

В. Г. Хоменко¹; В. Я. Ширипов²; В.З. Барсуков¹;
Е. А. Хохлов²; П. А. Розель²
(¹КНУТД, г. Киев, Украина; ²ООО "Изовак", г. Минск)

АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

Сегодня кремний часто рассматривается как альтернативный материал анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря его высокой теоретической емкости 4200 мА·ч/г (что намного больше теоретической емкости графита – 372 мА·ч/г, применяемого в коммерческих ЛИА). Однако при внедрении лития в структуру кремния происходит значительное изменение удельного объема материала (более 300%), что на практике означает быстрое разрушение анода и выход аккумулятора из строя.

Ранее нами было показано [1, 2], что повысить удельные энергетические характеристики традиционных анодов ЛИА можно путем введения небольшого количества (до 10 мас. %) nano-частиц кремния в аноды. Присутствие углеродного материала как основной матрицы в аноде значительно увеличивает количество заряд / разрядных циклов и обратимую емкость кремния за счет улучшения электрического контакта между частицами, а также ограничения агломерации частиц кремния. Предложенный метод [1, 2] позволяет повысить емкость анода ЛИА практически в два раза. Однако дальнейшее увеличение содержания nano-частиц кремния в аноде (более 10 мас. %) приводит к резкому снижению количества заряд / разрядных циклов и емкости таких электродов.

В данной работе рассматривается возможность формирования трехмерной (3D) структуры композитного материала на основе кремния и углерода. Такие композиты могут быть получены непосредственно на поверхности токоотвода.

Для формирования трехмерной структуры композитного материала использован PECVD метод. В качестве подложки используется медная фольга, размещенная на нагревателе. Поочередная подача углеводородов и кремнийсодержащих газов позволяет сформировать послойную структуру на токоотводе. Это дает возможность получать наноструктуры с различными толщинами и заданными параметрами, непосредственно во время процесса управлять рабочими газами и параметрами формирования композита. Данный метод позволяет понизить температуру процесса до 400°C.

Тонкопленочный электрод представляет собой послойную структуру, сформированную непосредственно на медном токоотводе из пленки углеродного материала с высокой удельной поверхностью и слоя nano-кремния. Углеродный слой, сформированный на поверхности токоотвода (рисунок 1), подобен графену. Толщина стенки углеродного листа не превышает 20 нм. В работе исследовано несколько углерод /кремниевых наноструктурированных композитов, которые имели разное содержание кремния. На рисунке 2 приведена структура композитного материала с относительно низким содержанием кремния ($\sim 0,5 \text{ г/м}^2$).

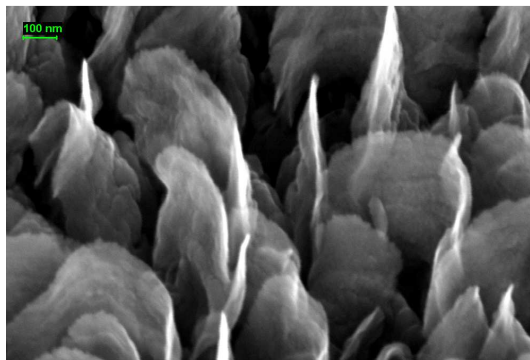


Рисунок 1 - Структура нано-углеродного слоя, осажденного на токоотвод

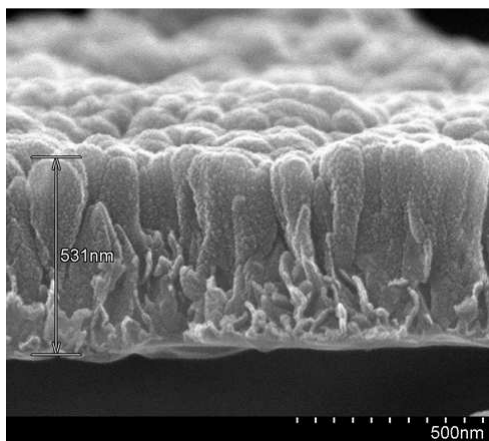


Рисунок 2 - Структура C/Si композита с низким содержанием кремния

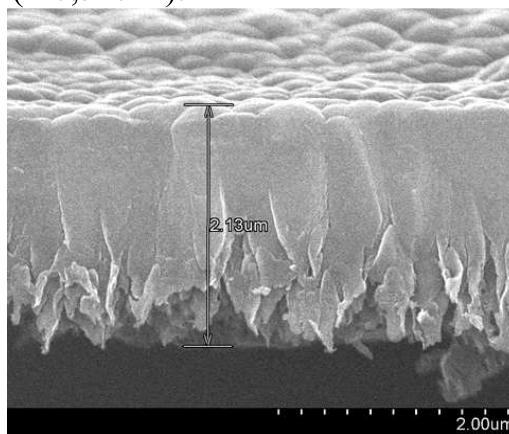


Рисунок 3 - Структура C/Si композита с высоким содержанием кремния

Толщина C/Si покрытия в таком композите составляла 531 нм, а осажденный кремний преимущественно заполнял пространство между нано-углеродными листами, сохраняя пористую структуру электрода.

При увеличении количества осажденного кремния ($\sim 2,5 \text{ г/м}^2$) в C/Si композите толщина электрода увеличилась до 2 мкм, как показано на рисунке 3. Также происходит достаточно плотное заполнение электрода кремнием. В данном случае кремний предпочтительно осаждается поверх углеродного подслоя. Следует отметить, что согласно рисунку 3 осажденная пленка кремния обладает «наследственной памятью» об исходной структуре углеродного слоя. На поверхности углеродного слоя покрытие из кремния имеет также столбчатую структуру, которая повторяет структуру углеродного слоя.

В работе проведены электрохимические испытания тонкопленочных электродов двух типов. Исследования проводили с использованием корпусных деталей литиевых элементов типоразмера CR2016. Образцы электродов были изготовлены в виде диска диаметром 16 мм. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития. Электроды разделялись сепаратором, пропитанным коммерческим электролитом фирмы Merck LP30. Элементы были собраны в перчаточном боксе фирмы MBRAUN (США), заполненным сверхчистым аргоном (содержание воды и кислорода в аргоне менее 1 ppm). Электрохимические исследования проводили с помощью многоканального компьютеризованного стенда фирмы Arbin (США).

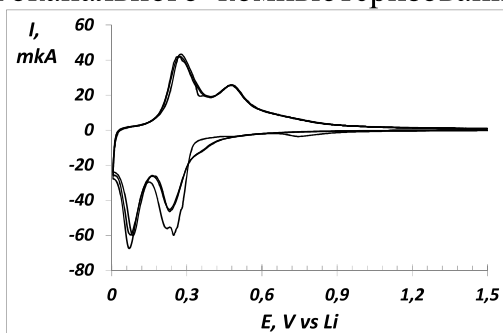


Рисунок 4 - ЦВА C/Si композита.
Скорость развертки потенциала 0,01 мВ/с.

На рисунке 4 приведена циклическая вольт-амперная характеристика (ЦВА) углерод / кремниевый композита. Следует отметить, что оба электрода (с малым и высоким содержанием кремния) имеют идентичные ЦВА. На ЦВА присутствует два пика, которые, по всей видимости, связаны с образованием сплавов кремния с литием $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

Таким образом, достигается максимальная теоретическая емкость кремния при его интеркалировании литием. При анализе ЦВА можно отметить, что осажденный кремний имеет аморфную структуру, так как в случае осаждения кристаллического кремния на первом цикле присутствует только один анодный пик при потенциале $\sim 0,1$ В.

На рисунках 5 и 6 приведены гальваностатические заряд-разрядные кривые тонкопленочных электродов с низким и высоким содержанием кремния.

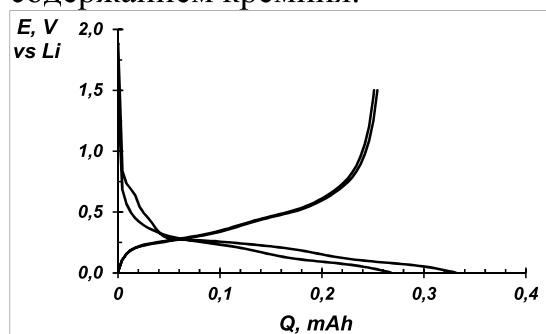


Рисунок 5 - Гальваностатические заряд-разрядные кривые C/Si композита с низким содержанием кремния. Показан 1-й и 10-й цикл

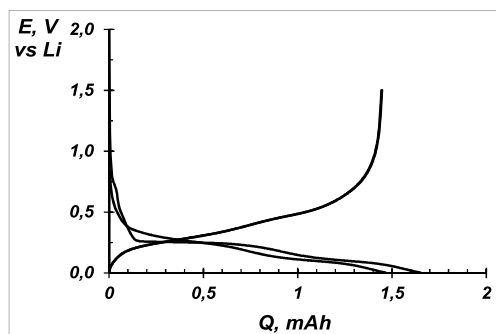


Рисунок 6 - Гальваностатические заряд-разрядные кривые C/Si композита с высоким содержанием кремния. Показан 1-й и 10-й цикл

На заряд-разрядных кривых регистрируются четкие площадки, относящиеся к процессам интеркаляции и деинтеркаляции лития в кремний. Различие между потенциалами интеркаляции и деинтеркаляции лития также характерно для тонкопленочных электродов из аморфного кремния, что подтверждает результаты ЦВА. Следует отметить, что согласно литературным данным именно аморфный кремний обладает наилучшей стабильностью при циклировании. Результаты электрохимических исследований подтверждают стабильность полученных композитов как с низким, так и с высоким содержанием кремния. Практически ёмкость всех образцов не уменьшалась на первых десятках циклов. Кулоновская эффективность циклирования (отношение количества электричества в анодном процессе к количеству электричества в катодном процессе) для первого цикла составляет 76 и 89% для C/Si композита с низким и высоким содержанием кремния. При дальнейшем циклировании эффективность близка к 100%. Различие на первом цикле связано с тем, что при первом интеркалировании материала часть тока расходуется на восстановления электролита и формирование пассивной пленки. Нами установлено, что кулоновская эффективность углеродного слоя составляет 17% из-за его высокой удельной поверхности. Поэтому уменьшение содержания углерода в композите увеличивает кулоновскую эффективность циклирования.

Выводы. В работе получен и исследован новый эффективный наноструктурированный анодный материал с высокой обратимой удельной емкостью и низкой степенью деградации в процессе циклирования. Сформированные пористые структуры допускают определенную степень объемного расширения – сжатия частиц кремния в процессе интеркаляции–деинтеркаляции лития без потери электрического контакта и механического разрушения электрода. Предложенный метод изготовления тонкопленочных электродов уже на данном этапе разработки позволяет получать аноды ЛИА с удельной емкостью более $0.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Khomenko, V. Barsukov. Characterization of silicon- and carbon-based composite anodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2007.-V. 52 (8).- pp. 2829-2840.
2. V. Khomenko, V. Barsukov, J.E. Doninger, I.V. Barsukov. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes // *Journal of Power Sources.*- 2007.- V.165 (2).- pp. 598-608.