

АНАЛІТИЧНЕ ТА ЕКОЛОГІЧНЕ ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

УДК.541.136; 621.355.9

АНОДНІ СИСТЕМИ ГНУЧКИХ ТОНКОПЛІВКОВИХ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

¹⁾Родіонов В. Є., ²⁾Сорока С. О., ³⁾Родіонов Є. В.¹⁾Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України", Отдел ядерно-физических технологий, Київ, Україна²⁾Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, Україна

³⁾Національний університет харчових технологій, Київ, УкраїнаE-mail: sso-ua@ukr.net

Завданням до виконання дослідницької роботи було покращення експлуатаційних характеристик літій-іонних акумуляторів, а саме, збільшення показників питомої енергії та питомої потужності, збільшення кількості циклів заряду-розряду, покращення технологічності виробництва, розширення температурного експлуатаційного діапазону та зменшення собівартості виробництва джерел енергії.

Аналіз існуючих технологій виробництва літій-іонних акумуляторів дав можливість врахувати недоліки та технологічні обмеження, що надихнуло на виникнення нового підходу до створення електродних систем на інших фізичних принципах.

У роботі розглянуто вдосконалення технології отримання анодних систем для літій-іонних акумуляторів з використанням плівки графіту з нанесенням на неї плівки кремнію. Отриманий результат, при використанні запропонованої методики, показує збільшення іонної провідності електродів, що відбувається в основному внаслідок зменшення опору кордонів зерен. Це обумовлено декількома причинами, а саме зменшенням концентрації діелектричних домішок у поверхневому шарі.

Також у роботі досліджувалась анодна система електрода літій-іонного акумулятора, отримана за допомогою вакуумного напилення на гнучку тонку органічну плівку (найчастіше полістирол), з нанесеним на неї тонко плівковим мідним електродом, на який методом високочастотного магнетронного осадження наносилися шар графіту і кремнію, дотримуючись ряду технологічних вимог.

Запропонований у роботі метод полягає в отриманні тонкого плівкового нанорозмірного електродного матеріалу для літій-іонних акумуляторів на основі сформованих з кластерів графіту і кремнію плівок, які отримують в дві стадії магнетронного розпилення графітної та кремнієвої мішені в плазмі, з використанням аргону і добавки кисню.

Застосування магнетронного розпилювального пристрою і мішеней з графіту та кремнію дозволяє управляти структурою нанесення шарів вуглецю та кремнію. Розроблена технологія магнетронного напилення забезпечує контроль і повторюваність товщини шару.

Ключові слова: електрод; графіт; кремній; літій-іонний; наноплівка.

Вступ

Літій-іонні акумулятори все частіше використовують у пристроях для накопичення енергії, витісняючи традиційні, а також відкриваючи все нові і нові застосування як в автомобілебудуванні, так і в інших, раніше не електрифікованих видах продукції: електроциклах, скутерах, самокатах, літаках тощо і це тільки те, що стосується засобів пересування [1].

Однак, не зважаючи на велику питому ємність літій-іонних акумуляторів порівняно з традиційними свинцево-кислотними або нікель-кадмієвими, металогідридними акумуляторами, основним завданням дослідників є збільшення

співвідношення в них характеристик питомої енергії Вт·год/кг, вказаних в таблиці 1.

З даних таблиці 1 видно, що літій-іонні акумуляторні батареї по деяким експлуатаційним характеристикам суттєво переважають показники інших типів батарей, а при застосуванні більш вдосконалених технологій виготовлення літій-іонні акумуляторів стає можливим ці параметри покращити.

Аналіз існуючих технологій

У наш час практично всі акумулятори виготовляються за схожою технологією [2-3], використовуючи порошки відповідних катодної [4] або анодної систем акумулятора. Їх змішують з формово-

чними компонентами, а при необхідності з струмопровідними матеріалами, і формують з утвореної пасти стрічки, які спікають за формою, необхідною для використання в акумуляторі.

Недоліком використання технології спікання порошкоподібної суспензії на електродах акумуляторів є отримання нерівномірної структури, та неефективне використання робочої зони струмопровідного шару. Внаслідок цих недоліків важко отримати батарею високої ємності та невеликого розміру.

лляторів є отримання нерівномірної структури, та неефективне використання робочої зони струмопровідного шару. Внаслідок цих недоліків важко отримати батарею високої ємності та невеликого розміру.

Таблиця 1. Порівняльні експлуатаційні характеристики акумуляторних батарей

Тип батареї	Питома енергія,	Питома потужність,	Цикл життя	Ефективність
	Вт·год/кг	Вт/кг		%
Leal-acid	35	150	400	80
Ni-Cd	50	400	1500	70
Ni-MH	90	300	1000	75
Ni-Zn	75	500	500	70
Zebra (Na/NaCl ₂)	90	150	2000	90
Li-Ion	200	400	1500	93

Практично всі вироблені в світі різними фірмами акумулятори в якості анодної системи використовують вуглець (графіт), який відіграє дуже важливу роль у розвитку літій-іонних батарей. Потрібно відзначити, що основним матеріалом анодного електрода використовувався літій, який має дуже високу питому ємність (3860 мАгод/гр). Однак широке використання літію обмежує проблема безпеки, пов'язана з його низькою температурою плавлення (478К), активним ростом дендритів (що робить неможливим його використання в тонкоплівкових акумуляторах) під час зарядки і високою реакційною здатністю до електролітів [5].

Використання графіту в акумуляторах відноситься до 40-х років минулого століття [6], а безпосередньо в якості анодного матеріалу, легуваного літієм [7] було запропоновано досить давно.

До теперішнього часу анод на основі графіту з теоретичною ємністю 372 мАгод/гр найчастіше застосовувався і вважається основним анодним матеріалом для літій-іонних батарей [8].

Потенціал графітового електрода є дуже близький до потенціалу окисно-відновної пари Li/Li^+ (-0,2÷0,05) В [7]. У графітових матеріалах на шість атомів вуглецю доводиться не більше одного атома літію (LiC_6), чому відповідає питома ємність. При кімнатній температурі графіт, який в інтеркаляції фазою з максимальною концентрацією літію є LiC_6 , тобто на кожен атом інтеркальованого літію доводиться шість атомів графіту. Однак в реальних випадках, є й інші метастабільні з'єднання інтеркаляції літію. Це є LiC_{12} і LiC_{18} , де на один атом літію припадають 12 або 18 атомів вуглецю, що істотно зменшує ємність анода до 250÷320 мАгод/гр. [9].

У зв'язку з цим розробники шукають можливості збільшення числа інтеркальованих атомів літію в структурі анода.

Багато матеріалів мають можливість до значно більшої інтеркаляції іонів літію. Так олово,

алюміній та кремній теоретично мають можливість отримати ємність, при використанні їх в якості анода, відповідно 959 мАгод/гр, 2235 мАгод/гр, 4211 мАгод/гр, що природно зацікавило розробників літій-іонних акумуляторів. Однак використання цих матеріалів в якості анодної матриці для інтеркаляції літію, на жаль, призводило до некерованого збільшення в 2,5÷4 рази об'єму аноду при його заряді і, як наслідок, розтріскування анода, спучування і розриву акумуляторних батарей. Спроби наносити анод шарами, чергувати графіт з алюмінієм або кремнієм по товсто плівковій технології, призводили до втрати електричного контакту між порошковими сполуками різних матеріалів при інтеркаляції літію.

Останнім часом проводяться дослідження з використання вуглецевих нанотрубок (ВНТ) в якості анода літійового акумулятора. Авторами [10] представлений синтез ВНТ, здатних до інтеркаляції і деінтеркаляції іонів літію. Показано, що вони мають високу залишкову ємність (443 мАгод/гр) після 20 циклів, що більше теоретичної ємності графіту і в 1,5 рази вище, ніж ємність багатостінних вуглецевих нанотрубок при подібних умовах. ВНТ володіють високою швидкістю розряду і ємністю 135 мАгод/г при щільності струму 1,5А/г.

Результати дослідження

Завданням при виконанні роботи було досягнення наступних результатів:

- Збільшити в 1,5-2 рази і більше існуюче значення питомої енергії до 300-400 Вт·год/кг;
- Зменшити в 3-4 рази собівартість основних катодних і анодних систем акумуляторів, що відповідно суттєво зменшить його вартість;
- Збільшити кількість циклів заряду (cycle-life) до 2000-2500 циклів;
- Розширити температурний діапазон акумуляторів у бік низьких температур до -30°C ÷

-40 °С.

На відміну від загальноприйнятої технології нами здійснювалося отримання анодної системи електрода літій-іонного акумулятора за допомогою вакуумного наплення на гнучку тонку органічну плівку (найчастіше полістирол), з нанесеним на неї тонкоплівковим мідним електродом, на який методом високочастотного магнетронного осадження наносилися шари графіту і кремнію, дотримуючись низки технологічних вимог.

Обмеження по товщині пов'язано з механічною міцністю одержаного матеріалу і призводить до можливого збільшення ефективності Li-містких матеріалів, що полягає в переході до нанесення їх методом магнетронного наплення в вакуумній камері з високорозвиненою поверхнею, що призведе до зменшення товщини (5–10 мкм) вихідного Li, яке може дати збільшення співвідношення Li + до Li до 2–х разів.

У багатьох випадках тонкі плівки, що отримуються за допомогою магнетронних розпилювальних систем, забезпечують виконання тих же самих функцій, що і більш товсті шари, що наносяться іншими методами.

Важливою особливістю магнетронного розпилення є відсутність в потоці осадженої речовини крапельної фази і мікрочастинок на відміну від термічного випаровування з використанням вакуумно-дугового і електронно-променевого нагріву.

Магнетронні розпилювальні пристрої характеризуються можливістю отримання плівок багатоконпонентного складу, забезпечують високу адгезію покриття, відрізняються значною простотою конструкції. При їх використанні виникають додаткові можливості в компонуванні джерела потоку та підкладки.

Застосування магнетронного розпилювального пристрою та мішені з графіту дозволяє управляти структурою нанесення шарів вуглецю від металевого до аморфного. Розроблена технологія магнетронного наплення забезпечує контроль і повторюваність товщини шару.

При здійсненні технологічного процесу використовувалося наступне технологічне обладнання:

- установка металізації нанесення інших нанорозмірних матеріалів (Рулон-2);
- установка магнетронного нанесення «Катод-1М» (рис. 1);
- установка електронно-променевого нанесення ВУ-2М.

Така велика кількість технологічного обладнання пояснюється необхідністю з одного боку отримати металізовану плівку, а з іншого – нанести шар покриття з обраних нами матеріалів, а саме графіту і кремнію.

Графіт є одним з найбільш придатних матеріалів для наплення пористої покриття на стрічку. Графіт добре розпилюється, має високу провідність, з розвиненою питомою поверхнею, корозійну стійкість, термічно стійкий, контрольованою

пористою структурою, відмінними адгезійними властивостями.

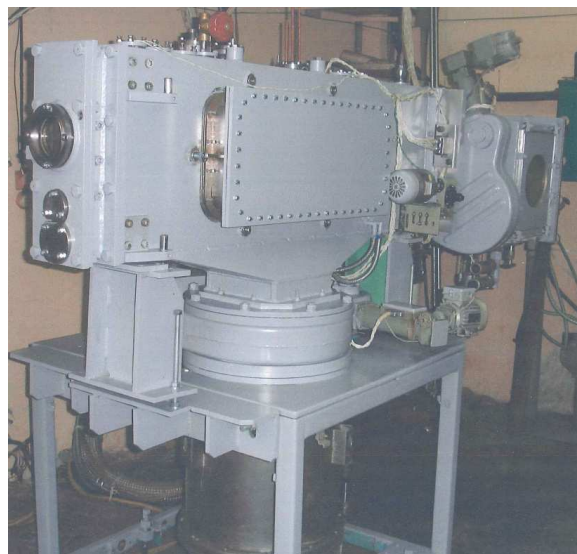


Рис. 1. Загальний вигляд установки «Катод-1М»

Наплення проводилось на мідну та алюмінієву фольгу товщиною 30 мкм. Пористий вуглецевий шар, що утворився, складається з кількох моношарів і не повинен перевищувати 1 мкм для запобігання розтріскуванню і відколів при деформації. Товщина пористого шару вуглецю може становити від 0,1 до 1 мкм залежно від необхідної величини наплення шарів. Поверхня елементів структури покрита виступами і впадинами, які утворюють нанопори, що збільшують загальну пористість покриття.

При пошаровому нанесенні вуглецю та кремнію утворилась структура з нанорозмірних кластерів графіту і кремнію, яка при дослідженні показала збільшення іонної провідності електродів, що відбувається внаслідок зменшення опору кордонів зерен. В роботі було досліджено результати утворених структур, отриманих при різних режимах наплення, показаних в таблиці 2.

Якщо шість атомів графіту можуть приєднати один атом літію, створюючи структуру LiC₆, то кремній в ідеалі може приєднати чотири атома літію створюючи структуру SiLi₄.

Для того, щоб уникнути значного збільшення обсягу активної інтеркаляції частини анода, нанесення шарів проводилося по черзі 50 нм графіту і 5 нм кремнію. Дані товщини досить умовні, тому, що перевірялися на тестових зразках (нормоване скло). Насправді атоми кремнію частково входили в пористу структуру вуглецю (графіту).

Загальна товщина структури аноду становила близько 2 мкм, а первинні результати по питомій ємності активної частини аноду становили, при різних технологічних режимах, від 490 до 620 мАгод/гр.

Дані роботи будуть продовжені для встановлення найбільш ефективних способів і режимів

нанесення тонко плівкового анода з метою отримання найкращого результату по ємності даного

шару, надійності структури і особливостей технологічних режимів.

Таблиця 2. Параметри режимів наплення

Номер зразка	Речовина наплення	Час наплення, хв.	Струм розряду, А	Тиск аргону в камері, Па	Початкова ємність заряд/розряд мАг/г	Кількість циклів
1	Вуглець	10	0,25	$1,33 \times 10^{-2}$	3300/3000	30
2	Кремній	10	0,25	$1,33 \times 10^{-2}$	3300/3000	30
3	Вуглець	30	0,75	$1,33 \times 10^{-1}$	3300/3000	30
4	Кремній	30	0,75	$1,33 \times 10^{-1}$	3300/3000	30
5	Вуглець	30/30	0,75	$1,33 \times 10^{-1}$	3300/3000	30
6	Вуглець/кремній	30/30	0,75	$1,33 \times 10^{-2}$	3300/3000	30

Висновки

У проведеній роботі показано можливість вдосконалення технічних рішень та впровадження у виготовлення літій-іонних акумуляторів нових технологічних процесів, а також проаналізовано можливість покращення експлуатаційних характеристик.

Запропонований у роботі метод полягає в отриманні тонкого плівкового нанорозмірного електродного матеріалу для літій-іонних акумуляторів на основі сформованих з кластерів графіту та кремнію плівок, які отримують в дві стадії магнетронного розпилення графітної та кремнієвої мішені в плазмі, з використанням аргону та добавки кисню.

Було досліджено, що збільшення провідності електродів, при застосуванні запропонованої технології, відбувається внаслідок зменшення опору кордонів зерен і обумовлено зменшенням концентрації діелектричних домішок в поверхневому шарі, а також збільшенням кількості контактів між частинками та підвищенням концентрації і прискоренням дифузії іонів літію.

У подальшій роботі планується провести дослідження механічних, структурних та електротехнічних характеристик багатопішарових наноплівоч анодних систем і визначити оптимальні технологічні процеси їх отримання.

Література

- [1] И. А. Кедринский, В. Г. Яковлев, Li-ионные аккумуляторы. Красноярск, РФ: ИПК «Платина», 2002.
[2] *Химические источники тока. Справочник*,

Н. В. Коровин, А. М. Скундин, Ред. Москва, РФ: МЭИ, 2003.

- [3] В. С. Дубасова, Л. С. Канівський, “Електродні матеріали для літій-іонних акумуляторів”, *Електрохімія*, т. 40, №4, с. 415-420, 2004.
[4] Li Janlin, Daniel Clans, David Wood, “Materials processing for lithium-ion batteries”, *IPower-Sources*, Vol. 196, № 5, pp. 2452-2460, 2011.
[5] Д. С.Тренин, А. П. Цедилкин, В. И. Теслаидр, “Оптимизация технологии нанесения пасты активной массы в производстве электродов”, *Электрохимическая энергетика*, т. 5, № 1, с. 57, 2005.
[6] Pistoia G, *Lithium batteries*. New York, USA: Elsevier, 1994.
[7] W. Rudolf, U. Hofman, “Uber Grafitsalze”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 238, p. 1, 1938.
DOI:10.1002/zaac.19382380102
[8] N. A. Kaskhedikar, I. Maier, “Lithium Storage in Carbon Nanostructures”, *Advanced Materials*, Vol. 1, p. 2664-2680, 2009.
DOI:10.1002/adma.200901079
[9] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, “Insertion Elektrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, *Advanced Materials*, Vol. 10. pp. 725 - 763, 1998.
DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725: AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z.
[10] D. Billaud, F. X. Henry, P. Willmann, “Electrochemicals synthesis of binary graphite-lithium intercalation compounds”, *Mater. Res. Bull.* v. 28, p. 477, 1993. DOI:10.1016/0025-5408(93)90130-6

УДК.541.136; 621.355.9

¹Родионов В. Е., ²Сорока С. А., ³Родионов Е. В.

¹Государственное учреждение "Институт геохимии окружающей среды Национальной академии наук Украины", Отдел ядерно-физических технологий, Киев, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина

³⁾ *Национальный университет пищевых технологий, Киев, Украина*

АНОДНЫЕ СИСТЕМЫ ГИБКИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Задачей выполнения исследовательской работы было улучшение эксплуатационных характеристик литий-ионных аккумуляторов, а именно, увеличение показателей удельных энергии и мощности, увеличение количества циклов заряда-разряда, улучшение технологичности производства, расширения температурного эксплуатационного диапазона и уменьшения себестоимости производства источников энергии.

Анализ существующих технологий производства литий-ионных аккумуляторов дал возможность учесть недостатки и технологические ограничения, что вдохновило на возникновение нового подхода к созданию электродных систем на других физических принципах.

В работе рассмотрены совершенствования технологии получения анодных систем для литий-ионных аккумуляторов с использованием пленки графита с нанесением на нее пленки кремния. Полученный результат, при использовании предложенной методики, показывает увеличение ионной проводимости электродов, происходит в основном за счет уменьшения сопротивления границ зерен. Это обусловлено несколькими причинами, а именно уменьшением концентрации диэлектрических примесей в поверхностном слое.

Также в работе исследовалась анодная система электрода литий-ионного аккумулятора, полученная с помощью вакуумного напыления на гибкую тонкую органическую пленку (чаще полистирол), с нанесенным на нее тонко пленочным медным электродом, на который методом высокочастотного магнетронного осаждения наносились слой/и графита и кремния, при соблюдении ряда технологических требований.

Предложенный в работе метод заключается в получении тонкого пленочного наноразмерного электродного материала для литий-ионных аккумуляторов на основе сформированных из кластеров графита и кремния пленок, которые получают в две стадии магнетронного распыления графитной и кремниевой мишени/ей в плазме, с использованием аргона и добавки кислорода.

Применение магнетронного распылительного устройства и мишеней из графита и кремния позволяет управлять структурой нанесения слоев углерода и кремния. Разработанная технология магнетронного напыления обеспечивает контроль и повторяемость толщины слоя.

Ключевые слова: электрод; графит; кремний; литий-ионный; нанопленка.

¹⁾ **Valeriy Yevgenovich Rodionov**, ²⁾ **S. Soroka**, ³⁾ **Evgenii V. Rodionov**

¹⁾ *State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine", Department of Nuclear Physical Technologies, Kyiv, Ukraine*

²⁾ *National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine*

³⁾ *National University of Food Technologies, Kyiv, Ukraine*

ANODE SYSTEMS OF FLEXIBLE THIN FILM LITHIUM-ION ACCUMULATORS

The task of the research was to improve the performance of lithium-ion batteries, namely, increase the specific energy and specific power, increase the number of charge-discharge cycles, improve production technology, expand the temperature operating range and reduce the cost of energy production.

Analysis of existing technologies for the production of lithium-ion batteries has made it possible to take into account the shortcomings and technological limitations, which inspired the emergence of a new approach to the creation of electrode systems on other physical principles.

The paper considers the improvement of the technology of obtaining anode systems for lithium-ion batteries using a graphite film with the application of a silicon film. The obtained result, using the proposed technique, shows an increase in the ionic conductivity of the electrodes, which occurs mainly due to a decrease in the resistance of the grain boundaries. This is due to several reasons, namely the decrease in the concentration of dielectric impurities in the surface layer.

We also studied the anode system of the electrode of a lithium-ion battery obtained by vacuum spraying on a flexible thin organic film (usually polystyrene), with a thin film copper electrode applied to it, on which a layer of graphite and silicon was applied by high-frequency magnetron deposition requirements.

The proposed method is to obtain a thin film nanoscale electrode material for lithium-ion batteries based on films formed from clusters of graphite and silicon, which are obtained in two stages of magnetron sputtering of graphite and silicon target in plasma, using argon and oxygen. The use of a magnetron sputtering device and targets made of graphite and silicon allows you to control the structure of the layers of carbon and silicon. The developed technology of magnetron sputtering provides control and repeatability of the layer thickness.

Key words: electrode; graphite; silicon; lithium-ion; nanofilm.

*Надійшла до редакції
12 листопада 2020 року*

*Рецензовано
24 листопада 2020 року*