



НОВЫЕ НАНОКОМПЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

¹Бердников А.Е., ¹Гусев В.Н., ²Кулова Т.Л., ³Метлицкая А.В., ¹Мироненко А.А., ¹Наумов В.В., ¹Рудый А.А.,
²Скундин А.М., ¹Чурилов А.Б.

¹Ярославский филиал Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН РАН)

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН)

³Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова

Аннотация: Разработана технология изготовления тонкопленочного анода литий-ионного аккумулятора на основе кремнийсодержащего нанокompозита. Разработана методика формирования катодного материала на основе нанопористого оксида ванадия. Приведены результаты экспериментальных исследований морфологии, фазового состава и зарядно-разрядных характеристик анода и структуры катодного материала.

Abstract: The technology of manufacturing of thin-film anode for lithium-ion batteries based on silicon nanocomposites is developed. The method for forming cathode material based on nanoporous vanadium oxide is suggested. The results of experimental studies of morphology, phase composition and charge-discharge characteristics of the anode and cathode material are given.

Ключевые слова: Литий-ионный аккумулятор, тонкопленочный электрод, кремнийсодержащий нанокompозит, оксид ванадия.

Keywords: Lithium-ion battery, a thin-film electrode, a silicon nanocomposite vanadium oxide.

Литий-ионные аккумуляторы были созданы в начале девяностых годов прошлого столетия. Их основные технические характеристики, в первую очередь, удельная энергия, оказались существенно больше, чем характеристики традиционных систем (более 150 Вт·ч/кг у литий-ионных аккумуляторов в сравнении с 25 Вт·ч/кг у свинцовых и 35-40 Вт·ч/кг у никель-кадмиевых аккумуляторов). Литий-ионные аккумуляторы оказались востребованы, их развитие протекало очень бурно, их удельные характеристики за 10 – 15 лет выросли более чем вдвое, а себестоимость снизилась в 5 раз. Масштаб их производства увеличился гигантскими темпами – современное производство литий-ионных аккумуляторов составляет несколько миллиардов штук в год. Именно широкомасштабное производство литий-ионных аккумуляторов определило современный уровень производства таких изделий, как сотовые телефоны, цифровые фото- и видеокамеры, ноутбуки, а также беспроводной электроинструмент.

В настоящее время существует налаженное производство первого поколения литий-ионных аккумуляторов, которые, в основном, обеспечивают потребности «портативной электроники» и имеют энергозапас до 10 Вт·ч. Следующие поколения литий-ионных аккумуляторов должны закрыть потребности в более крупных (более энергоемких и более мощных) источниках энергоснабжения электротранспорта и сходных по масштабу устройств с энергозапасом в десятки кВт·ч.

Второе направление развития – это созда-

ние миниатюрных гибких тонких аккумуляторов. Типичное устройство, использующее такие источники энергии – смарт-карты, получившие большое распространение в странах Юго-Восточной Азии, и постепенно захватывающие позиции в Европе и Северной Америке, а также гибкие сотовые телефоны и другие телекоммуникационные системы, которые появятся на рынке в течение ближайших 10 лет.

По таким показателям, как удельная энергия, возможность форсированного заряда современные литий-ионные аккумуляторы достигли предела. Кроме того, пожаро- и взрывобезопасность современных литий-ионных аккумуляторов хотя и очень велика, но не достигает 100%, что представляет определенную проблему при создании крупных установок.

Создание литий-ионных аккумуляторов нового поколения требует использования принципиально новых материалов с существенно более высокой энергоемкостью. Согласно существующим литературным и патентным данным, только материалы с наноструктурой способны обеспечить более высокую емкость и одновременно больший ресурс циклов заряда-разряда. Результаты фундаментальных исследований показывают, что, например, использование наноструктурированных или аморфных форм кремния и композитов кремний-углерод вместо традиционных углеродных материалов позволяет повысить удельную емкость активного вещества отрицательного электрода с 350 до 2500 – 3500 мА·ч/г. Замена традиционного материала положительного электрода – литированного

оксида кобальта – на наноструктурированные формы оксидов ванадия позволяет увеличить емкость электрода, по мере, вдвое. В результате только замен появляется возможность создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией до 250 Вт·ч/кг против традиционных 150–180 Вт·ч/кг. Еще важно обстоятельство, что предлагаемые материалы обеспечивают гораздо высокую пожаро- и взрывобезопасность. Более подробный анализ тенденций развития тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов можно найти в обзоре [1].

Применение новых активных материалов в литий-ионных аккумуляторах требует и применения принципиально новых технологических приемов изготовления электродов. В аккумуляторах нового поколения будут использоваться тонкопленочные электроды, что, с одной стороны, позволит существенно повысить удельную емкость и ток заряда и разряда, а с другой стороны, позволит вместо, так называемой «процессуальной» или намазной технологии применения современных высокопроизводительных технологий нанесения тонких пленок использовать в микроэлектронной промышленности. Ниже приведено описание одной из таких технологий изготовления тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов методами интегральной микроэлектроники.

Тонкопленочный анод на основе кремнийсодержащего нанокompозита основную технологию изготовления анода положен способ получения кремнийсодержащего нанокompозита, суть ко-



включается в том, что анодный материал наносится на металлическую фольгу методом вакуумного магнетронного напыления при контролируемом парциальном давлении кислорода. При этом форми-

Для поиска наиболее эффективного способа повышения циклируемости, при приемлемых значениях зарядной емкости, были изготовлены три серии экспериментальных образцов анодов, содержащих в качестве

Морфология и фазовый состав анодного материала на основе кремнийсодержащего нанокompозита. Исследование морфологии поверхности образцов анодных пленок производилось на РЭМ SUPRA-40. Пример композитных кремнийсодержащих анодных пленок с равномерным распределением кремния и кислорода представлен на рис. 1а. Нанокompозитный анод, состоящий из чередующихся слоев кремния, фазы SiO_x и углерода представлен на рис. 1б.



Рис. 1а

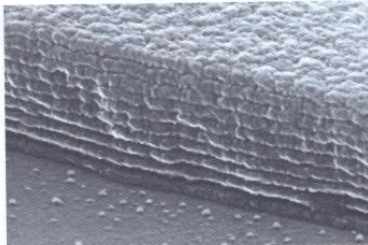


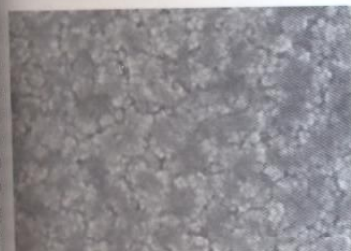
Рис. 1б

Рис. 1. РЭМ-изображения сколов анодных кремнийсодержащих пленок с равномерным по толщине распределением кремния и кислорода (рис. 1а) и в виде сэндвич-структуры (рис. 1б)

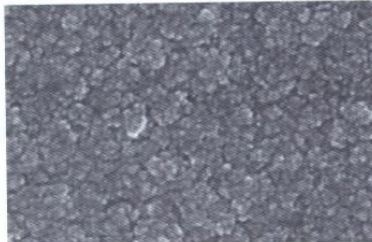
руется тонкая (0,1-1,5 мкм) пленка нанокompозитного материала SiO_x , удельная

активного слоя аморфный кремний (серия 1), композит кремний-кислород (серия 2) и ком-

Анодные пленки всех трех серий являются наноструктурированными. Для проверки данного факта производилось травление анодной кремнийсодержащей композитной пленки в растворе, содержащем плавиковую кислоту. При травлении происходит анизотропное удаление фазы SiO_2 , имеющей увеличенное содержание кислорода. После травления проявляются образования, имеющие обогащенный кремнием состав. Изменение морфологии поверхности таких анодных пленок до и после травления в растворе, содержащем плавиковую кислоту, представлено на рис. 2. В пленках, имеющих равномерное распределение элементов по толщине, изменения морфологии поверхности при травлении в растворах плавиковой кислоты не наблюдаются.



Агломераты от 20 до 100 нм, состоящие из кластеров 5-10 нм



Образования от 20 до 70 нм, состоящие из кластеров 5-10 нм

Рис. 2. Изменение морфологии поверхности нанокompозита Si-(SiO_x ,C), полученного методом магнетронного напыления до травления (слева) и после (справа) в растворе плавиковой кислоты

Состав кремнийсодержащих композитных анодных пленок исследовался на Оже-спектрометре PHI-660 и ИК Фурье-спектрометре IFS 113V. Спектры пропускания пленок α -Si (O, C), зарегистрированные с помощью Фурье-спектрометра в интервале 4000 – 400 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} при комнатной температуре, представлены на рис 3. Полоса 3000-2800 cm^{-1} обусловлена комплексами C-H, 2400-2300 cm^{-1} – CO_2 , 2100-2000 cm^{-1} – SiH_n (n=1,2,3). В образце 4 наиболее интенсивной является полоса 1060 cm^{-1} , определяемая асим-

емкостью которой может регулироваться в пределах максимальной емкости кремния по отношению к внедрению лития. На практике этот диапазон составляет от 1000 до 2000 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

Известно, что при внедрении лития в кремний происходит огромное (2,5–3 кратное) увеличение удельного объема, приводящее к растрескиванию материала (вплоть до пудеризации) и потере электрического контакта между частицами. Именно это обстоятельство является причиной низкой стабильности анодов на основе кремния. Повышение стабильности кремнийсодержащих анодных пленок при циклировании заряд-разряд зависит от того, насколько удастся демпфировать процесс расширения-сжатия пленки при процессах литирования и делитирования. Демпфирование процесса расширения-сжатия возможно за счет применения нанокompозитов, модификации структуры и фазового состава нанокompозитного материала.

позит кремний-кислород-углерод (серия 3,4). Композитные пленки были изготовлены как с равномерным распределением кислорода по толщине (серия 2), так и в виде сэндвич-структур, состоящих из 5-10 чередующихся слоев кремния, фазы SiO_x и углерода.

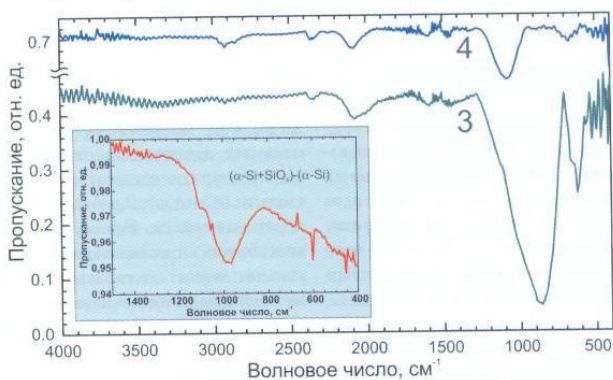


Рис. 3 Инфракрасные (ИК) спектры пропускания аморфного кремния, содержащего кислород и углерод. На вставке – разностный спектр образцов 2 и 1. Номера образцов соответствуют данным таблицы (рис. 4)



метричными валентными колебаниями мостиковых Si-O-Si связей. В образце 3 наблюдается широкая полоса поглощения 1300-700 см⁻¹ с максимумом 870 см⁻¹, практически перекрывающаяся с полосой 600-700 см⁻¹. Учитывая, что элементный анализ показывает присутствие кислорода и углерода в исследованных образцах, эти полосы могут быть отнесены на счет

фного кремния. Наилучшие результаты по циклируемости показывают кремнийсодержащие наноструктурированные композитные анодные пленки серии образцов 3 и 4, выполненные в виде сэндвич-структур Si-(SiO_x)₂C.

Катодный материал на основе оксидов ванадия. Необходимость перехода к наноструктурированным пленкам выявляется и

при которых формируется нанопористая структура, показанная на рис. 5. Такая структура пленки V-O очень перспективна для дальнейшего использования в качестве активного катодного слоя литий-ионных аккумуляторов при соответствующих технологических обработках. Во-первых, возможно дальнейшее термическое окисление пленки ванадия с малым содержанием кислорода до высших окислов ванадия при гораздо меньших температурах и времени окисления, во-вторых, возможно плазмохимическое доокисление ванадия в кислородной плазме. Пористость структуры позволяет проводить и тот и другой процесс с минимальными затратами энергии.

Заключение. Приведенные результаты подтверждают перспективность предложенного способа получения кремнийсодержащего нанокompозита вакуумным магнетронным напылением при контролируемом парциальном давлении кислорода. Существенным преимуществом предлагаемого подхода является возможность увеличения удельной емкостью электрода. Учитывая содержание кислорода и углерода в нанокompозите, можно менять удельную емкость анода, подгоняя ее под требования производства. На основе предложенного способа разработана лабораторная технология изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.

Еще одним существенным результатом данной работы является способ получения нанопористых пленок оксидов ванадия. Наличие пор не только существенно влияет на процессы литирования и делитирования, но и позволяет проводить окисление пленок до высших окислов ванадия.

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования нанотехнологическим оборудованием «Диагностика микроструктуры» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература:

1. А.С.Рудый, Т.Л.Кулова, А.М.Скрябин // Интеграл, 2009, Т. 50, № 6, С. 15-18.
2. А.С.Рудый, Т.Л.Кулова, А.М.Скрябин // Наноматериалы в тонкопленочных ионных аккумуляторах // Интеграл, 2011, С. 19-233.
3. Кулова Т.Л. Необратимые процессы в электродах литий-ионного аккумулятора // реферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, МГУ, 2011, 47 с.

rudy@univ.uniyar.ac.ru

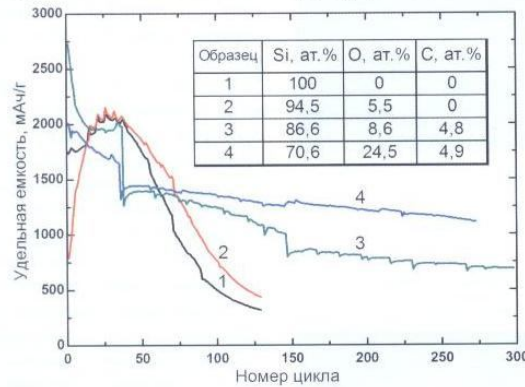


Рис. 4. Изменение разрядной емкости анодов образцов 1 – 4 от количества циклов заряд-разряд. Разряд образцов 1, 2 до 0,05 В, образца 3 до 0,01 В, образца 4 до 0,07 В. На вставке приведены данные по среднему содержанию Si, O, C в исследованных пленках

образовавшихся химических соединений кремния различной стехиометрии с этими элементами.

Исследование зарядно-разрядных характеристик анода. Регистрация гальвани-

ческих кривых проводилась на компьютеризированной установке для гальваностатического циклирования. Плотность тока для кремнийсодержащих электродов составляла 1,0 А/г. Результаты электрохимических исследований анодов литий-ионных аккумуляторов в составе аккумуляторной ячейки, представлены на рис. 4.

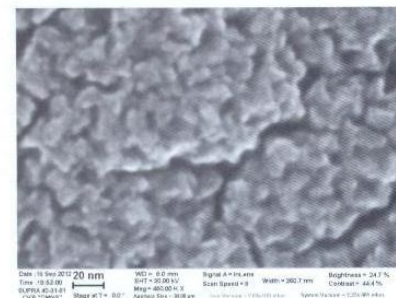


Рис. 5а

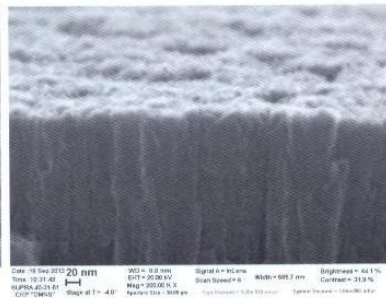


Рис. 5б

Рис. 5. РЭМ изображение поверхности (рис. 5а) и скола (рис. 5 б) пленки V-O. Размер пор на поверхности пленки (рис. 5а) от 5 до 15 нм. Пory на сколе практически сквозные (рис. 5б) с размером, не более, 10 нм

статических кривых проводилась на компьютеризированной установке для гальваностатического циклирования. Плотность тока для кремнийсодержащих электродов составляла 1,0 А/г. Результаты электрохимических исследований анодов литий-ионных аккумуляторов в составе аккумуляторной ячейки, представлены на рис. 4.

Анодные пленки, изготовленные методом магнетронного напыления кремния в аргоново-кислородной плазме, имеют лучшую работоспособность при циклировании заряд-разряд, чем пленки из чистого амор-

фного кремния. Наилучшие результаты по циклируемости показывают кремнийсодержащие наноструктурированные композитные анодные пленки серии образцов 3 и 4, выполненные в виде сэндвич-структур Si-(SiO_x)₂C. Необратимые изменения наступают уже при внедрении одного иона лития на структурную единицу, что соответствует емкости 147 мА·ч/г. В работе [2] показано, что обратимая емкость пентоксида ванадия и его способность к циклированию в значительной степени зависят от его наноструктуры. Лучшие материалы имеют начальную обратимую емкость до 500 мА·ч/г, что соответствует обратимому внедрению более 3 ионов лития на структурную единицу V₂O₅.

Авторами отработаны режимы магнетронного напыления оксидов ванадия,