

УДК 541.136.5

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

В. А. Галперин, Е. П. Кицюк, Т. Л. Кулова¹, А. М. Скундин¹, Е. К. Тусеева¹

НПК «Технологической центр», Москва, Россия

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.13 г.

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных сформулирован закон деградации кремниевых электродов при их циклировании. Показано, что ёмкость электрода Q на n -м цикле может быть вычислена из соотношения $Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2/2)$, где Q_0 — начальная ёмкость, k и β — эмпирические константы.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, кремниевые электроды, деградация.

On basis of analysis of literature data as well as of own experimental results we suggest some regularity for degradation of silicon electrodes upon cycling. It was shown that an electrode capacity Q at n -th cycle can be calculated from equation $Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2/2)$, where Q_0 is initial capacity value, k and β are empiric constants.

Key words: lithium-ion batteries, silicon electrodes, degradation.

ВВЕДЕНИЕ

Стабильность циклической работы является одной из важнейших технических характеристик аккумуляторов. При работе аккумулятора протекают разнообразные необратимые процессы, приводящие к постепенному снижению ёмкости. Обычно производители гарантируют некоторое значение ресурса, т. е. количество циклов заряда-разряда (в оговорённых условиях), после которого ёмкость аккумулятора снижается до определённой величины. Для литий-ионных аккумуляторов многие фирмы-производители гарантируют сохранение 80% первоначальной ёмкости после 500–1000 циклов заряда-разряда на полную глубину при номинальном токе. Поскольку деградация аккумулятора определяется несколькими разными процессами, в том числе потерей активного вещества на каждом электроде (за счёт его растворения, растрескивания и отслаивания, потери контакта отдельных фрагментов активного вещества с токоотводом и т. п.), образованием пассивных плёнок, обладающих заметным омическим сопротивлением (которое может увеличиваться при циклировании), различными структурными изменениями в электродах, изменениями в электролите и т. п., количественная зависимость ёмкости аккумулятора от номера цикла может быть очень сложной. Даже изменение ёмкости отдельных электродов по мере циклирования может подчиняться разным закономерностям.

В самом общем виде можно рассматривать изменение ёмкости электрода Q с изменением но-

мера цикла n как мгновенную скорость деградации электрода dQ/dn (очевидно, что $dQ/dn < 0$). При циклировании электрода возможны два случая: монотонное и немонотонное изменение Q . Немонотонная зависимость Q от n (содержащая локальные экстремумы) нередко встречается в эксперименте и связана, чаще всего, с некоторыми резкими изменениями на электроде. Для количественного анализа более удобна ситуация с монотонным изменением ёмкости по мере циклирования. В этом случае возможны три варианта:

постоянство скорости деградации, т. е.

$$dQ/dn = \text{const} \text{ и } d^2Q/dn^2 = 0, \quad (1)$$

ускорение деградации, т. е.

$$d^2Q/dn^2 < 0, \quad (2)$$

замедление деградации, т. е.

$$d^2Q/dn^2 > 0. \quad (3)$$

Различие характера изменения скорости деградации при циклировании связано с различием в механизме деградации. Как правило, вариант (1) реализуется при циклировании отрицательных электродов на основе углеродных материалов, вариант (2) характерен для электродов на основе феррофосфата лития, вариант (3) часто реализуется при циклировании электродов на основе кремния. В настоящей работе исследуется характер снижения ёмкости при циклировании электродов с кремнием.

¹Хотя количество циклов — величина дискретная, при большом значении n вполне можно оперировать дифференциальной формой представления зависимостей Q от n .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики изготовления электродов и измерений их электрохимических характеристик подробно описаны в [1]. По большей части исследуемые электроды состояли из синтезированного на подложке массива многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и слоя кремния, нанесённого на массив нанотрубок. Подложки были изготовлены из листов нержавеющей стали толщиной 100 мкм и площадью 1.5 см². На предварительно подготовленные подложки наносили диффузионно-барьерный слой (200 нм Ta/W) и каталитический слой для роста МУНТ (30 нм TiN/5 нм Ni). Слои металлов наносили магнетронным напылением в атмосфере аргона (при остаточном давлении в камере $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и давлении Ar $7 \cdot 10^{-3}$ Торр), при комнатной температуре. Далее на подложках методом плазмо-стимулированного химического парофазного осаждения (ПС ХПО) в установке «Plasmalab System 100» фирмы «Oxford Instruments» были выращены МУНТ диаметром 40–50 нм. Синтез МУНТ проводили в протоке этилена при температуре 680°C, после предварительных отжигов, требуемых для формирования капель катализатора определённого размера и разрежённого расположения на поверхности подложки — окисления в кислороде при 280°C и восстановления в водородно-аммиачной среде при 450°C [2]. Для улучшения адгезии, управляемости роста МУНТ и качества массива применялась триодная система с управляющим электродом из нержавеющей сетки, на которую подавалось смещение –52 В на время синтеза. После синтеза массива МУНТ на него магнетронным методом наносился слой аморфного кремния толщиной 400 нм, параметры нанесения оставались неизменными.

Процессы внедрения и экстракции лития исследовали гальваностатическим методом в герметичных тефлоновых трёхэлектродных ячейках. Сушка, сборка электродов и заполнение электролитом производились в атмосфере аргона. Площадь видимой поверхности аморфного кремния на электродах составляла 1.5 см². Перед измерениями к образцам был приварен токоподвод из никелевой фольги на нерабочую часть образца. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги. Электроды были разделены сепаратором, в качестве которого использовалась пористая полипропиленовая плёнка толщиной 25 мкм. В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната

и диметилкарбоната (1 : 1 : 1, в массовом соотношении). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру на установке 684 KF-Coulometr («Metrohm», Switzerland), составляло 50 ppm. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования УЗР 0,03А-10В (ООО «Бустер», Санкт-Петербург). Потенциалы на графиках указаны относительно литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная картина изменения ёмкости электрода по мере циклирования.

Как видно, скорость деградации в этом случае, действительно, снижается по мере циклирования ($d^2Q/dn^2 > 0$). Если бы снижение ёмкости электрода при циклировании было связано только с уменьшением количества активного вещества, то можно было бы ожидать, что скорость снижения ёмкости dQ/dn будет пропорциональна оставшейся ёмкости

$$dQ/dn = kQ. \quad (4)$$

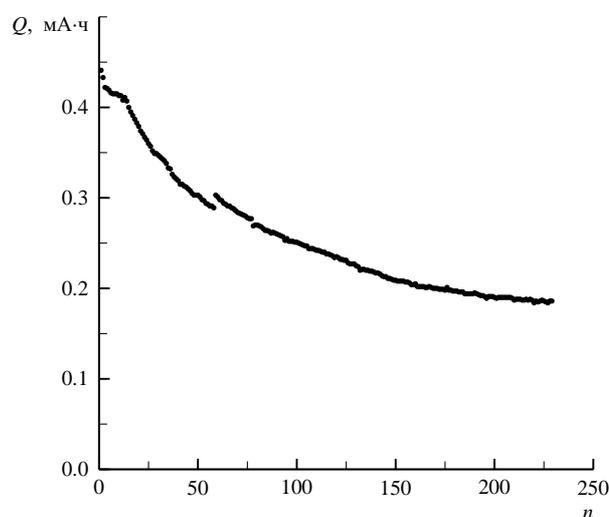


Рис. 1. Изменение при циклировании ёмкости образца № 1 (подложка — нержавеющая сталь, толщина слоя УНТ 12 мкм, толщина слоя кремния 400 нм)

В этом случае можно было бы ожидать простой логарифмической зависимости ёмкости от номера цикла:

$$\ln Q = kn - \ln Q_0 \quad (5)$$

или

$$\ln q = kn, \quad (5')$$

где $q \equiv Q/Q_0$, а Q_0 — ёмкость перед началом циклирования, т. е. Q при $n = 0$. (Конечно, нельзя

прямым экспериментом определить Q при $n = 0$, для оценки Q_0 следует экстраполировать экспериментальную зависимость Q от n на $n = 0$, учитывая при этом особенности первых циклов, связанные с наличием повышенной необратимой ёмкости.) Однако при циклировании электродов на основе кремния уравнение (5) соблюдается очень редко. Для примера на рис. 2 приведены данные рис. 1, перестроенные в координатах $\ln Q, n$.

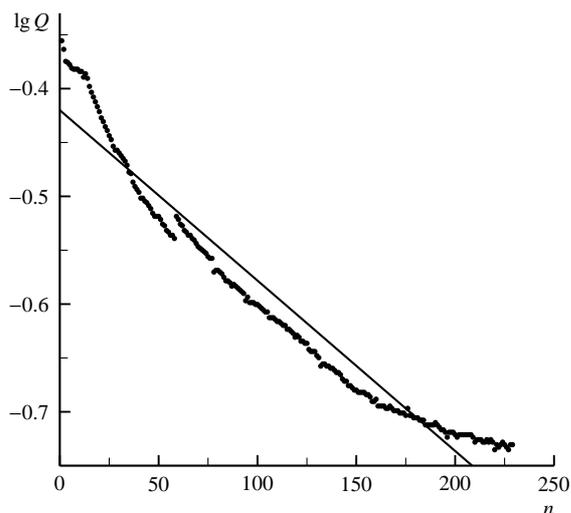


Рис. 2. Зависимость Q от n по данным рис. 1 в полупрологарифмических координатах. Прямая проведена по методу наименьших квадратов

Нелинейность зависимости $\ln Q$ от n (или $\ln q$ от n) означает, что производная этой зависимости не постоянна. В качестве первого приближения можно принять, что существует линейная зависимость

$$d \ln q / dn = k + \beta n, \quad (6)$$

где β — подгоночный параметр. Физический смысл этого параметра не вполне определён, но можно полагать, что он связан, например, с известным явлением «самозалечивания» электродов, приводящим к некоторому замедлению деградации.

Если выражение (6) справедливо, то зависимость ёмкости электрода от номера цикла выражается уравнением

$$Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2 / 2). \quad (7)$$

(Для определения констант k и β следует по экспериментальным данным построить зависимость $\ln q$ от n и воспользоваться методом наименьших квадратов.) Для случая, изображённого на рис. 1 и 2, $k = -0.00739$ и $\beta = 0.0000315$. На рис. 3 приводится сопоставление экспериментальных данных по рис. 1 с расчётом по уравнению (7).

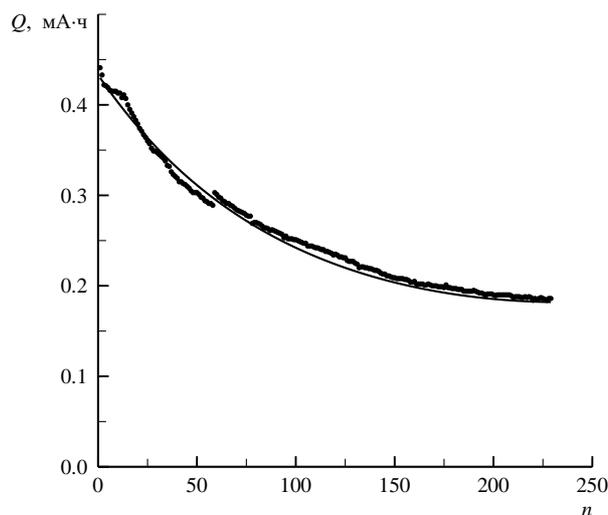


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) значений ёмкости для электрода № 1

В целом совпадение расчётных данных с экспериментальными можно считать удовлетворительным или, по крайней мере, приемлемым. Ниже приведены аналогичные сопоставления расчёта с экспериментом для других электродов, исследованных в рамках настоящей работы. На рис. 4 показаны данные для электрода № 2, где на подложке из нержавеющей стали был нанесён подслои МУНТ толщиной 3 мкм и поверхностный слой аморфного кремния толщиной 400 нм. В этом случае $k = -0.0092$ и $\beta = 0.000046$. При тестировании электрода № 2 было несколько перерывов, что отражается на разрывах в экспериментальной кривой.

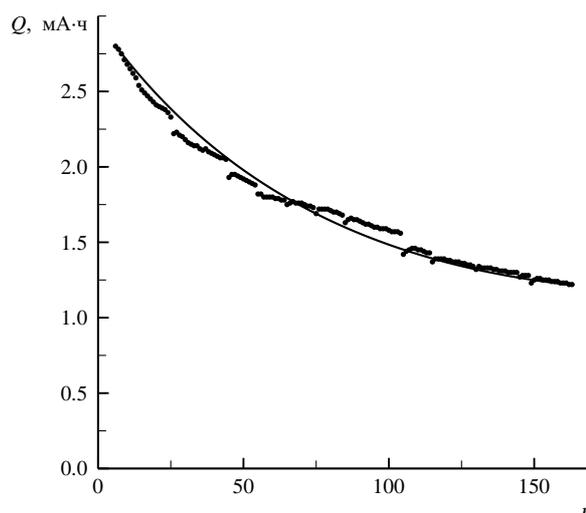


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 2

На рис. 5 показаны соответствующие данные для электрода № 3 (подложка из нержавеющей стали, слой МУНТ толщиной 12 мкм и слой кремния

толщиной 400 нм; после нанесения кремния заготовка была подвергнута очистительной обработке в водороде). В этом случае абсолютная скорость деградации была заметно больше, чем для электродов № 1 и № 2, и тестирование проводили только до 41-го цикла. Для электрода № 3 $k = -0.00794$ и $\beta = 0.0002407$.

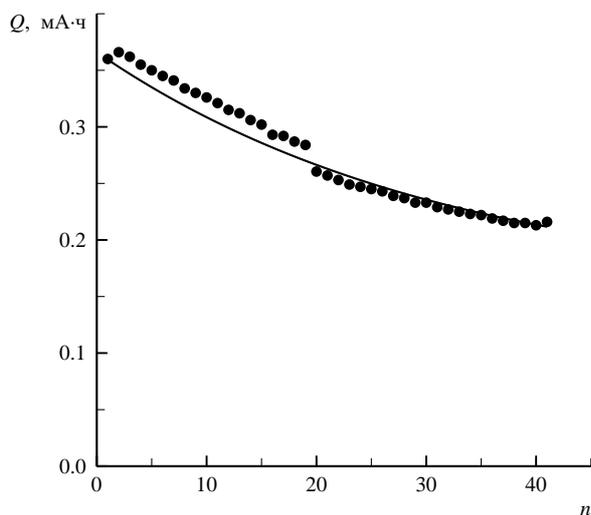


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 3

На рис. 6 представлены данные для электрода № 4, у которого поверхностный слой кремния толщиной 400 нм был нанесён по подслою из титана толщиной 30 нм, призванного улучшить адгезию. В этом случае $k = -0.01941$ и $\beta = 0.0001132$.

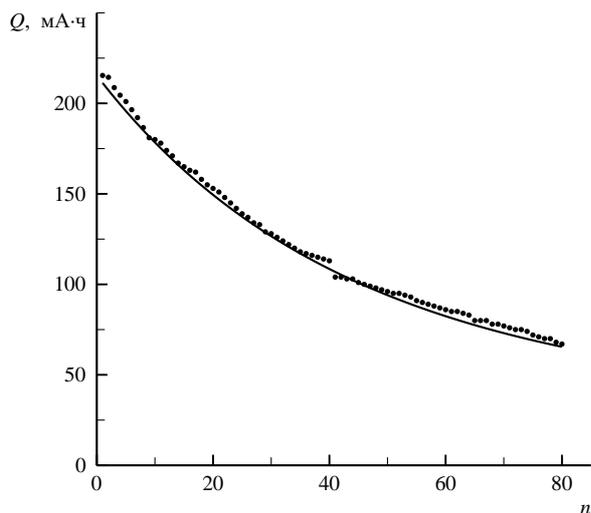


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 4

Справедливость уравнения (7) подтверждается также многими литературными данными. На рис. 7 приведены данные из одной из самых ранних работ

по применению аморфного кремния в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов [3]. В этой работе плёнка кремния толщиной 1.2 мкм была осаждена методом химического вакуумного осаждения (CVD) из силана SiH_4 на подложку из пористого никеля. Была зарегистрирована очень большая скорость деградации таких электродов и приведены данные только по 18 циклам. Однако и здесь можно отметить вполне приемлемое совпадение экспериментальных и расчётных данных.

На рис. 8 приведены аналогичные данные по недавней работе [4]. Эти данные относятся к электроду, изготовленному из кремниевого порошка с зернистостью 20 меш.

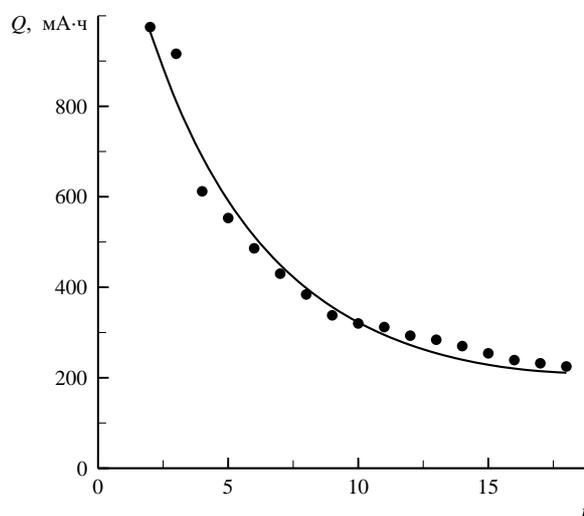


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода из работы [3]

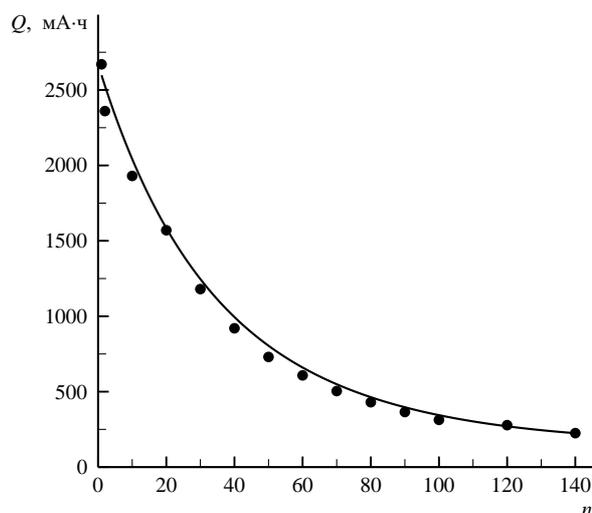


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода из работы [4]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нельзя утверждать, что выведенная выше закономерность снижения ёмкости кремниевых электродов литий-ионных аккумуляторов при их циклировании будет выполняться во всех без исключения случаях. Однако она описывает важную и часто встречающуюся в практике ситуацию, когда деградация электродов связана с потерей активного вещества при циклировании, но при этом действуют факторы, приводящие к некоторому замедлению деградации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-12014-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галперин В. А., Кицюк Е. П., Скундин А. М., Тусеева Е. К., Шаман Ю. П., Скорик С. Н. // Изв. вузов. Электроника. 2013. № 4. С. 38–43.
2. Галперин В. А., Павлов А. А., Шаман Ю. П., Шаманаев С. В., Шулицкий Б. Г. // Инновационные технологии. / под ред. проф. С. В. Булярского, Ульяновск: УлГУ. 2010. № 3. С. 196–202.
3. Bourderau S., Brousse T., Schleich D. M. // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 233–236.
4. Rousselot S., Gauthier M., Mazouzi D., Lestriez B., Guyomard D., Rouÿ L. // J. Power Sources. 2012. Vol. 202. P. 262–268.