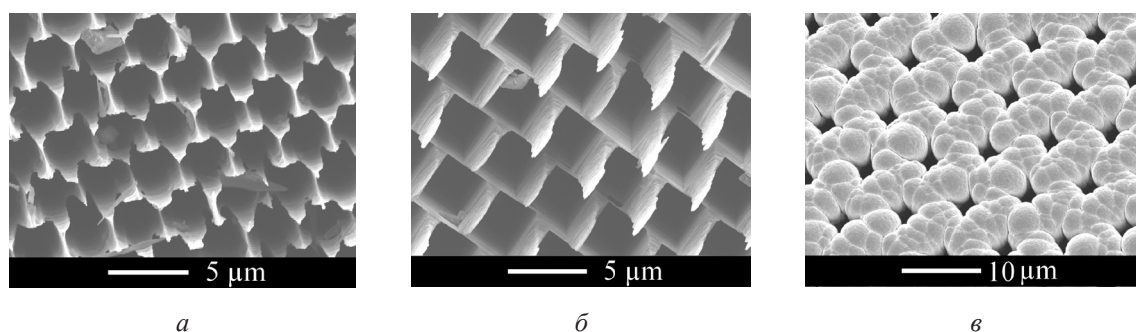


Рис. 1. Изображение структуры в сканирующем электронном микроскопе образца с круглыми (а) и квадратными (б, в) порами: а и б – вид с тыльной стороны после отделения от подложки; в – вид с лицевой стороны после нанесения слоя меди

водили в герметичных трёхэлектродных тefлоновых ячейках. Конструкция этих ячеек приближена к конструкции реальных литий-ионных аккумуляторов. Площадь видимой поверхности рабочего электрода составляла 0.283 см^2 . Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги. Все электроды разделялись сепаратором, пропитанным электролитом. В качестве сепаратора использована пористая полипропиленовая пленка ПОРП (НПО «Уфим», Москва) толщиной 25 мкм . Электролитом служил 1 M раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3) производства ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (684 KF-Coulometer, «Metrohm», Switzerland), не превышало 30 ppm . Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

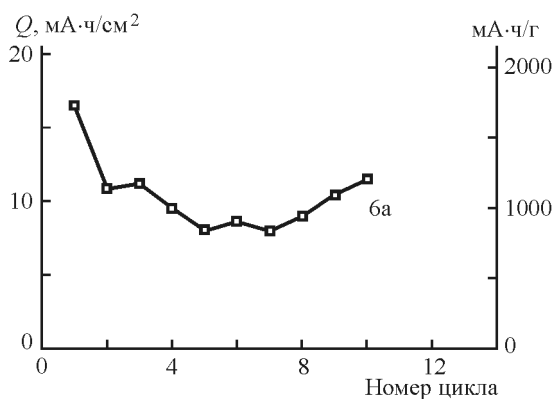
Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризованной установки для циклиро-

вания. Электроды тестировались в гальваностатическом режиме при токах 100 и 300 мкА , что соответствовало плотностям тока 0.35 и 1.05 mA/cm^2 .

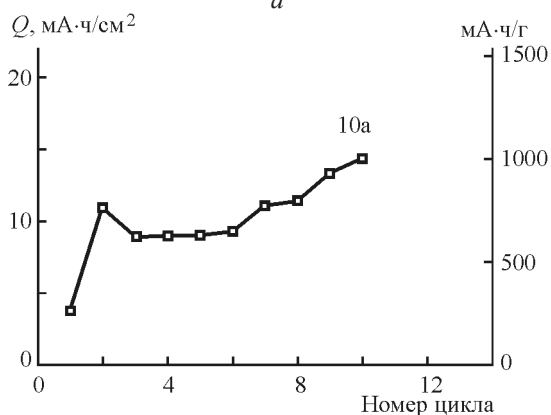
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось в [7], гальваностатические зарядные (катодные) и разрядные (анодные) кривые имели вид, типичный для кремниевых электродов. На катодных ветвях отмечались почти горизонтальные (или с небольшим наклоном) площадки при потенциалах около 0.5 и около 0.3 В , что характерно для кристаллического кремния [11]. На анодных ветвях такие площадки не отмечались.

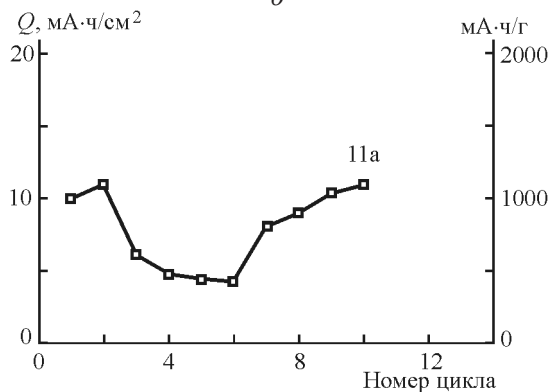
Характерная особенность электродов из пористого кремния состоит в необычном характере изменения ёмкости этих электродов по мере циклирования. В [7] приводились примеры, когда ёмкость одного образца уменьшалась от цикла к циклу, а ёмкость другого образца вначале возрастала, а затем начинала снижаться. В настоящей работе также были зафиксированы разные тренды деградации электродов. Примеры приведены на рис. 2.



a



б



в

Рис. 2. Изменение разрядной ёмкости образцов пористого кремния с квадратными порами (с периодом решетки 8 мкм) при циклировании током 100 мкА. Пористость образцов, %: *a* – 55, *б* – 48, *в* – 68

В [7] был сделан вывод, что основной причиной снижения ёмкости пористых кремниевых электродов при циклировании является растрескивание (с потерей электрического контакта между фрагментами) и частичное отслоение кремниевого пористого слоя. Увеличение ёмкости при циклировании было объяснено замедленной пропиткой наиболее узких пор и соответствующим увеличением площади работающей поверхности электрода.

Хотя растрескивание и отслоение кремниевого пористого слоя было подтверждено микроскопическими исследованиями, по всей видимости, это не единственная причина деградации электродов. Весьма существенным фактором является изменение омического сопротивления электродов при циклировании. Этот вывод подтверждается анализом разрядных кривых в относительных (нормированных) координатах. Относительная ёмкость – это отношение текущего значения ёмкости к максимальному в данном цикле. Если причина снижения ёмкости заключается в уменьшении количества активного вещества (отслоение, осыпание), то кривые в относительных координатах всё равно будут совпадать. Если же уменьшение ёмкости связано с увеличением сопротивления, то разрядные кривые будут отличаться по потенциалам (увеличение поляризации).

На рис. 3 представлены разрядные кривые в относительных координатах для образца с квадратными порами и пористостью 55%. (Изменение разрядной ёмкости по мере циклирования этого электрода показано на рис. 2, *a*.) Разрядная ёмкость на втором цикле заметно меньше, чем на первом. Разрядные кривые для этих двух циклов сильно отличаются по потенциалам. Для второго цикла поляризация заметно выше. Таким образом, снижение разрядной ёмкости на втором цикле связано с увеличением сопротивления. Какое именно (сопротивление между частицами, сопротивление пассивной пленки или что-то ещё) предстоит выяснять. При дальнейшем циклировании разрядная ёмкость незначительно уменьшалась, при этом разрядные кривые практически не менялись, однако, начиная с 7-го цикла, разрядная ёмкость опять стала возрастать. Увеличение разрядной ёмкости сопровождалось изменением разрядной кривой в относительных координатах при потенциалах выше 0.75 В.

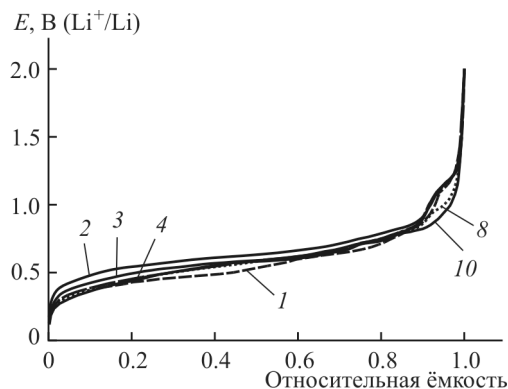


Рис. 3. Разрядные кривые образца с пористостью 55% в относительных координатах. Номера циклов указаны около кривых

На рис. 4 аналогичные кривые в относительных координатах приведены для образца с квадратными порами и пористостью 68%. (Изменение разрядной ёмкости по мере циклирования этого электрода показано на рис. 2, в.) На начальном этапе циклирования уменьшение разрядной ёмкости связано с увеличением сопротивления (кривые второго и третьего циклов сильно отличаются по потенциалам). После 6-го цикла ёмкость начинает увеличиваться, что сопровождается изменением разрядных кривых в относительных координатах – уменьшением сопротивления.

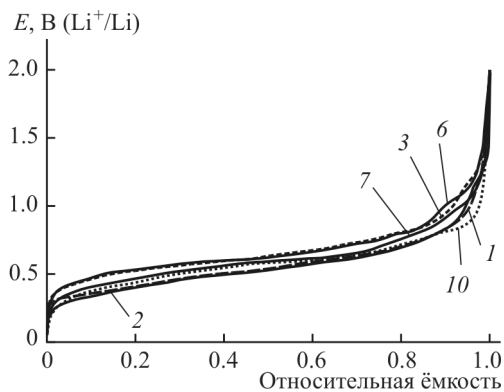


Рис. 4. Разрядные кривые образца с пористостью 68% в относительных координатах. Номера циклов указаны около кривых

Выше уже указывалось, что в том случае, когда по мере циклирования возрастает сопротивление электрода (безотносительно к природе и к локализации этого сопротивления), нормированная разрядная кривая смещается в сторону более высокой поляризации. В этом случае можно ожидать если не пропорциональности между потенциалом электрода (при фиксированной степени разряженности) и разрядной ёмкостью, то хотя бы симбатности этих величин. На рис. 5, 6 приведены зависимости потенциалов электродов, разрядные кривые которых представлены на рис. 3 и 4, от степени разряженности при постоянных значениях относительной ёмкости, т.е. значения потенциалов соответствуют сечениям, которые представлены на рис. 3 и 4 при указанных значениях относительной ёмкости.

Как видно из рис. 5, для электрода с пористостью 68%, действительно, увеличение поляризации (смещение потенциала в положительную сторону), обусловленное ростом сопротивления, сопровождается заметным снижением ёмкости. Прямые линии на рис. 5 проведены по методу наименьших квадратов. Эти кривые почти парал-

лельны, что соответствует примерно вертикальному смещению нормированных разрядных кривых по мере роста сопротивления при циклировании. Остается, однако, открытым вопрос о том, почему сопротивление электрода по мере циклирования вначале возрастает, а затем снижается (иными словами, почему, как это следует из рис. 2, в, ёмкость электрода вначале снижается, а затем несколько увеличивается при циклировании).

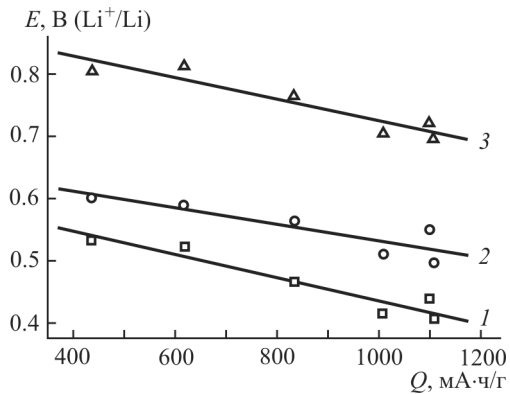


Рис. 5. Соотношение между потенциалом электрода с пористостью 68% при степенях разряженности 20% (1), 40% (2) и 80% (3) и разрядной ёмкостью

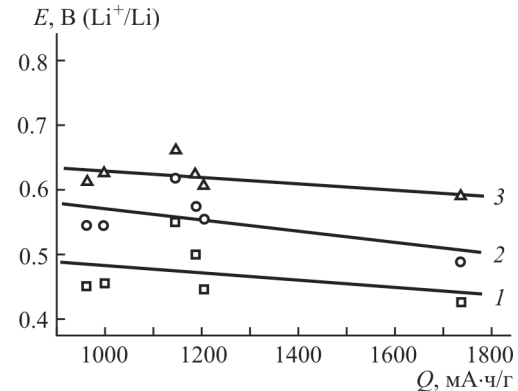


Рис. 6. Соотношение между потенциалом электрода с пористостью 55% при степенях разряженности 20% (1), 40% (2) и 60% (3) и разрядной ёмкостью

Зависимость ёмкости электрода с пористостью 55% от поляризации оказалась гораздо слабее (см. рис. 6). Причина этого явления не вполне ясна, но можно предполагать, что механическое разрушение электрода с пористостью 55% при циклическом литировании-делитировании было более интенсивным, чем для электрода с пористостью 68%. Действительно, пористость σ электрода с параллельными порами квадратного сечения со стороной d при шаге a в гексагональной решетке выражается простым соотношением

$$\sigma = 1.15 d^2/a^2. \quad (1)$$

Если при литировании объём материала увеличивается в γ раз, то минимальная пористость σ_{\min} , которая гарантировала бы расширение материала без разрушения, определяется очевидным соотношением

$$\sigma_{\min} = 1 - 1/\gamma. \quad (2)$$

Как указано во введении, при литировании до составов $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (т.е. при ёмкости 3580 мА·ч/г) и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (т.е. при ёмкости 4200 мА·ч/г) параметр γ составляет соответственно 3.8 и 4.1. Этим значениям γ соответствуют значения минимальной пористости 74 и 76%. В опытах, описанных в настоящей статье, достигалась более скромная степень литирования – не больше 2000 мА·ч/г. Принимая линейное соотношение между степенью литирования и параметром γ , получаем, что для степени литирования, соответствующей ёмкости 2000 мА·ч/г, параметр γ составляет 2.53, а $\sigma_{\min} = 60\%$. Конечно, эти расчёты носят только оценочный характер, но могут объяснить разницу в поведении электродов с пористостью 55 и 68%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время наиболее популярны электроды с тонкими плёнками аморфного кремния. Такие электроды демонстрируют высокие удельные ёмкости в расчёте на массу кремния и достаточно длительный ресурс – сотни циклов. Однако толщина кремниевых плёнок обычно не

превышает 1–5 мкм, т.е. масса кремния на единице площади электрода не превышает 1 мг/см². Это соответствует ёмкости электрода, рассчитанной на единицу площади его поверхности, не более 4 мА·ч/см²; обычные значения не превышают 1 мА·ч/см². Использование пористого кремния позволяет изготавливать электроды, содержащие кремний в количестве до 25 мг/см². Даже если такие электроды будут иметь удельную ёмкость 1000 мА·ч/г, они всё равно будут иметь преимущество перед тонкоплёночными электродами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Obrovac M. N., Krause L. J.* // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154. P. A103–A108.
2. *Beaulieu L. Y., Eberman K. W., Turner R. L., Krause L. J., Dahn J. R.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. Vol. 4. P. A137–A140.
3. *Foll H., Hartz H., Ossei-Wusu E. K., Carstensen J., Riemenschneider O.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2010. Vol. 4. P. 4.
4. *Leisner M., Cojocar A., Ossei-Wusu E., Carstensen J., Foll H.* // Nanoscale Res Lett. Nano express. 2010. Vol. 5. P. 1502.
5. *Ossei-Wusu E., Cojocar A., Hartz H., Carstensen J., Foll H.* // Phys. Status Solidi. 2011. Vol. A 208. P. 1417–1421.
6. *Foll H., Carstensen J., Ossei-Wusu E., Cojocar A., Quiroga-González E., Neumann G.* // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158. P. A580–A584.
7. *Астрова Е. В., Федулова Г. В., Смирнова И. А., Ременик А. Д., Кулова Т. Л., Скундин А. М.* // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, вып. 15. С. 87–93.
8. *Lehmann V., Föll H.* // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 653–659.
9. *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
10. *Кулова Т. Л., Скундин А. М., Плесков Ю. В., Теруков Е. И., Коньков О. И.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 414–420.
11. *Obrovac M. N., Christensen L.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. Vol. 7. P. A93–A96.