

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ АНОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.К. Лазарук, А.А. Лешок, Д.А. Сасинович, В.Е. Борisenко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь

тел: (+375172) 93-8869, факс: (+375172) 93-8869, эл. почта: serg@nano.bsuir.edu.by

В настоящее время актуальной задачей является создание надежных источников питания повышенной емкости, в частности, литий-ионных аккумуляторов, для мобильных электронных устройств, электромобилей и систем альтернативного энергоснабжения. Значительные усилия направлены на поиск новых и усовершенствование имеющихся материалов анодов аккумуляторов. В связи с этим особый интерес представляют перспективы применения наноструктурированного кремния, характеризующегося более высокой зарядной емкостью по сравнению с традиционными углеродными электродами. Однако широкому применению данного материала препятствуют ограничения, связанные с механическим разрушением анода под воздействием механических деформаций в процессе литирования. Формирование пористого наноструктурированного материала анода с пористостью 50–70 % может позволить решить эту проблему. В данной работе представлены результаты исследований процессов формирования наноструктурированных кремниевых анодов для литий-ионных аккумуляторов и литирование данных анодов.

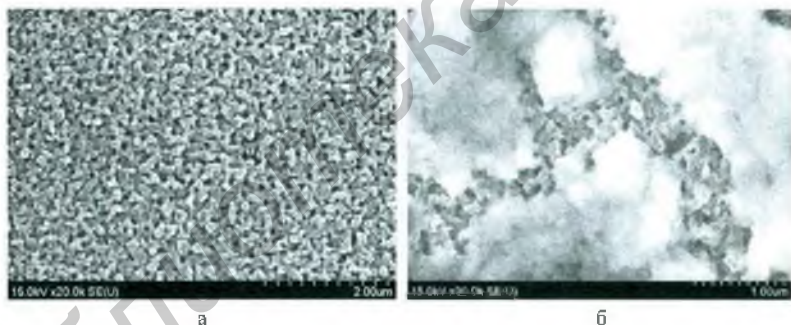


Рис. 1. Микрофотографии поверхности наноструктурированной пленки кремния непосредственно после получения (а) и после 20 циклов заряда/разряда в литий-ионной ячейке (б).

В качестве исходных структур использовались композитные пленки Al/Si. Пленки формировались на стальных подложках методом магнетронного распыления алюминиевой мишени со вставками кремния в зоне эрозии. Толщина сформированных пленок составляла около 0,7 мкм. В дальнейшем пленки подвергались селективному травлению алюминия в травителе на основе ортофосфорной кислоты при температуре 35 °С в течение 5 минут, в результате чего формировались нанопористые кремниевые структуры. Затем образцы пленок размером 1,5 см² использовались в качестве анодов при создании экспериментальных литий-ионных ячеек. Катод и полимерный сепаратор были взяты из промышленного литий-ионного аккумулятора. В качестве электролита в экспериментальных ячейках использовался 1 М раствор LiClO₄ в пропиленкарбонате.

Циклирование (циклическое вложение и экстракция лития) экспериментальных ячеек проводилось при плотностях тока $6,5 \text{ mA/cm}^2$ и 33 mA/cm^2 . Структура материала анода до и после циклирования исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Морфология полученной пленки кремния представлена на рис. 1а. Пленка имеет пористость порядка 50 – 60 % и губчато-пористую структуру с размерами элементов 50 – 200 нм.

Как видно из графика заряда экспериментальной ячейки переменным по величине током (рис. 2а), имеет место накопление заряда в системе, что свидетельствует о процессе литирования анода. Для данной ячейки характерен довольно быстрый саморазряд (рис. 2б), что вероятнее всего связано с конструктивными недостатками тестовой ячейки.

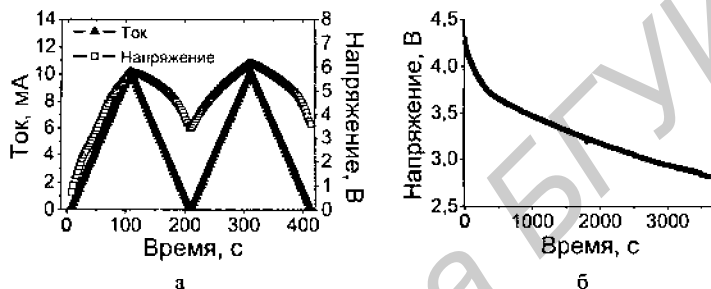


Рис. 2 Графики заряда переменным по величине током (а) и саморазряда (б) экспериментальной ячейки

На рис. 1б представлена фотография поверхности пористой наноструктурированной пленки кремния после 20 циклов заряда/разряда. Исходная губчатая структура пленки сохраняется, однако имеют место микротрещины, образовавшиеся в процессе циклирования. Количество трещин коррелирует с плотностью тока при заряде/разряде тестовой ячейки. Отметим, что образование микротрещин не приводило к разрушению всей структуры.

На поверхности пористого анода заметно образование новой пленки (solid-electrolyte interphase - SEI), которая формируется на аноде в результате восстановления компонентов электролита. Образование толстых слоев SEI оказывает и положительное воздействие, увеличивая механическую прочность анода.

Отметим, что сформированная губчатая пористая структура является механически более прочной, чем трубчатая или столбчатая, за счет наличия как вертикальной, так и горизонтальной сетчатой структуры кремниевого скелета.

В заключение отметим, что пористые наноструктурированные пленки кремния пористостью 50 – 60 %, полученные описанным методом, способны накапливать заряд в литий-ионных системах, а также обладают достаточно высокой механической прочностью, что делает их перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов. Дальнейшая работа в данном направлении позволит улучшить эксплуатационные характеристики данного материала.