

06  
**Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов, полученные фотоаниодированием кремния солнечной градации**

© Г.В. Ли, Е.В. Астрова, Н.Е. Преображенский, А.М. Румянцев, С.И. Павлов, Е.В. Берегулин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
 194021 Санкт-Петербург, Россия  
 e-mail: GalyaFedulova@mail.ioffe.ru, east@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 мая 2018 г.  
 В окончательной редакции 26 ноября 2018 г.  
 Принято к публикации 5 декабря 2018 г.

Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов, изготовленные методом электрохимического травления монокристаллического кремния, демонстрируют высокие значения удельной емкости на грамм материала и на единицу номинальной площади анода, а также высокую стабильность в течение нескольких сотен и даже тысяч циклов. Однако промышленное использование подобного рода структур нецелесообразно, из-за высокой стоимости материала и используемой технологии. Исследованы аноды на основе неупорядоченных макропор в солнечном *n*-Si, полученные с помощью фотоаниодирования в 4% растворе HF в диметилформамиде. Использование органического электролита приводит к формированию слоев с пористостью, более высокой, чем в водном электролите, и обеспечивает самопроизвольное отделение этих слоев от подложки. Из макропористых мембран толщиной 48–86  $\mu\text{m}$  с пористостью 52–75% изготовлены аноды и исследованы их электрохимические характеристики. Установлено влияние геометрических параметров пористой структуры и режима испытаний на величину зарядной и разрядной емкости и на длительность работы анодов. В режиме ограничения зарядной емкости величиной 1000  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  и скорости заряда/разряда  $C/5$  полученные аноды способны стабильно работать в течение нескольких сотен циклов, сохраняя высокую (более 98%) кулоновскую эффективность.

DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47473.193-18

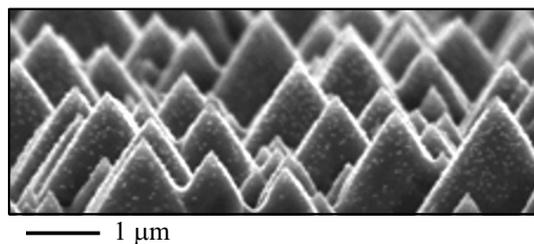
**Введение**

Кремниевые структуры, полученные методом электрохимического травления, являются перспективным материалом для анодов литий-ионных аккумуляторов [1–5]. При использовании Si-структурных элементов (наностенок или нанопроволок) нужного размера, ограничении количества лития, внедряемого в электрод, и оптимальных токов заряда/разряда кремниевые аноды стабильно работают в составе полуячейки [6–8]. Разработанная нами ранее технология получения упорядоченных 3D-структур с тонкими монодисперсными стенками [8–10] позволила получать аноды, не проявляющие признаков деградации в течение более 1200 циклов при удельной емкости 1000  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$  и демонстрирующие кулоновскую эффективность на уровне 98–100% (за исключением первых нескольких циклов). Однако промышленное использование таких анодов ограничено их себестоимостью, которая в первую очередь определяется использованием монокристаллического кремния, предназначенного для микроэлектроники, а также наличием таких дорогих процессов в технологии, как фотолитография. Кремневые пластины солнечной градации доступны на рынке по цене за грамм, в 10 раз меньшей, и обладают высоким временем жизни неосновных носителей, что немаловажно для фототравления. Кроме того, формирование неупорядоченной решетки макропор не предполагает использование фотолитографии. В работе [11] было исследовано формирование макропористых слоев

и мембран из *n*-Si, предназначенного для солнечной энергетики. Целью настоящей работы явилось изучение электрохимических характеристик анодов, полученных из этих мембран.

**Эксперимент**

Исходным материалом для анодирования служили пластины монокристаллического кремния *n*-типа солнечной градации. Пластины толщиной 180  $\mu\text{m}$ , ориентированные в плоскости (100), имели удельное сопротивление 3  $\Omega \cdot \text{cm}$  ( $N_d = 1.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) и обладали текстурированной поверхностью, пирамидки на поверхности которой сохранялась и после анодирования (рис. 1). Электрохимическое травление образцов размером 27  $\times$  27  $\text{mm}$  проводилось на установке SiPor фирмы ET&TE в электролите, состоящем из 4 % раствора



**Рис. 1.** Текстурированная поверхность образца после анодирования.

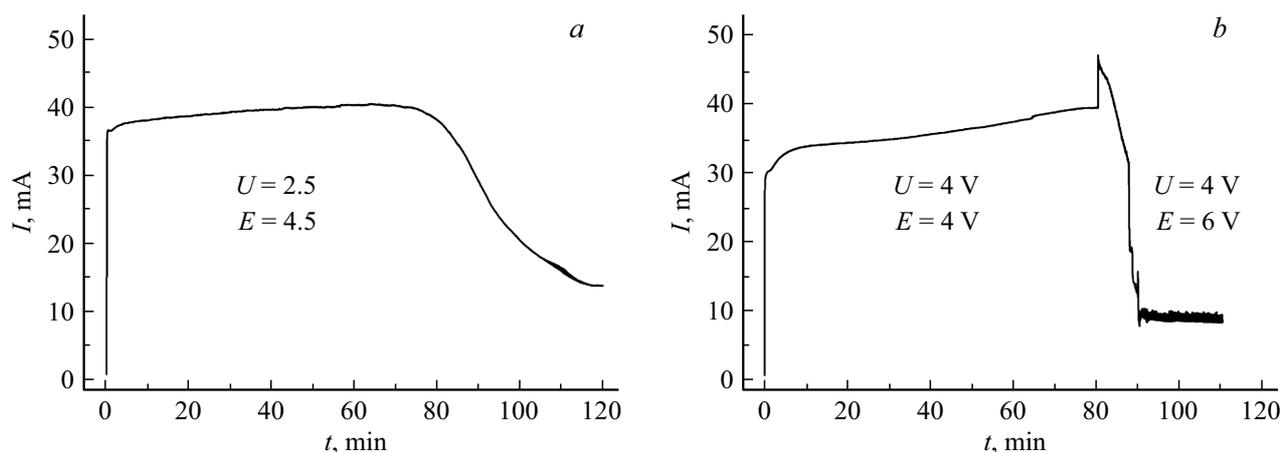


Рис. 2. Зависимость тока от времени при анодировании образцов 21-04-N1 (а) и 15-03-N1 (б).

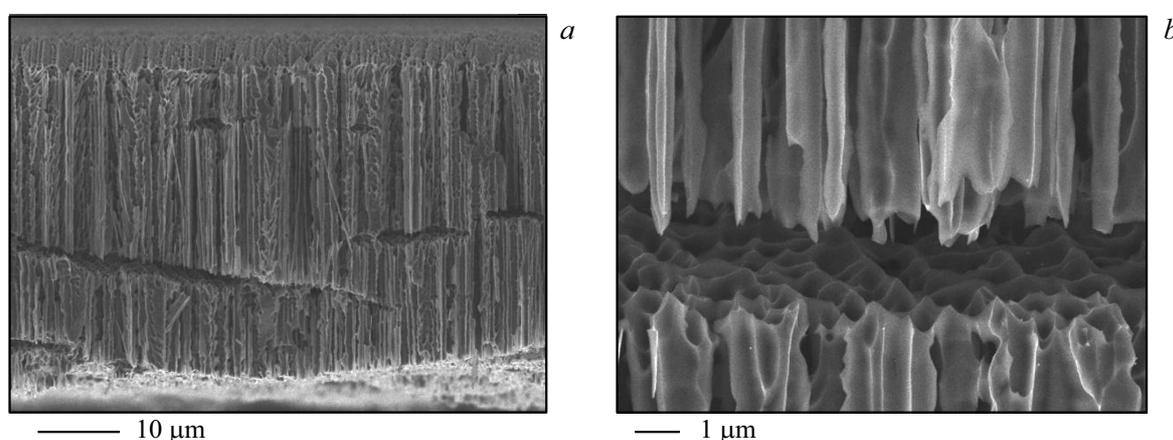


Рис. 3. Образование полостей в пористой мембране: а, б — SEM-изображение поперечного сечения образца 21-04-N2.

НФ в диметилформамиде (ДМФ). Процесс проводился при  $T = 22^\circ\text{C}$  в условиях освещения обратной стороны образца светом с длиной волны  $\lambda = 0.88\ \mu\text{m}$ . Фотоанодированию подвергалась область диаметром 18 mm. Анодирование осуществлялось в потенциостатическом режиме при разном напряжении (подробнее технология описана в работе [11]). В табл. 1 приведены режимы анодирования и характеристики полученных пористых структур, где  $U$  — напряжение на границе кремний-электролит,  $E$  — интенсивность подсветки, пропорциональная напряжению на матрице светодиодов,  $p$  — гравиметрическая пористость мембраны, измеренная после отделения ее от подложки,  $l$  — толщина мембраны, а  $a$  — среднее расстояние между порами. Отделение макропористой мембраны от подложки происходило за счет перехода в режим электрополировки. Типичная зависимость тока анодирования от времени приведена на рис. 2. На ней имеется линейно возрастающий участок тока, характерный для порообразования, после которого следует спадающий участок, обусловленный появлением полостей в пористом кремнии, а затем и полным отделением мембраны от подложки (рис. 3).

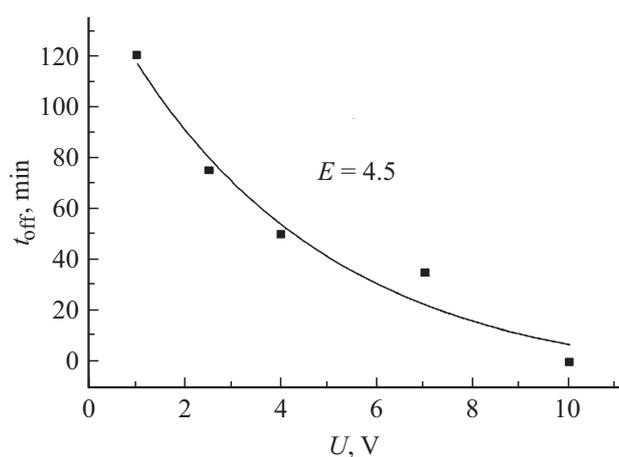


Рис. 4. Зависимость времени  $t_{\text{off}}$ , необходимого для начала отделения пористого слоя от подложки, от напряжения.

Из табл. 1 видно, что при напряжении  $U < 4\ \text{V}$  плотность пор возрастает с напряжением ( $a$  уменьшается), а при  $U > 4\ \text{V}$  остается практически неизменной.

Таблица 1. Режимы фотоанодирования (4% HF в ДМФ) и параметры пористых слоев

№ анода	Образец	$U, V$	$E, V$	$t, min$	$l, \mu m$	$p, \%$	$a, \mu m$	$t_{off}, min$
–	13-04-N2	1	4.5	120	98	40.2	3.2	> 120
3–8	21-04-N1	2.5	4.5	120	86	55.3/74.6 <sup>*</sup> )	1.4	75
9–7	14-04-N1	4	4.5	120	66	62.4	0.95	50
5–7	21-04-N2	7	4.5	120	48	68.6	1.05	35
–	12-04-N1	10	4.5	60	0	100	–	0
1–8	15-03-N1	4	4	80	76	52.1	1.0	> 80
		4	6	30				0

Примечание.  $t_{off}$  — время до начала отделения пористого слоя от подложки, <sup>\*</sup>) — пористость после дополнительной обработки в КОН.

Обычно отделение пористого слоя происходило самопроизвольно, причем время до начала отделения уменьшалось по мере увеличения напряжения  $U$  (рис. 4), что сопровождалось уменьшением толщины мембраны  $l$ . Из величины тока  $I = 40 \text{ mA}$ , при котором это происходило, можно оценить критическую плотность тока, соответствующую переходу к четырехвалентному растворению кремния (электрополировке)  $j_{PS} = 15.7 \text{ mA/cm}^2$ . Это значение примерно в 2 раза меньше, чем  $j_{PS}$  для водного электролита с тем же содержанием HF [12]. По-видимому, этим обусловлена более высокая пористость слоев, полученных фотоанодированием в ДМФ, по сравнению с водным электролитом.

Образец 15-03-N1 анодировали в комбинированном режиме: 80 min при  $U = 4 \text{ V}$  и  $E = 4$ , а затем, чтобы произошло отделение, интенсивность света увеличивали до  $E = 6$ . Из табл. 1 следует, что при  $U \geq 10 \text{ V}$  или при высокой интенсивности подсветки ( $E = 6$ ) травление сразу переходит в режим электрополировки.

## Электрохимические характеристики анодов

Для изготовления анодов из приведенных в табл. 1 образцов были выбраны те, что имеют наиболее высокую пористость. На верхнюю поверхность мембраны с помощью вакуумного термического напыления наносилась медь с подслоем хрома, а затем гальванически осаждался слой меди толщиной  $7\text{--}15 \mu\text{m}$  из раствора на основе медного купороса с добавлением небольших количеств серной кислоты и этанола. Плотность тока осаждения составляла  $5\text{--}10 \text{ mA/cm}^2$ , время осаждения  $300\text{--}480 \text{ min}$ . Образец 21-04-N1 до нанесения гальванической меди был подвергнут дополнительной обработке в растворе 12.3% КОН и изопропилового спирта при  $T = 30^\circ$  в течение  $30 \text{ min}$ , в результате чего его пористость возросла, а толщина Si стенок уменьшалась.

Из мембран с гальваническим медным контактом вырезались электроды меньшей площади. Полученные аноды собирались в дисковые корпуса CR2032, где вторым электродом служил металлический литий. Полуячейки подвергались циклическим испытаниям в гальваностатическом режиме на стенде СТ3008W-5V10mA (Neware).

В качестве электролита использовался коммерческий продукт TC-E918 (Tinci, KHP), представляющий собой 1M раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси EC/PC/DEC/EMC (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат). Режимы исследования электрохимических характеристик приведены в табл. 2. Заряд ограничивался величиной удельной емкости  $Q_{ch} \approx 1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  и потенциалом относительно лития  $V = 10 \text{ mV}$ . Таким образом, диапазон изменения напряжения лежал в интервале  $10\text{--}2000 \text{ mV}$ . При заряде срабатывало либо ограничение по емкости, либо по напряжению  $10 \text{ mV}$ . В последнем случае реальное время заряда оказывалось меньше, чем заданное.

Зарядно-разрядные кривые всех анодов имеют типичный вид (рис. 5, b). Первый цикл заряда отличается от последующих, что связано с аморфизацией, происходящей при литировании кристаллического кремния [13]. Разрядная кривая первого цикла демонстрирует необратимые потери  $7\text{--}18\%$ , это количество электричества было потрачено на реакцию восстановления электролита и формирование твердофазной пленки на поверхности электрода (SEI). Формирование SEI обычно заканчивается на 2-м–3-м цикле (при этом необратимые потери составляют  $1.3\text{--}2.9\%$ ). Кулоновская эффективность для последующих циклов была близка к  $100\%$ .

На рис. 5, a представлена зависимость удельной емкости разряда от числа циклов для анодов 9\_7 и 3\_8, а на рис. 5, b показаны зарядно-разрядные кривые для анода 9\_7. В рамках испытания анодов было установлено влияние так называемой „формировки электрода“, которая представляла собой заряд или заряд/разряд анода на начальных циклах малым током. Так, анод 9\_7 после сборки в ячейку сначала заряжался током  $0.2 \text{ A/g}$  (цикл 0 в табл. 2). При этом в электрод практически не удалось внедрить литий, так как произошло быстрое падение напряжения до  $10 \text{ mV}$ . Причиной такого поведения является низкая скорость диффузии атомов лития в кристаллический кремний. В результате большей скорости восстановления лития, его частицы накапливаются на поверхности, что приводит к быстрому снижению поверхностного потенциала до  $10 \text{ mV}$ . Уменьшение на следующем цикле зарядного тока до  $j = 0.1 \text{ A/g}$  позволило значительно увеличить  $Q_{ch}$ , и далее анод стал способен заряжаться током  $0.2 \text{ A/g}$  до заданного

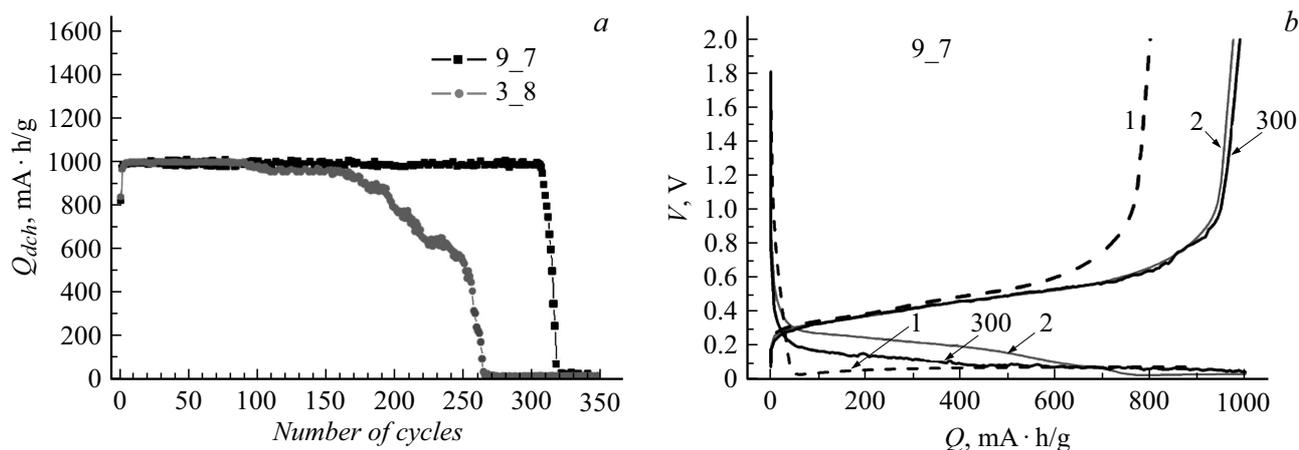


Рис. 5. *a* — зависимость удельной емкости от числа циклов для образцов 9\_7 и 3\_8; *b* — зарядно-разрядные кривые образца 9\_7; номера возле кривых указывают номер цикла.

Таблица 2. Параметры кремниевых анодов и режимы испытаний

№ анода	Площадь $S$ , $\text{mm}^2$	Масса, mg	№ цикла	Плотность тока $j$ , A/g		Удельная емкость $Q$ , $\text{mA} \cdot \text{h/g}$		Время заряда, h	
				Заряда	Разряда	Заряда $Q_{\text{ch}}$	Разряда $Q_{\text{dch}}$	Заданное	Реальное
9-7	7.09	0.41	0	0.2	0.2	104	26	5	0.52
			1	0.1	0.2	896	800	10	8.96
			2-3	0.2	0.2	1000	976-987	5	5
			4-310	0.2	0.2	1000	1000	5	5
3-8	5.9	0.30	1	0.1	0.1	1000	842	10	10
			2-3	0.1	0.1	1000	971-984	10	10
			4-100	0.1	0.1	1000	1000	5	5
			101-166	0.2	0.2	966-956	966-956	5	4.83-4.78
			167-267	0.2	0.2	936-40	936-40	5	4.68-0.2
1-8	18.27	1.55	1	0.05	0.2	952	889	20	19.04
			2	0.2	0.2	810	793	5	4.05
			3-38	0.2	0.2	740	740	5	3.70
			39-102	0.1	0.1	1000	1000	10	10
			103-105	0.2	0.2	740	740	5	3.70
			106-108	0.4	0.4	32	32	2.5	0.08
			109-111	0.8	0.8	4	4	1.25	0.005
			112-165	0.1	0.1	1000	1000	10	10
5-7	10.25	0.36	1	0.1	0.2	1000	828	10	10
			2	0.1	0.2	1000	945	10	10
			3	0.2	0.2	846	833	5	4.23
			4-65	0.1	0.1	1000	1000	10	10
			66-68	0.2	0.2	1000	1000	5	5
			69-71	0.4	0.4	592	592	2.5	1.48
			72-74	0.8	0.8	120	120	1.25	0.15
			75-77	0.1	0.1	1000	1000	10	10
			78-160	0.2	0.2	1000	1000	5	5

$Q_{\text{ch}} = 1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , демонстрируя стабильную работу в течение 310 циклов.

Образец 3\_8 прошел формировку током  $j = 0.1 \text{ A/g}$  в течение первых трех циклов и далее стабильно циклировался при  $j = 0.2 \text{ A/g}$ , заряжаясь до заданной емкости,

в течение 100 циклов. Однако затем его зарядная и соответственно разрядная емкости стали постепенно уменьшаться, а начиная со 167 цикла анод начал резко деградировать. Таким образом, несмотря на меньшую пористость, образец 9\_7 выдерживает большее число

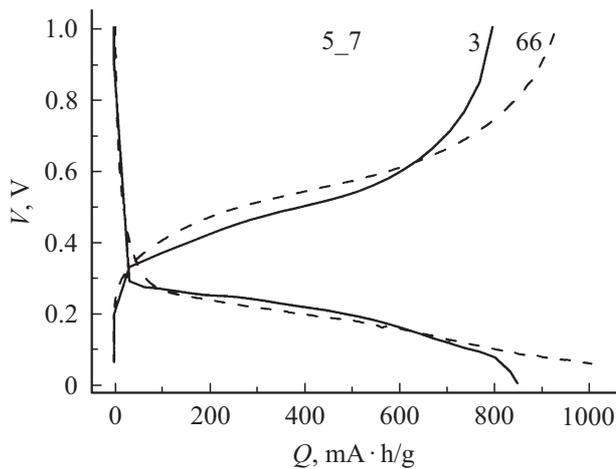


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые образца 5\_7. Номера возле кривых указывают номер цикла.

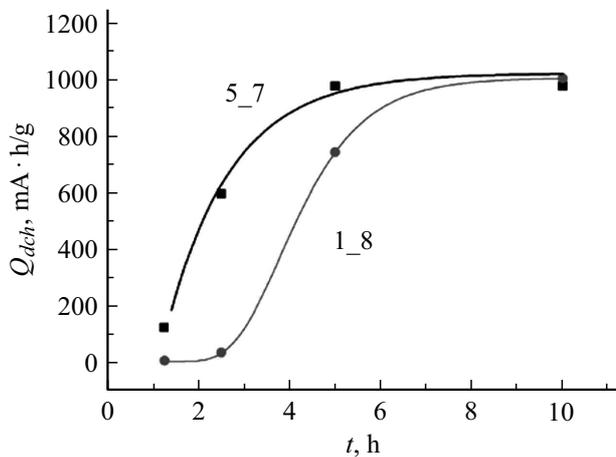


Рис. 7. Зависимость разрядной емкости от длительности полупериода для анодов 5\_7 и 1\_8.

циклов. Возможно, это связано с более высокой плотностью пор на единицу плоской поверхности электрода и соответственно меньшей толщиной стенок. Не исключено, что влияет и меньшая толщина мембраны (табл. 1), которая, как было показано в [14], более равномерно литируется по глубине.

Аналогичная картина по влиянию формирования наблюдалась нами и для анода 5\_7. Так, ток  $j = 0.1 \text{ A/g}$  на первых двух циклах позволял заряжать анод до заданной емкости. Разрядная емкость в этом случае демонстрирует типичную картину: емкость разряда на втором цикле больше, чем на первом, в результате того, что на первом цикле происходит образование SEI. На третьем цикле внедрение лития осуществлялось в два раза большим током  $j = 0.2 \text{ A/g}$  (заданное время 5 h). Как видно из рис. 6, в этом случае после достижения емкости  $800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  напряжение начинает быстро падать, достигая  $10 \text{ mV}$ . Такая ступенька на зарядной кривой свидетельствует об образовании новой фазы с высоким

содержанием лития. Начиная с 4-го цикла, анод заряжали и разряжали током  $j = 0.1 \text{ A/g}$ . Переход на 66-м–68-м цикле снова на ток  $j = 0.2 \text{ A/g}$  уже не приводил к появлению ступеньки и не сопровождался уменьшением  $Q_{\text{ch}}$ , как это было на цикле № 3. По-видимому, это связано с тем, что по мере увеличения числа циклов усиливается разупорядочение кристаллической решетки, и аморфизация структуры происходит по всей глубине, а в аморфном материале скорость диффузии лития выше. После испытания работоспособности при разных токах на циклах 69–77 электрод продолжили заряжать и разряжать током  $j = 0.2 \text{ A/g}$ . На момент написания настоящей работы он прошел 160 циклов заряда/разряда. Аналогично ведет себя и анод 1\_8, но полностью зарядить его можно было только за 10 h ( $j = 0.1 \text{ A/g}$ ).

Для оценки зависимости разрядной емкости от скорости заряда/разряда на анодах 5\_7 и 1\_8 после 65-го и 102-го циклов соответственно ток увеличивали так, что скорость составляла  $C/5$ ,  $C/2.5$  и  $C/1.25$ , и затем снова возвращалась на  $C/10$ , где  $C$  — заданная зарядная емкость. Из графика на рис. 7 видно, что анод 5\_7 позволяет использовать большие скорости заряда, чем анод 1\_8. Оба анода не могут заряжаться со скоростью  $C/1.25$ . Сравнивая параметры структуры анодов 5\_7 и 1\_8, можно видеть, что они отличаются толщиной мембраны и пористостью. Большей пористости анода 5\_7 соответствуют более тонкие стенки и более высокая площадь внутренней поверхности, что может служить причиной снижения плотности тока на единицу площади.

## Заключение

Таким образом, технология изготовления макропористых кремниевых анодов может быть существенно удешевлена за счет использования солнечного кремния. Электрохимические испытания, проведенные в режиме ограничения зарядной емкости  $1000 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , демонстрируют средние скорости заряда/разряда  $C/5$  или  $C/10$ . Их емкость на единицу номинальной площади электрода составляет  $3.5\text{--}8.5 \text{ mA} \cdot \text{h/cm}^2$ , а ресурс работы в составе полужайки составляет несколько сотен циклов при высокой кулоновской эффективности.

Работа выполнена с использованием приборной базы ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

## Список литературы

- [1] Föll H., Hartz H., Ossei-Wusu E., Carstensen J., Riemenschneider O. // Phys. Stat. Solid. RRL. 2010. Vol. 4. N 1–2. P. 4–6.
- [2] Астрова Е.В., Федулова Г.В., Смирнова И.А., Ремениук А.Д., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 15. С. 87–94.

- [3] *Thakur M., Pernites R.B., Nitta N., Isaacson M., Sinsabaugh S.L., Wong M.S., Biswal S.L.* // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24. N 15. P. 2998–3003.
- [4] *Thakur M., Sinsabaugh S.L., Isaacson M.J., Wong M.S., Biswal S.L.* // *Scientific Reports.* 2012. Vol. 2. N 795. P. 1–7.
- [5] *Luais E., Sakai J., Desplobain S., Gautier G., Tran-Van F., Ghamouss F.* // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 242. P. 166–170.
- [6] *Quiroga-González E., Carstensen J., Föll H.* // *Energies.* 2013. Vol. 6. P. 5145–5156.
- [7] *Nöhren S., Quiroga-Gonzalez E., Carstensen J., Föll H.* // *J. Electrochem. Society.* 2016. Vol. 163. N 3. P. A373–A379.
- [8] *Li G.V., Rumyantsev A.M., Levitskii V.S., Bereguлин E.V., Zhdanov V.V., Terukov E.I., Astrova E.V.* // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. Vol. 31. P. 014008.
- [9] Ли Г.В., Астрова Е.В., Румянцев А.М., Воронков В.Б., Парфеньева А.В., Толмачев В.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. № 10. С. 1020–1029.
- [10] *Астрова Е.В., Ли Г.В., Румянцев А.М., Жданов В.В.* // *ФТП.* 2016. Т. 50. Вып. 2. С. 279–286.
- [11] *Астрова Е.В., Преображенский Н.Е., Ли Г.В., Павлов С.И.* // *ФТП.* 2018. Т. 52. Вып. 3. С. 414–430.
- [12] *Lehmann V.* *Electrochemistry of Silicon.* Weinheim: Wiley–VCH, 2002. Ch.9. P. 183.
- [13] *Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.J.* // *Power Sources.* 2007. Vol. 163. P. 1003–1039.
- [14] *Астрова Е.В., Ли Г.В., Парфеньева А.В., Румянцев А.М., Жданов В.В., Павлов С.И., Левицкий В.С., Теруков Е.И., Давыдов В.Ю.* // *ЖТФ.* 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 52–61.