

12

## Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе пористого кремния

© Е.В. Астрова, Г.В. Федулова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременюк,  
Т.Л. Кулова, А.М. Скундин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва  
E-mail: east@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2011 г.

Исследованы различные структуры макропористого кремния для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов. Макропористые мембраны были получены методом фотоэлектрохимического травления *n*-кремния различного удельного сопротивления с последующим удалением подложки. Для повышения пористости образцы подвергались дополнительному окислению с последующим стравливанием оксида. Электрический контакт к мембране создавался напылением меди с подслоем титана и припайкой структуры к молибденовой шайбе. Исследование электрохимических характеристик в полуячейке с Li-противоэлектродом показало, что изготовленные таким образом кремниевые электроды обладают высокой емкостью по внедрению лития (до 50 mAh/cm<sup>2</sup>) и выдерживают более 20 циклов заряда-разряда.

Литий-ионные аккумуляторы широко используются в нашей повседневной жизни, однако работы по их совершенствованию не прекращаются. Известно, что теоретическая емкость кремния по отношению к внедрению лития достигает 4200 mAh/g, что на порядок превосходит соответствующие значения для графита — коммерческого материала отрицательного электрода литий-ионного (ЛИА) аккумулятора. Таким образом, кремний можно рассматривать как перспективный материал для отрицательного электрода ЛИА нового поколения. Основным недостатком кристаллического кремния — постепенное его разрушение при внедрении-экстракции лития как следствие увеличения размера кристаллической решетки при внедрении лития. В работе [1] было показано, что преодолеть этот недостаток можно, используя кремниевые

наностолбики, которые не разрушаются, а лишь сильно увеличиваются в диаметре в результате внедрения лития. Столбики на кремниевой подложке изготавливались в работах [2,3] с помощью электрохимического травления кремния  $p$ -типа. Чтобы предотвратить внедрение Li в подложку, нижняя часть столбчатой структуры заполнялась медью. Более простым решением представляется электрод на основе мембраны из пористого кремния, как материала, позволяющего увеличить объем кремниевой матрицы в соответствии с ее пористостью и при этом избежать разрушения. В данной работе сообщается о первых экспериментах по получению таких электродов на основе макропористого кремния.

Для получения сквозных макропористых мембран использовался  $n$ -Si ориентации (100) разного удельного сопротивления, в котором с помощью фотолитографии и щелочного травления формировались затравочные ямки, организованные в треугольную решетку с разным периодом (образцы № 1, 3 и 4). В образце № 2 затравочные ямки не формировались, в результате чего поры образовали самоорганизующуюся решетку. Травление в 4%-ном водном растворе плавиковой кислоты производилось при начальной плотности тока  $6 \text{ mA/cm}^2$  в условиях подсветки с обратной стороны пластины [4,5]. Образцы с пористым слоем толщиной  $50\text{--}300 \text{ }\mu\text{m}$  подвергались термическому окислению. На лицевую сторону мембраны после полировки, удалявшей затравочные ямки и оксид кремния, напылялась медь с подслоем титана, производилось вырезание пористой части и напайка мембраны на молибденовую шайбу, покрытую Ni. Затем проводилось растворение Si-подложки в горячем растворе KOH. Удаление  $\text{SiO}_2$  из внутренней поверхности пор проводилось в растворе HF на последнем этапе. В таблице указаны период решетки затравочных ямок  $a$ , удельное сопротивление кремния  $\rho$ , диаметр цилиндрических пор  $D$ , их длина  $l$ , пористость  $p$ , удельная поверхность  $S_V$  и масса пористой мембраны  $m$ .

Для того чтобы увеличить диаметр пор (повысить пористость), образец № 3 после электрохимического травления дополнительно подвергся пятикратному окислению и удалению оксида. На рис. 1 показаны микрофотографии образца № 3 после последнего окисления, когда кремниевые стенки были полностью окислены. Светлые треугольники на рис. 1,  $a$  — это оставшиеся столбики кремния. Напряжения, связанные с наличием оксида, приводят к искажению круглой формы

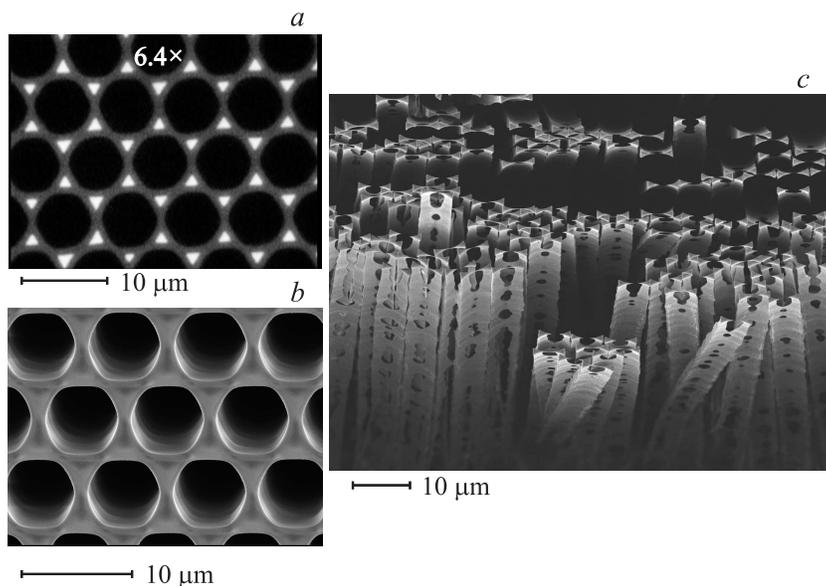
Параметры пористых кремниевых мембран

№	Номер образца при травлении	Фото-шаблон	$a$ , $\mu\text{m}$	$\rho_{\text{Si}}$ , $\Omega \cdot \text{cm}$	$D$ , $\mu\text{m}$	$p$ , %	$S_V$ , $\text{cm}^2/\text{cm}^3$	$l$ , $\mu\text{m}$	$m$ , mg
1	15.06.10N	AT-5	4	5	3	50.6	6712	200	1.13
2	29.10.09S	Без ф/ш	$\sim 1.7$	0.2	$\sim 1$	$> 31$	12400	50	$\sim 0.38$
3	15.04.10N	AT-16	8	15	6.62	62	3700	245	3
4	14.07.09N	AT-16	8	15	3.5	17.2	1960	280	18

пор, придавая им форму шестиугольника, что также хорошо видно на фотографии в электронном микроскопе (рис. 1, *b*). После напайки на металлическую шайбу и растворения оксида получалась структура из столбиков кремния. На рис. 1, *c* показано SEM-изображение этих столбиков.

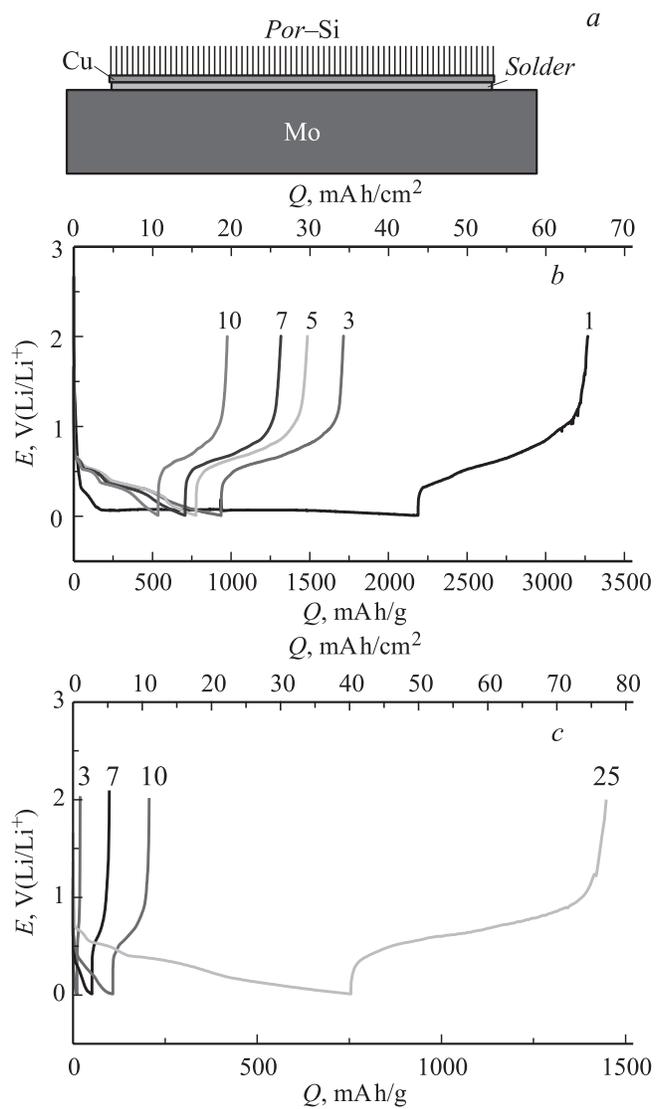
Исследование электрохимических характеристик проводили в герметичных трехэлектродных тefлоновых ячейках. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из металлического лития. К молибденовой подложке образца припаивалась никелевая фольга, которая служила токоотводом рабочего электрода. В качестве электролита использовали 1M LiClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната и диметоксизетана (7:3). Содержание воды в электролите не превышало 30 ppm. Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Плотность тока при гальваностатическом циклировании составляла около 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Образцы № 1 и 2 частично отделились от молибденовой шайбы в результате обработки в HF на последнем этапе изготовления, что затруднило тестирование их электрохимических характеристик. Поэтому были проведены измерения зарядно-разрядных кривых только для образцов № 3 и 4 (рис. 2). Вид зарядно-разрядных кривых типичен для кривых, отражающих процессы внедрения-экстракции лития в кремний. Катодная часть кривой отражает внедрение лития, анодная — соответствует экстракции лития. Для образца № 3 разрядная емкость (экстракция лития) на первом цикле составила около 1080 mAh/g (21.7 mAh/cm<sup>2</sup>), что  $\sim$  в 3 раза превышает интеркаляционную емкость

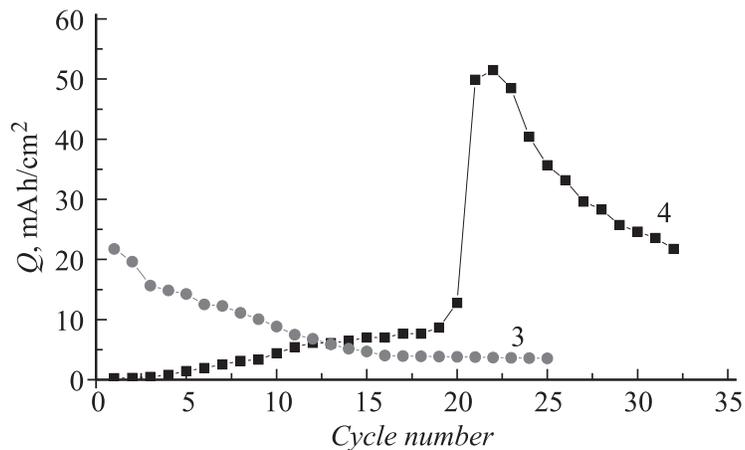


**Рис. 1.** Изображение образца № 3 в оптическом (*a*) и электронном микроскопе (*b*): вид с лицевой стороны до растворения последнего окисла толщиной  $0.65 \mu\text{m}$  (*a, b*) и вид столбчатой структуры после растворения окисла (*c*).

для углерода. Однако при дальнейшем циклировании разрядная емкость постоянно снижалась. Образец № 3 после 25 циклов был извлечен из ячейки, отмыт в безводном диметоксиэтаноле, и его поверхность исследована в оптическом микроскопе. Оказалось, что кремниевый слой на этом образце растрескался и частично отслоился от подложки. Именно такое разрушение образца (с потерей электрического контакта между отдельными фрагментами) было причиной снижения емкости. Напротив, для образца № 4 с меньшим диаметром пор разрядная емкость на первом цикле не превысила  $4.5 \text{ mAh/g}$  ( $0.24 \text{ mAh/cm}^2$ ), но увеличивалась при циклировании. Динамика изменения разрядной емкости для обоих электродов представлена на рис. 3. Увеличение разрядной емкости образца № 4 на первых 20 циклах может быть связано с увеличением площади поверхности, доступной для внедрения лития. Действительно, образец № 4 в исходном состоянии



**Рис. 2.** Зарядно-разрядные кривые электродов из пористого кремния (номера циклов указаны на рисунке): *a* — структура электрода, *b* — образец № 3, *c* — образец № 4.



**Рис. 3.** Изменение разрядной (в анодном полуцикле) емкости образцов № 3 и 4 из пористого кремния. Плотность тока  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

характеризовался существенно меньшей пористостью, чем образец № 3. При циклировании за счет периодического изменения объема Si-стенок (даже без их заметного разрушения) могли возникать новые микропоры или открываться закрытые поры и поры с узким горлом. Причина снижения емкости после 20 цикла, вероятно, такая же, как для образца № 3.

Анализ проблемы получения кремниевых электродов говорит о том, что совсем не обязательно использовать структуры, состоящие из столбиков (wires). Тем более что, по данным авторов первоначального варианта таких электродов [1], проводимость вдоль Si-столбика после литирования сильно падает, а сам он становится аморфным. Поэтому важным параметром, позволяющим структуре „разбухнуть“, является пористость  $p$ . Поскольку при литировании кремния происходит увеличение объема  $\sim$  в 4 раза, то пористость должна быть не менее 75%. Среди изготовленных нами образцов ни один не соответствует этому требованию. Следует отметить, однако, что в работе [3] пористость ( $\sim 20\%$ ) тоже была много меньше необходимой, и тем не менее авторам удалось избежать разрушения электрода и получить хорошие результаты. По-видимому, критичным с точки зрения механической

прочности является толщина кремниевой стенки. Столбики в работе [1] имели диаметр порядка 100 nm, а в работе [3]  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Толщина стенки в наших образцах № 2 и 3 не превышала  $1 \mu\text{m}$ , при этом в образце № 2 они были пронизаны дополнительными порами. Немаловажным параметром, определяющим эффективность реакции внедрение/экстракция лития, является также удельная внутренняя поверхность пор. Ее легко оценить, зная пористость и диаметр цилиндрических пор как  $S_V = 4p/d$  [6]. Полученные значения  $S_V$  приведены в таблице. Сравнение тут в пользу образцов из низкоомного кремния (образец № 2). В образцах такого типа, по существу представляющих собой промежуточный вариант между макро- и мезопористым материалом, можно сохранить более высокую электропроводность, чем в мезо- и тем более в микропористом Si.

Из проведенного исследования следует, что пористые кремниевые мембраны, изготовленные с помощью электрохимического травления монокристаллического кремния с последующей напайкой на металлическую подложку, можно рассматривать в качестве перспективного материала отрицательного электрода ЛИА. Их преимуществом перед ранее исследовавшимися тонкопленочными кремниевыми электродами (см., например, [7]) является существенно большее значение разрядной емкости на единицу площади.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“ и гранта президиума РФ „Ведущие научные школы“ НШ-3306.2010.2.

Авторы благодарят Е.В. Топорову, А.Д. Смирнова и Л.С. Рагузину за помощь при изготовлении образцов.

## Список литературы

- [1] Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. // Nature. Nanotechnol. 2008. V. 3. N 1. С. 31.
- [2] Föll H., Hartz H., Ossei-Wusu E.K., Carstensen J., Riemenschneider O. // Phys. Stat. Sol. RRL. 2010. V. 4 (1). P. 4.
- [3] Leisner M., Cojocar A., Ossei-Wusu E., Carstensen J., Föll H. // Nanoscale Res Lett. NANO EXPRESS. 2010. V. 5 (9). P. 1502.
- [4] Lehmann V., Föll H. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 653.

- [5] *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [6] *Нечитайлов А.А., Астрова Е.В., Кукушкина Ю.А., Каменева С.Ю.* // ФТП. 2006. Т. 40. В. 10. Р. 1254.
- [7] *Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коныхов О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н.* // ФТП. 2006. Т. 40. В. 4. Р. 473.