

Электрохимические характеристики наноструктурированных кремниевых анодов для литий-ионных аккумуляторов

© Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.М. Румянцев, В.В. Жданов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: east@mail.ioffe.ru

(Получена 2 июня 2015 г. Принята к печати 15 июня 2015 г.)

Изучены периодические высокоаспектные структуры с тонкими вертикальными стенками с точки зрения применимости их в качестве отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Наноструктуры изготовлены из монокристаллического кремния с помощью фотолитографии, электрохимического анодирования и последующего анизотропного шейпинга. Проведено сравнение емкости на единицу видимой поверхности электрода и удельной площади внутренней поверхности для структур разной архитектуры: одномерных — столбиков, двумерных — зигзагообразных стенок и трехмерных структур в виде сетки. Основное внимание уделено ресурсным испытаниям анодов на основе зигзага и сетки путем гальваностатического циклирования их в полуячейках с литиевым противoeлектродом. Определено влияние геометрических параметров Si-структур и режима тестирования на скорость деградации. Показано, что лимитирующим фактором процесса внедрения и экстракции лития является диффузия, а ресурс электрода резко возрастает при ограничении зарядной емкости величиной $\sim 1000 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. При этом наноструктуры со стенками толщиной 300 нм, подвергшиеся циклическим испытаниям со скоростью 0.36 C, сохраняют постоянное значение разрядной емкости и кулоновскую эффективность, близкую к 100%, в течение более чем 1000 циклов.

1. Введение

Кремний является перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов нового поколения, так как в процессе электрохимического внедрения способен аккумулировать большое количество лития (до 4.4 атомов Li на один атом Si) и обеспечивать очень высокие значения удельной емкости ($4200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$) [1]. Однако образование сплавов Li–Si сопровождается значительным увеличением объема, появлением больших механических напряжений, что при циклических процессах заряда/разряда аккумулятора приводит к быстрому растрескиванию и разрушению анодного материала. Удачным решением проблемы явилось использование наноструктур в виде кремниевых столбиков, выращенных на стальной подложке методом пар–жидкость–твердое тело (VLS) [2], в которых при электрохимическом литировании происходило значительное увеличение диаметра столбиков без их разрушения. В более поздних работах использовались и другие методы изготовления Si-наноструктур, но в основном их конфигурация оставалась прежней: столбики или проволоки [3–9]. Другим вариантом решения проблемы прочности явились тонкопленочные аноды, изготовленные из аморфного [10] или кристаллического кремния [11]. Недостаток последнего варианта связан с малой толщиной активного слоя. Он приводит к низким значениям электрической емкости на единицу видимой поверхности анода Q_s . Предложенная нами технология шейпинга макропористого кремния с упорядоченной решеткой [12] позволила изготавливать структуры разной архитектуры, состоящие из системы тонких кремниевых плоскостей, ориентированных перпендикулярно поверхности анода [13]. Благодаря большой высоте этих плоскостей (стенок структуры) можно

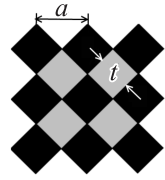
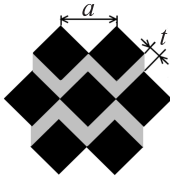
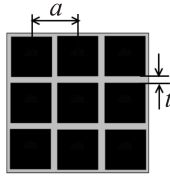
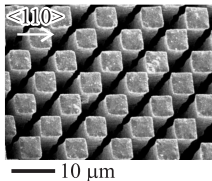
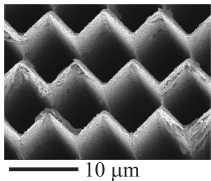
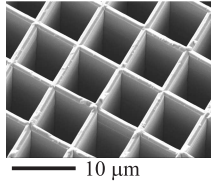
получить высокое значение Q_s [14] и при соблюдении правильных режимов эксплуатации обеспечить высокую устойчивость анодов к циклическим испытаниям.

Предметом настоящей работы явилось исследование устойчивости к длительному циклированию тонкостенных Si-анодов разной архитектуры в зависимости от их геометрических параметров (толщины и высоты стенок) и режима испытаний (плотности тока и величины зарядной емкости).

2. Технология и параметры образцов

Для изготовления анодов использовались пластины *n*-Si (100), на поверхности которых с помощью фотолитографии создавалась упорядоченная решетка затравочных ямок с элементарной ячейкой в виде квадрата или шестиугольника. Методом фотоэлектрохимического травления [15] в пластинах протравливали глубокие макропоры с вертикальными стенками, которые затем обрабатывали в анизотропном щелочном растворе, содержащем изопропиловый спирт. В результате такой обработки (шейпинга) круглое сечение макропор становилось квадратным. В зависимости от симметрии решетки и длительности анизотропного травления формировались одно-, двух- и трехмерные структуры с тонкими монодисперсными стенками [13]. В табл. 1 показаны три типа таких структур в виде столбиков, зигзагов и сетки. Стенки всех этих структур были образованы медленно травящимися плоскостями (110), для которых наблюдается наиболее высокая скорость литирования [16–18]. Для получения мембраны в процессе анодирования на границе между пористым слоем и подложкой формировалась полость, позволявшая после нанесения медного контакта и вырезания анода отделять

Таблица 1. Три разных архитектуры тонкостенных микроструктур

Схема структуры			
Формулы для расчета	$p_w = 1 - (t/a)^2$ $S_w = 4t/a^2$	$p_z = 1 - 1.63t/a$ $S_z = 1/a(3.86 - 2.31t/a)$	$p_g = (1 - t/a)^2$ $S_g = 4(a - t)/a^2$
SEM изображение			
	Столбики (провода)	Зигзаг	Сетка

пористый слой от подложки. Более подробно технология изготовления анодов описана в работе [19].

Одним из важных требований, предъявляемых к аноду литий-ионного аккумулятора, является согласование емкости на единицу плоской поверхности анода Q_s с таковой для катода. Величина эта определяется удельной гравиметрической емкостью материала Q и поверхностной массой m_s (массой на единицу плоской поверхности анода): $Q_s = m_s Q$. Поверхностная масса в свою очередь определяется пористостью p и высотой стенок структуры l : $m_s = \rho_{Si} l (1 - p)$, где ρ_{Si} — плотность кремния. Ограничение удельной гравиметрической емкости кремниевого анода является одним из методов увеличения времени жизни анода, так как обеспечивает относительно малое содержание лития в сплаве Li_xSi ($x \approx 1$) и не слишком большое объемное расширение материала. В работах [20,21] было обнаружено, что при испытании структур с высокими стенками внедрение лития происходит преимущественно в верхнюю часть Si-стенок, примыкающих к сепаратору. Вследствие этой неравномерности возникают дополнительные механические напряжения, которые могут снижать устойчивость материала к деградации. Поэтому высоту стенок l не следует делать больше, чем 100 мкм. Обычно емкость катода составляет $\sim 2 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{cm}^2$. Чтобы обеспечить соответствующую емкость кремниевой анодной структуры при $l = 50 \text{ мкм}$ и $Q = 1000 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{г}$, необходимо, чтобы поверхностная масса анода была $m_s = 2 \text{ мг}/\text{см}^2$, что соответствует пористости $p = 83\%$.

Другим важным параметром, характеризующим анодный материал, является удельная площадь внутренней поверхности S . Чем более развитой является поверхность структуры, тем большими токами можно производить заряд/разряд аккумулятора. С другой стороны, слишком большая S увеличивает необратимые потери за счет образования на границе Si-электролит поверхностной пленки SEI (solid electrolyte interphase), что повышает внутреннее сопротивление аккумулятора. Из формул

табл. 1 видно, что для всех типов структур S тем выше, чем меньше период a . Оценим удельную внутреннюю поверхность исследуемых структур в $\text{м}^2/\text{г}$ — единицах, привычных для традиционных электродных материалов. Например, для сетки с периодом 4 мкм и толщиной стенок 0.3 мкм $S = 2.7 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует средним величинам для широко применяемых углеродных анодов (см., например, [22,23]).

В табл. 1 приведены формулы для расчета пористости p_w, p_z, p_g и удельной внутренней поверхности S_w, S_z, S_g для структур соответственно в виде столбиков, зигзага и сетки (индекс w означает wires, z — zigzag, g — grid). Критическим параметром, определяющим долговечность анода, является размер кремниевых частиц, из которых он состоит [24]. Малые размеры позволяют Li быстро проникать в Si и приводить к его равномерному насыщению. Наночастицы оказываются устойчивыми к механическим напряжениям, возникающим при циклическом внедрении/экстракции Li, и значительному изменению объема. Для рассматриваемых нами структур критической величиной является t — толщина кремниевой стенки в структурах типа зигзаг, сетка или сторона квадратного сечения нанопроволоки для столбчатой структуры. Сравним поверхностную массу для разных архитектур, имеющих одинаковые t и l . Соответствующее отношение для структур в форме сетки и столбиков

$$m_g/m_w = 2a/t - 1.$$

Если отношение толщины стенки к периоду структуры $t/a = 0.26$ (граница образования зигзагообразных структур или отдельно стоящих столбиков при шейпинге макропористой структуры [12,13]), то поверхностная масса для сетчатой структуры больше, чем для столбчатой, в 6.7 раза. Различие возрастает по мере уменьшения толщины стенки. Для структур с периодом $a = 4 \text{ мкм}$ и стенками толщиной 0.3 мкм ($t/a = 0.075$) отношение

Таблица 2. Параметры структуры и режим испытаний кремниевых анодов

Тип структуры	Номер структуры	Номер анода	a , мкм	t , мкм	l , мкм	p , %	m_s , мг/см ²	j , мА/см ²	j , мА/г	T , ч	Q , мА·ч/г	N	
Зигзаг	20.01.14S	10_8	4	0.5	32	80	1.5	0.42	280	3.93	1100	116	
		3_7						0.21	140	7.86		173	
	17.02.14S	3_2	8	1.6	74	67	5.7	0.42	74	13.50	1000	68	
	18.02.14S	4_7			124				9.5	44		22.72	23
	17.01.14S	10_1	4	0.3	21	88	0.59	0.21	356	7.58	2700*	182	
1_5		2.81								1000	> 1000		
Сетка	21.05.14S_1	10_7	8	0.5	82	88	2.3	0.42	183	5.46	1000	> 320	
		6_2							183	10.93	2000	190	
		3_4							0.84	365	2.74	1000	154
		3_6							0.42	183	5.46		> 730
		3_8							0.42	183	5.46		200**
	19.05.14S_2	5_4	8	0.86	42	80	1.9	0.42	221	4.52	1000	250	
	19.05.14S_3	3_3	8	0.67	82	84	3.1	0.42	135	7.41		240	
	20.05.14S_2	5_3	8	1.20	82	72	5.3	0.42	79	12.65		> 170	

Примечание. j — плотность тока на единицу номинальной (видимой) поверхности электрода или на единицу массы, T — время заряда/разряда, Q — максимальное значение удельной разрядной емкости, N — число циклов до начала деградации; * емкость не ограничивалась; ** испытания остановлены.

m_g/m_w возрастает до 25. Площадь удельной внутренней поверхности для сетки тоже значительно превышает таковую для столбиков:

$$S_g/S_w = a/t - 1,$$

что составляет 2.85 для $t/a = 0.26$ и 12.3 для $t/a = 0.075$.

Если сравнивать между собой зигзагообразные и сетчатые структуры, то соответствующие отношения для поверхностной массы и удельной внутренней поверхности выражаются как

$$m_g/m_z = 0.61(2 - t/a),$$

$$S_g/S_z = 1.73(1 - t/a)/(1.67 - t/a).$$

В этом случае различие невелико: для поверхностной массы сетка имеет преимущество перед зигзагом, так как $m_g > m_z$, но не превышает 22% даже при $t/a \rightarrow 0$. Для удельной внутренней поверхности, напротив, $S_g < S_z$. Различие составляет 10% при $t/a = 0.26$ и приближается к единице для малых t/a .

При сравнении трех рассматриваемых архитектур следует принять во внимание, что электронная проводимость в случае столбиков осуществляется с помощью одномерных элементов структуры, в случае зигзагообразных стенок — с помощью двумерных и в случае сетки — трехмерных. Логично предположить, что последний случай должен обеспечивать наилучшие условия протекания тока к коллектору. Трехмерная архитектура также предпочтительна в связи с тем, что она обладает более высокой механической прочностью и

позволяет изготавливать стенки Si малой толщины. Это означает, что связность структуры и ее механические свойства важны как для процесса изготовления, так и для обеспечения стойкости при электрохимических испытаниях. Таким образом, можно сделать вывод о том, что наилучшей устойчивостью к деградации должны обладать аноды с архитектурой в виде сетки.

В работе проводились экспериментальные исследования зигзагообразных и сетчатых структур с периодом $a = 4$ и 8 мкм. В табл. 2 приведены характеристики анодов, изготовленных на их основе.

3. Методика и режимы измерений

Электрохимические испытания кремниевых электродов проводили в двухэлектродных ячейках CR2032 с использованием зарядно-разрядного стенда СТ-3008W-5V10mA (Neware). Противозлектродом служил металлический литий, который в большинстве случаев после 100–250 циклов заряда/разряда деградировал, и его приходилось заменять на новый. Электролит представлял собой 1M LiPF₆ в смеси EC/PC/DEC/EMC/PA (ethylene carbonate, propylene carbonate, diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, propyl acetate) (TC-E810 Tinci). Циклирование анодов проводили в гальваностатическом режиме в диапазоне напряжений (U) от 10 мВ до 2 В по отношению к литию. Большинство образцов испытывалось в режиме ограничения зарядной емкости (см. табл. 2).

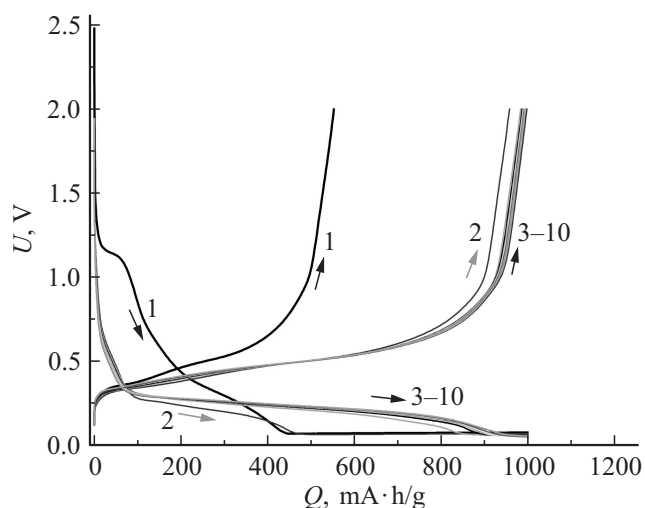


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые первых 10 циклов для образца 3_3 (номера циклов 1–10 указаны возле кривых). Стрелки, направленные вниз, обозначают заряд (внедрение лития в анод), направленные вверх — разряд (экстракцию лития).

Для этого устанавливалось определенное время заряда. Таким образом, в катодном полуцикле внедрение лития в анод прекращалось при достижении заданной емкости, либо по достижении напряжения 10 мВ. В анодном полуцикле имелось только одно ограничение по напряжению — 2 В.

Зарядная кривая первого цикла отличалась от последующих зарядных кривых, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности анода слоя SEI и процессом аморфизации литированного кремния. Эффективность первого, а иногда и первых двух–трех циклов была заметно меньше 1, так как образование SEI приводит к необратимым потерям, обусловленным восстановлением электролита. Последующие циклы характеризовались эффективностью, близкой к 1. Типичные профили напряжения приведены на рис. 1.

При ресурсных испытаниях деградация анодного материала обычно проявлялась не как плавное снижение разрядной емкости по мере возрастания числа циклов, а как резкое ее падение начиная с определенного номера цикла N . Начало этого падения на кривой $Q(N)$ принималось за время жизни анода. Поскольку разрядная емкость некоторых образцов продолжает оставаться неизменной уже в течение нескольких сотен циклов, то для них указано число циклов, накопившееся к моменту написания статьи, т. е. время жизни превышает величину, приведенную в табл. 2.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

4.1. Влияние толщины Si-стенки

Из табл. 2 были отобраны данные для анодов, циклировавшихся в режиме ограничения зарядной емкости

(1000–1100 мА·ч/г). Зависимость их времени жизни (либо накопившегося к настоящему времени числа циклов) от толщины стенки представлена на рис. 2. Несмотря на несколько различающиеся параметры выбранных структур (разные высота стенок и период), а также плотности тока циклирования, просматривается общая тенденция по росту времени жизни с уменьшением толщины стенок. Она показана пунктирной кривой. Согласно химико-механической модели [25], при литировании кремниевых наночастиц происходит миграция границы, разделяющей внешний аморфный слой Li_xSi и кристаллическую сердцевину. При экстракции лития аморфная структура кремния по большей части сохраняется. Механические напряжения, возникающие из-за значительного увеличения объема сплава литий–кремний, могут приводить к появлению трещин на поверхности наночастиц. Как показали эксперименты, это происходит в фазе делитирования [3]. Образовавшиеся трещины распространяются вдоль определенных кристаллографических направлений и приводят к разрушению материала. При задании скорости внедрения/экстракции следует исходить из того, что продолжительность полуцикла T должна обеспечивать проникновение лития и аморфизацию материала по всей толщине стенки t . Значение коэффициента диффузии лития D при электрохимическом литировании кремния зависит от нескольких факторов, среди которых структура, состав и величина сжимающих напряжений [26,27]. Если принять эффективный коэффициент диффузии равным таковому в кристаллическом кремнии при комнатной температуре $D = 3.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ [28], а время заряда/разряда $T = 3 \text{ ч}$ (скорость $C/3$ — полная емкость C , деленная на время заряда/разряда в часах), с учетом того, что проникновение Li в Si-стенку происходит с двух сторон, диффузионная длина $L = 2\sqrt{DT}$ составит 0.38 мкм. Это значение близко к критическому размеру кремниевых наночастиц 300 нм, о котором сообщается в работе [29]. В наших экспериментах к настоящему моменту наиболь-

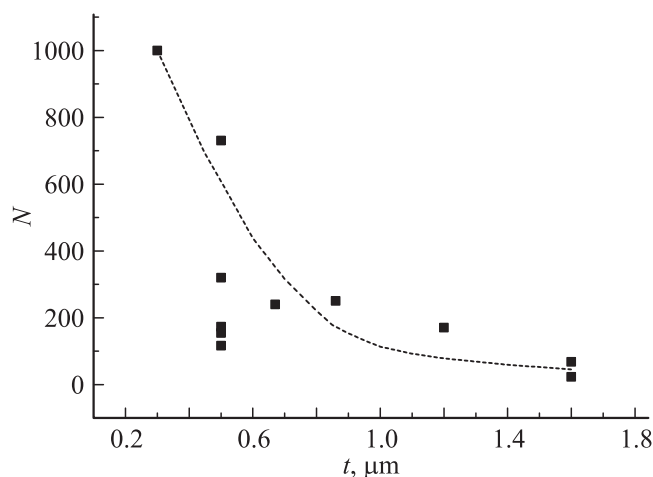


Рис. 2. Влияние толщины кремниевой стенки t на время жизни анодной структуры (число циклов N до начала деградации).

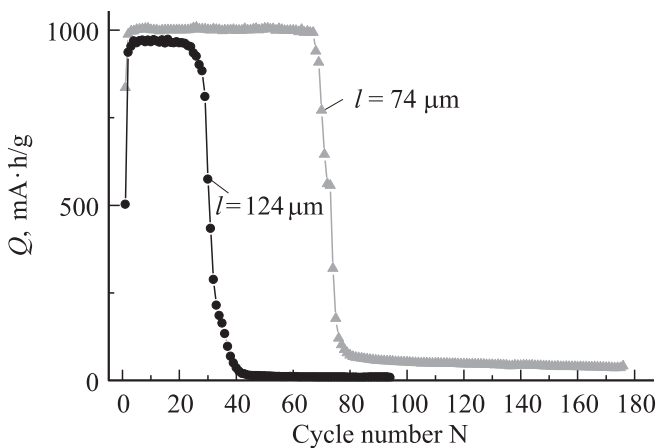


Рис. 3. Зависимость разрядной емкости от числа циклов для анодов 3_2 и 4_7, имеющих разную высоту кремниевых стенок l .

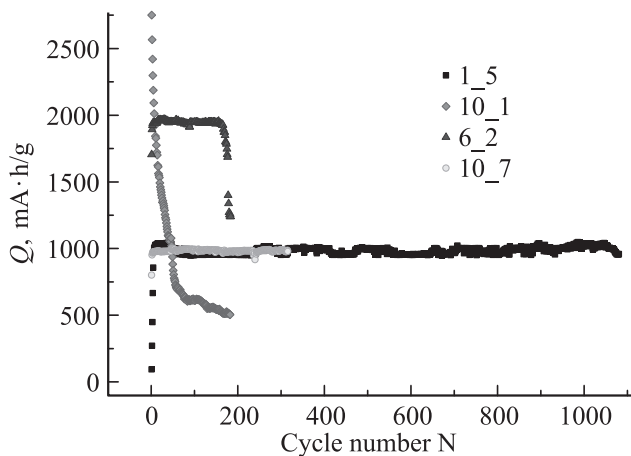


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости от числа циклов для анодов, испытывавшихся в режиме ограничения зарядной емкости 1000 (аноды 10_7 и 1_5), 2000 mA·h/g (анод 6_2) и без ограничения зарядной емкости (анод 10_1).

шая долговечность ($N > 1000$ циклов) наблюдается для анода 1_5 с толщиной стенок 0.3 мкм.

4.2. Влияние высоты стенок

В высокоаспектных структурах неравномерное внедрение лития по высоте кремниевой стенки после циклических испытаний проявляется как разная морфология и разная степень разупорядочения кристаллической решетки для участков, расположенных на разном расстоянии от сепаратора [20]. Возникающий градиент механических напряжений может стать причиной разрушения и ускоренной деградации анода. Для того чтобы определить, как эта неравномерность влияет на скорость деградации, сравним между собой результаты циклических испытаний для зигзаг-структур разной высоты. Образцы 3_2 и 4_7 различаются только высотой стенок: 74 и 124 мкм соответственно. Зависимость их

разрядной емкости от числа циклов показана на рис. 3. Видно, что структура с меньшей высотой стенок остается стабильной в течение 68 циклов, в то время как для структуры с большей высотой стенок деградация начинается уже через 23 цикла. Таким образом, более равномерное литирование в структурах с меньшей l позволяет увеличить время жизни анода.

4.3. Влияние величины зарядной емкости

Для исследования были использованы 2 пары анодов, которые вырезали из одних и тех же структур. Аноды из структуры 21.05.14_S_1 в виде сетки циклировались при плотности тока 0.42 mA/cm^2 , аноды из зигзаг-структуры 17_01_14S — при токе 0.21 mA/cm^2 . Результаты испытаний представлены на рис. 4. Из зависимости $Q(N)$ видно, что быстрее всего деградирует анод 10_1, зарядная емкость которого не ограничивалась, несколько дольше сохраняет работоспособность анод 6_2, ограниченный емкостью $2000 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, а аноды 10_7 и 1_5, для которых ограничение составляло $1000 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, имеют высокую устойчивость к циклическому внедрению и экстракции лития. Заметим, что испытания анодов 10_7 и 1_5 еще не закончены и они могут выдержать еще немало циклов. Таким образом, эксперимент показывает, что снижение количества внедряемого лития приводит к существенному возрастанию ресурса кремниевых анодов. Здесь следует напомнить, что емкость литий-ионного аккумулятора в основном ограничивается удельной емкостью катодного материала. Как было показано в [30], в аккумуляторе, катод которого обладает удельной гравиметрической емкостью $200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, имеет смысл повышать емкость анодного материала только до $1000\text{--}1200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, так как более высокая удельная емкость практически не приводит к росту полной емкости аккумулятора. Поэтому ограничение зарядной емкости кремниевого анода величиной $1000\text{--}1200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ не препятствует практическому использованию такого режима эксплуатации аккумулятора.

4.4. Влияние плотности тока заряда/разряда и архитектуры анодной структуры

Исследование влияния плотности тока на время жизни проводилось путем сравнения кривых $Q(N)$ для одной пары анодов, вырезанных из зигзаг-структуры 20.01.14S, и другой пары анодов, вырезанных из структуры в виде сетки 21.05.14S_1. Заметим, что обе структуры имели одинаковую толщину стенок $t = 0.5 \mu\text{m}$. Из рис. 5, a и b видно, что в обоих случаях увеличение плотности тока ведет к снижению времени жизни. Сравнивая кривые для анодов 10_8 и 10_7, испытанных при одинаковой плотности тока заряда/разряда $j = 0.42 \text{ mA/cm}^2$, можно также видеть, что сетчатая структура имеет более высокую долговечность, чем зигзагообразная (> 320 циклов и 116 циклов соответственно), даже несмотря на то, что высота ее стенок больше.

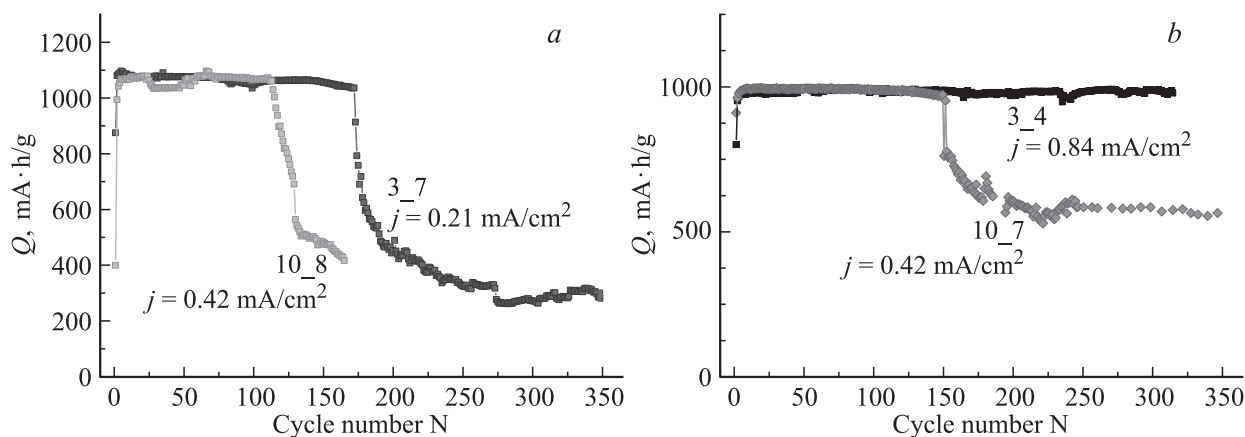


Рис. 5. Гравиметрическая разрядная емкость в зависимости от числа циклов заряда/разряда для анодов, испытанных при разной плотности тока: *a* — структура зигзаг (ограничение зарядной емкости 1100 мА·ч/г); *b* — сетчатая структура (ограничение зарядной емкости 1000 мА·ч/г).

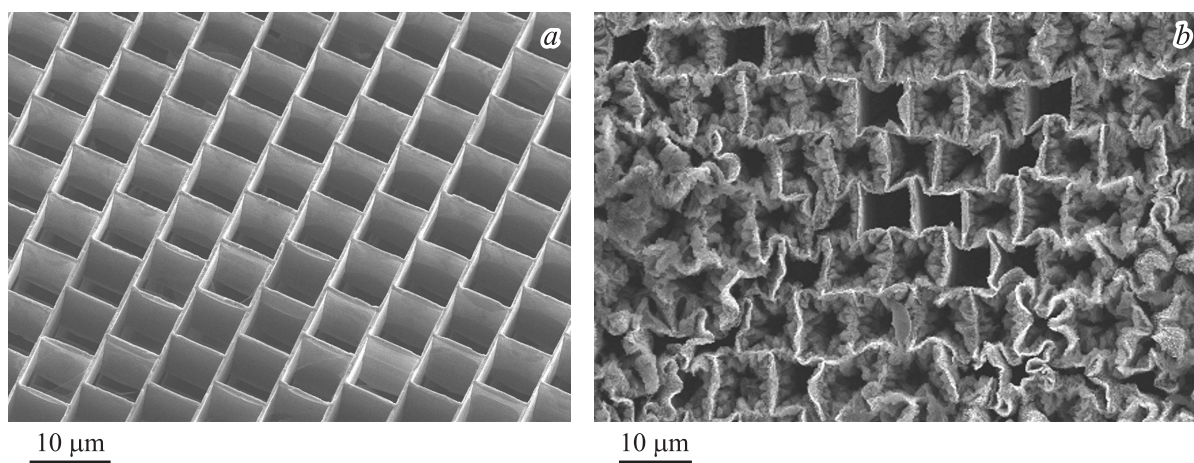


Рис. 6. Полученное в сканирующем электронном микроскопе изображение сетчатой структуры анода 3_8 до (*a*) и после (*b*) циклических испытаний по внедрению и экстракции лития (200 циклов заряда/разряда).

Электронно-микроскопическое исследование сетчатой структуры 21.05.14S_1 до и после испытаний (рис. 6) показало, что объемное расширение литированного кремния приводит к удлинению стенок и их изгибу. Это поведение аналогично тому, что наблюдалось в работах [31,32].

На примере анода 3_6, вырезанного из той же структуры, рассмотрим, как зависит разрядная емкость от изменения плотности тока в процессе испытаний. После начального заряда при $j = 0.42 \text{ мА/см}^2$ ток разряда/заряда увеличивался до $j = 1.24 \text{ мА/см}^2$ и сохранялся таковым в течение 20 циклов. Затем в течение следующих 20 циклов заряд/разряд осуществлялся при токе 0.84 мА/см^2 , а при следующих 20 циклах при токе 0.42 мА/см^2 . Этот трехступенчатый период испытаний повторялся несколько раз, затем циклирование было продолжено при постоянном токе 0.42 мА/см^2 . На рис. 7 величина разрядной емкости, полученная к концу каждого гальваностатического интервала, показана в виде столбика, окрашенного серым разной интенсивности.

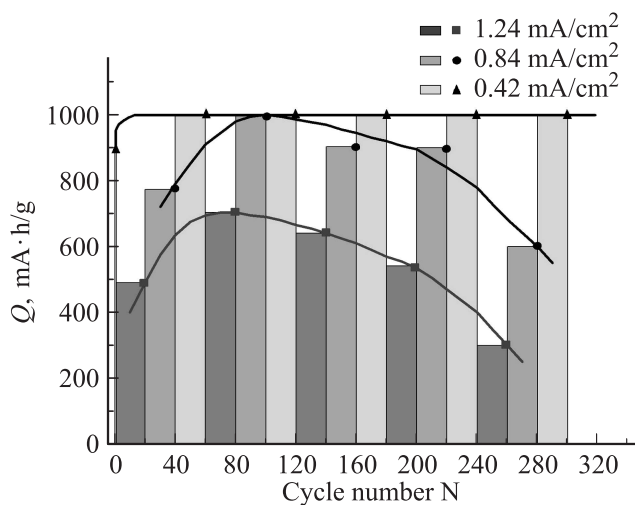


Рис. 7. Изменение разрядной емкости анода 3_6 при периодическом ступенчатом изменении плотности тока циклирования: 1.24, 0.84 и 0.42 мА/см^2 (первый заряд при токе 0.42 мА/см^2).

Таблица 3. Зависимость длительности полцикла T и диффузионной длины L лития от плотности тока заряда/разряда в аноде 3_6, имеющем толщину стенки $t = 0.5$ мкм ($D = 3.4 \cdot 10^{-14}$ см²/с)

j , мА/см ²	j , мА/г	T , ч	$L = 2\sqrt{DT}$, мкм	Сравнение
0.21	91.5	10.92	0.73	$L > t$
0.42	183	5.46	0.52	$L \approx t$
0.84	366	2.77	0.37	$L < t$
1.24	539	1.85	0.30	$L < t$

Из рис. 7 видно, что чем больше ток, тем ниже разрядная емкость. Заметим, что при этом кулоновская эффективность для всех токов заряда/разряда была близка к 100%. Поскольку во всех циклах, кроме первого, зарядная и разрядная емкости были практически одинаковы, следует заключить, что большие токи не позволяют внедрить в анод количество лития, эквивалентное заданной электрической емкости 1000 мА · ч/г. Действительно, для того чтобы стенка была пролитирована насквозь, ее толщина должна быть меньше, чем диффузионная длина лития. Данные табл. 3 показывают, что это условие выполняется только для токов $j \leq 0.42$ мА/см².

На рис. 7 через точки, соответствующие емкости в конце каждого гальваностатического интервала, проведены кривые. Они показывают, что для тока 0.42 мА/см² с самого начала испытаний можно было получить заданную разрядную емкость, которая при последующем циклировании сохранялась неизменной. Для больших токов по мере продолжения испытаний емкость сначала возрастает, а затем падает. Для тока 0.84 мА/см² она в какой-то момент достигает максимального значения 1000 мА · ч/г, а для тока 1.24 мА/см² нет, так как падение разрядной емкости начинается раньше. Первый этап возрастания разрядной емкости, по-видимому, связан с процессами изменения структуры материала. Как известно, сплавы Li_xSi и Si после экстракции лития становятся аморфными [25,26,33], коэффициент диффузии в этих материалах увеличивается с номером цикла, а потом падает за счет возрастания механических напряжений. Говорить о разрушении материала не приходится, так как при уменьшении тока разрядная емкость электрода восстанавливается и анод продолжает циклироваться в прежнем режиме.

5. Заключение

Таким образом, высокоаспектные наноструктуры, полученные анизотропным шейпингом макропористого кремния, могут служить в качестве анодов Li-ионных аккумуляторов и иметь длительный срок службы. Из проведенных экспериментов следует, что устойчивость таких Si-анодов к циклическим испытаниям возрастает по мере уменьшения толщины стенок структуры и снижается при увеличении их высоты. Важную роль в

увеличении долговечности анодов играет режим испытаний и прежде всего ограничение зарядной емкости. Из рассмотренных структур наиболее перспективной представляется сетчатая структура с малым периодом и тонкими стенками.

Авторы Е.В. Астрова, Г.В. Ли и А.М. Румянцев благодарят фонд РФФИ за финансовую поддержку (грант № 15-08-02805), Г.В. Ли благодарит также грант ведущих научных школ НШ-347.2014.2.

Список литературы

- [1] M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou. *Nanotechnology*, **24**, 422001 (2013).
- [2] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwraith, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 31 (2008).
- [3] H. Wu, Yi Cui. *Nano Today*, **7** (5), 414 (2012).
- [4] E. Quiroga-González, J. Carstensen, H. Föll. *Electrochimica Acta*, **101**, 93 (2013).
- [5] E. Quiroga-González, J. Carstensen, H. Föll. *Energies*, **6**, 5145 (2013).
- [6] E. Quiroga-González, E. Ossei-Wusu, J. Carstensen, H. Föll. *J. Electrochem. Soc.*, **158**, E119 (2011).
- [7] H.T. Nguyen, F. Yao, M.R. Zamfir, Ch. Biswas, K.P. So, Y.H. Lee, S.M. Kim, S.N. Cha, J.M. Kim, D. Pribat. *Adv. Energy Mater.*, **1**, 1154 (2011).
- [8] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou. *Nano Lett.*, **12**, 2318 (2012).
- [9] J. Armstrong, C. O'Dwyer, W.J. Macklin, J.D. Holmes. *Nano Research*, **7** (1), 1 (2014).
- [10] Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова. *ФТП*, **40** (4), 473 (2006).
- [11] C. Yu, X. Li, T. Ma, J. Rong, R. Zhang, J. Shaffer, Y. An, Q. Liu, B. Wei, H. Jiang. *Adv. Energy Mater.*, **2**, 68 (2012).
- [12] А.В. Черниенко, Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова. *Письма ЖТФ*, **39**, 17 (2013).
- [13] Е.В. Астрова, А.В. Парфеньева, Г.В. Ли, Ю.А. Жарова. *ФТП*, **49** (4), 561 (2015).
- [14] Е.В. Астрова, Е.Ф. Федулова, И.А. Смирнова, А.Д. Ременик, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Письма ЖТФ*, **37** (15), 87 (2011).
- [15] V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* (Weinheim, Wiley-VCH, 2002) chap. 9, p. 183.
- [16] J.L. Goldman, B.R. Long, A.A. Gewirth, R.G. Nuzzo. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 2412 (2011).
- [17] S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, Y. Cui. *Nano Lett.*, **11**, 3034 (2011).
- [18] H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X.H. Liu, L.-Q. Chen, J.Y. Huang, J. Li, T. Zhu, S. Zhang. *Nano Lett.*, **12**, 1953 (2012).
- [19] Г.В. Ли, Е.В. Астрова, А.М. Румянцев, В.Б. Воронков, А.В. Парфеньева, В.А. Толмачев, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Электрохимия*, **51** (10), 1020 (2015).
- [20] Е.В. Астрова, Г.В. Ли, А.В. Парфеньева, А.М. Румянцев, В.В. Жданов, С.И. Павлов, В.С. Левицкий, Е.И. Теруков, В.Ю. Давыдов. *ЖТФ*, **85** (4), 52 (2015).
- [21] Г.В. Ли, Т.Л. Кулова, В.А. Толмачев, А.В. Черниенко, М.А. Баранов, С.И. Павлов, Е.В. Астрова, А.М. Скундин. *ФТП*, **47** (9), 1288 (2013).

- [22] <http://www.shanshantech.com/en/Productsinfo.aspx?ProductsID=23&CateId=118>
- [23] <http://www.shanshantech.com/en/Productsinfo.aspx?ProductsID=20&CateId=117>
- [24] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang. *ACS Nano*, **6** (2), 1522 (2012).
- [25] H. Yang, F. Fan, W. Liang, X. Guo, T. Zhu, S. Zhang. *J. Mech. Phys. Solids*, **70**, 349 (2014).
- [26] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, J.S. Moreno. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A75 (2003).
- [27] H. Ghassemi, M. Au, N. Chen, P.A. Heiden, R.S. Yassar. *ACS Nano*, **5** (10), 7805 (2011).
- [28] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977) с. 47.
- [29] I. Ryu, J.W. Choi, Y. Cui, W.D. Nix. *J. Mech. Phys. Solids*, **59**, 1717 (2011).
- [30] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby. *J. Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
- [31] L. Baggetto, D. Danilov, P.H. Notten. *Adv. Mater.*, **23**, 1563 (2011).
- [32] J. Wan, A.F. Kaplan, J. Zheng, X. Han, Y. Chen, N.J. Weadock, N. Faenza, S. Lacey, T. Li, J. Guo, L. Hu. *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6051 (2014).
- [33] E. Quiroga-Gonzalez, J. Carstensen, H. Föll. *Materials*, **6**, 626 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrochemical characteristics of nano-structured silicon anodes for Li-ion batteries

E.V. Astrova, G.V. Li, A.M. Rumyantsev, V.V. Zhdanov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract High aspect periodic structures with thin vertical walls were studied in terms of their applicability as negative electrodes of lithium-ion batteries. Nanostructures were fabricated from monocrystalline silicon using photolithography, electrochemical anodization and subsequent anisotropic shaping. We compared the capacitance per unit of nominal electrode area and a specific internal surface area for structures of different architecture: one-dimensional — wires, two-dimensional — zigzag walls and three-dimensional structures — walls forming a grid. The focus is on endurance tests of anodes based on zigzag and grid structures. The cycling was performed in a galvanostatic mode in half-cells with lithium counter electrode. We determined the influence of geometric parameters of the structures and the test regime on the degradation rate. It is shown that the limiting factor of lithiation and delithiation is diffusion. The electrode cycle life dramatically increases while restricting the magnitude of the charge capacity of $\sim 1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Application of this regime for a nano-structured anode of walls 300 nm thick, cycled at the rate $0.36C$, allowed to retain constant discharge capacity and Coulomb efficiency $\sim 100\%$ for more than 1000 cycles.