



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 474 011** (13) **C1**

(51) МПК
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011147977/07, 24.11.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.11.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.11.2011

(45) Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6235427 B1, 22.05.2001. JP 2011187395 A,
22.09.2011. CN 1731599 A, 08.02.2006. JP
10064541 A, 06.03.1998. RU 2327254 C1,
20.06.2008. RU 2336603 C2, 20.10.2008.

Адрес для переписки:

150000, г.Ярославль, ул. Республиканская,
39/20-16, пат.пов. РФ Т.В. Клюевой,
рег.№ 559

(72) Автор(ы):

Рудый Александр Степанович (RU),
Бердников Аркадий Евгеньевич (RU),
Миرونенко Александр Александрович (RU),
Гусев Валерий Николаевич (RU),
Герашенко Виктор Николаевич (RU),
Метлицкая Алена Владимировна (RU),
Скундин Александр Мордухаевич (RU),
Кулова Татьяна Львовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова" (RU),
Общество с ограниченной
ответственностью "Микросистемная
техника" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО АНОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ,
ПОКРЫТОГО ДВУОКИСЬЮ КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к области тонкопленочных технологий, а именно к способу изготовления тонкопленочного анода на основе пленок наноструктурированного кремния, покрытого двуокисью кремния, преимущественно, для использования в литий-ионных аккумуляторах, работающих при большой плотности тока. Предложенный тонкопленочный материал сформирован из наноразмерных кластеров кремния в оболочке из двуокиси кремния, которые получают в одну стадию магнетронным распылением кремниевой мишени в плазме, содержащей аргон и

контролируемые добавки кислорода. Указанные наноструктурированные пленки получают в плазме магнетронного разряда, содержащей 1-3% кислорода по объему в аргоне. Содержание двуокиси кремния в пленке находится в пределах 16-41 весовых %, а наноструктурированный кремний в оболочке двуокиси кремния имеет кластерную структуру с размерами кластеров 5-15 нм. Техническим результатом предложенного изобретения является увеличение удельной емкости и повышение кулоновской эффективности отрицательных электродов в процессах заряда и разряда в литий-ионных аккумуляторах. 2 ил.

RU 2 474 011 C1

RU 2 474 011 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 474 011** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011147977/07, 24.11.2011**

(24) Effective date for property rights:
24.11.2011

Priority:

(22) Date of filing: **24.11.2011**

(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**

Mail address:

150000, g.Jaroslavl', ul. Respublikanskaja, 39/20-16, pat.pov. RF T.V. Kljuevoj, reg.№ 559

(72) Inventor(s):

**Rudyj Aleksandr Stepanovich (RU),
Berdnikov Arkadij Evgen'evich (RU),
Mironenko Aleksandr Aleksandrovich (RU),
Gusev Valerij Nikolaevich (RU),
Gerashchenko Viktor Nikolaevich (RU),
Metlitskaja Alena Vladimirovna (RU),
Skundin Aleksandr Mordukhaevich (RU),
Kulova Tat'jana L'vovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Jaroslavskij
gosudarstvennyj universitet im. P.G. Demidova"
(RU),
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Mikrosistemnaja tekhnika" (RU)**

(54) **METHOD TO MANUFACTURE THIN-FILM ANODE OF LITHIUM-ION ACCUMULATORS BASED ON FILMS OF NANOSTRUCTURED SILICON COATED WITH SILICON DIOXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: thin-film material is formed from nanosize clusters of silicon in a shell of silicon dioxide, which are produced in a single stage by magnetron sputtering of a silicon target in plasma containing argon and controlled additives of oxygen. The specified nanostructured films are produced in the plasma of the magnetron discharge, containing 1-3% of oxygen by volume in argon. Content of the

silicon dioxide in the film is within 16-41 wt %, and the nanostructured silicon in the shell of silicon dioxide has a cluster structure with cluster size of 5-15 nm.

EFFECT: increased specific capacitance and higher coulomb efficiency of negative electrodes in processes of charging and discharging in lithium-ion accumulators.

2 dwg

R U 2 4 7 4 0 1 1 C 1

R U 2 4 7 4 0 1 1 C 1

Настоящее изобретение относится к области тонкопленочных технологий, к способу получения пленочных композитных электродных материалов с высокими удельной емкостью и кулоновской эффективностью, заменяющих электродные материалы на основе углерода, и может быть использовано в литий-ионных аккумуляторах, работающих при большой плотности тока.

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее эффективными и востребованными типами химических источников тока. Область применения их охватывает, в основном, различные портативные приборы, такие как мобильные телефоны, ноутбуки, фотоаппараты, кинокамеры и т.д. Актуальной задачей является создание аккумуляторов следующего поколения, обладающих на порядок большей емкостью, рассчитанных на разряд большими токами, т.е. имеющих большую мощность, являющихся перспективными для электротранспорта.

Создание тонких и сверхтонких электродов является одним из путей решения проблемы увеличения циклов заряд-разряд и мощности литий-ионных аккумуляторов, и этим работам уделяется достаточное внимание (US 5958624 A, 1999-09-28; US 6746802 B2, 2004-06-08; US 6699336 B2, 2004-03-02; N.J.Dudney. // Interface. 2008. V.17. No.3. P.44; H.Nishide, K.Oyaizu // Science. 2008. V.319. P.373; D.J.Mount // Vacuum Technology and Coating. 2007. Oct. P.73, и др.).

Основная техническая задача при реализации отрицательных пленочных электродов на основе кремния заключается в уменьшении эффектов расширения-сжатия при внедрении и экстракции лития в циклах заряд-разряд литий-ионных аккумуляторов.

Известен способ изготовления пленочного анода литий-ионных аккумуляторов (US 6824922 B2, 2004-11-30; US 6828063 B2, 2004-12-07; US 7316867 B2, 2008-01-08), когда на металлическую фольгу осаждают слой кремния (Si) с металлом (M), реагирующим с кремнием, но не реагирующим с литием, а далее слой серебра (Ag). Указанные слои могут чередоваться с образованием пленки состава (Si-M)-Ag-(Si-M)-Ag-...-(Si-M)-Ag. Такие пленки обладают малым расширением-сжатием во время циклов заряда и разряда литий-ионных аккумуляторов, что обеспечивает число циклов заряда-разряда до 660 при емкости 7-50 мкАч, данных по удельной емкости не приводится.

Недостатком данного метода является необходимость проведения процессов осаждения различных материалов в несколько стадий из разных источников одновременно или поочередно, что усложняет процесс и приводит к большим энергетическим затратам в производстве.

Наиболее близким по совокупности признаков к заявляемому способу является способ изготовления пленочного анода литий-ионных аккумуляторов (прототип), состоящего из смеси мелкодисперсного порошка кремния и керамики, не реагирующей с литием (US 6235427 B1, 2001-05-22). В качестве основного материала электрода в прототипе используют мелкодисперсный монокристаллический, поликристаллический, аморфный кремний, кремниевый сплав или силицид с размерами частиц 1-10000 нм.

Предпочтительными являются размеры частиц от 5 нм до 500 нм. Количество керамического наполнителя составляет 3-40% по весу к порошку кремния или силицида. В качестве наполнителя используют SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC, Si_3N_4 . В зависимости от количества керамического наполнителя и методов обработки кремниевый и керамический порошки «слипаются», образуя сплошную пленку отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов двух типов. При содержании керамики до 10-15% структура пленки состоит из частиц керамики (Al_2O_3 или SiO_2), покрытой порошком кремния, а при содержании керамики 15-40% структура пленки

состоит из частиц кремния, покрытых порошком керамики. В таких пленках мало расширение-сжатие при прохождении процессов интеркаляции (внедрения) и деинтеркаляции лития, следовательно, они выдерживают большое число циклов заряд-разряд при емкости аккумулятора 2000-2200 мАч, данных по удельной емкости не

5 сообщается.
Процесс изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора включает несколько стадий: изготовление мелкодисперсного кремния, покрытие частиц кремния металлом с образованием эвтектического сплава, частичное удаление

10 металла из сплава для получения оптимального соотношения металл-кремний, покрытие частиц кремний-металл керамическим наполнителем, нанесение покрытия на металлическую фольгу и т.д.
Основным недостатком указанного метода является его многостадийность, а соответственно, высокая энергоемкость и трудоемкость изготовления электрода. Так,

15 получение мелкодисперсного кремния, сплава Si-M и керамики с размерами частиц от 5 нм до 500 нм является сложной технологической задачей, требующей больших энергетических и трудовых затрат. Процессы образования силицидов и процессы «обволакивания» керамикой частиц Si-M происходят только при высокой

20 температуре, что также требует высоких затрат энергии при их изготовлении, а нанесение полученного композита на металлическую фольгу для изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора является сложной технической задачей.
Задачей настоящего изобретения является создание эффективного одностадийного

25 способа получения тонкопленочного нанокompозитного электродного материала для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов на основе наноразмерных кластеров кремния в оболочке из двуокиси кремния, повышение удельной мощности литий-ионных аккумуляторов.
30 Сущность изобретения состоит в том, что заявлен способ получения тонкопленочного нанокompозитного электродного материала для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов на основе пленок, сформированных из наноразмерных кластеров кремния в оболочке из двуокиси кремния, которые получают в одну стадию магнетронным распылением кремниевой мишени в плазме,

35 содержащей аргон и контролируемые добавки кислорода.
Это приводит к созданию наноструктурированных, за счет процессов самоорганизации, пленочных электродов, состоящих из кластеров кремния в оболочке

40 двуокиси кремния с размерами кластеров 5-15 нм, значительно меньшими, чем в прототипе. Указанные наноструктурированные пленки получают в плазме магнетронного разряда, содержащей 1-3% кислорода по объему в аргоне. Увеличение или уменьшение доли кислорода в аргоне, который напускается в камеру для формирования плазмы, приводит к увеличению или уменьшению содержания

45 двуокиси кремния в пленке. Это позволяет регулировать содержание двуокиси кремния в пленке. По результатам электрохимических исследований содержание двуокиси кремния в пленке должно находиться в пределах 16-41 весовых %, наноструктурированный кремний в оболочке двуокиси кремния при этом имеет

50 кластерную структуру с размерами кластеров 5-15 нм, что позволяет обеспечить высокие значения кулоновской эффективности и удельной емкости отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов.
Наноструктурированность тонкопленочного нанокompозитного электродного материала подтверждается с помощью изображений поверхности, полученных

методом сканирующей электронной микроскопии большого разрешения. Для выявления присутствия в пленках наноструктурированного кремния проводилось сравнение поверхности пленок непосредственно после их нанесения и поверхности пленки, подверженной травлению в растворе, содержащем плавиковую кислоту, который селективно травит двуокись кремния и не травит кремний.

На фиг.1 представлены изображения поверхности пленок до процесса травления в травителе, содержащем плавиковую кислоту (фиг.1а), и после воздействия травителя на поверхность (фиг.1б). На фиг.1б выявляется наноструктура, содержащая фазу кремния в виде кластеров минимальных размеров 5-15 нм. Кластеры кремния, указанные в прототипе, имеют предпочтительные размеры 5-500 нм.

Фиг.1. Фотографии поверхности тонкопленочного нанокompозитного электродного материала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, до травления в травителе, содержащем плавиковую кислоту (а), и после воздействия травителя (б).

Осаждение тонкопленочного нанокompозитного электродного материала, состоящего из наноразмерных кластеров кремния в оболочке из двуокиси кремния, осуществляют в установке магнетронного распыления, где в качестве мишени используют кремний, а для формирования плазмы используют аргон, содержащий 1-3% кислорода по объему. В качестве подложек используют металлическую фольгу толщиной 50-100 мкм из Ti, Ni, Cu или нержавеющей стали.

Для электрохимических исследований изготавливают герметичные электрохимические ячейки, содержащие три электрода - рабочий, вспомогательный и сравнения. Вспомогательный и электрод сравнения изготавливают из литиевой фольги, накатанной на никелевую подложку. Сборку ячеек проводят в перчаточном боксе в атмосфере аргона. В качестве электролита используют 1M LiClO₄ в смеси, пропиленкарбонат-диметоксиэтан (7:3). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования, составляет 50 ppm.

Изобретение реализуют следующим образом.

Пленочные электроды изготавливают магнетронным напылением кремния на титановую фольгу толщиной 100 мкм. Давление аргона с кислородом в рабочей камере поддерживают в пределах $1-5 \cdot 10^{-4}$ Торр, содержание O₂ в Ar составляет 1-3 объемных %. Толщины полученных пленок составляют 420 нм. Содержание O₂, в Ar при изготовлении образца №1 составляет 1 объемный %, для образца №2 содержание O₂ в Ar составляет 3 объемных %. Химический состав пленки определяют методом Оже-спектроскопии. Содержание двуокиси кремния в образце №1 составляет 16 весовых %, в образце №2 - 41 весовой %. Далее образцы собирают в герметичные электрохимические ячейки, как показано ранее. Гальваностатические измерения в литиевой ячейке показывают величину удельной емкости, равной 1092 мА·ч/г при кулоновской эффективности 0,79 (после 3-го цикла) для образца №1 и 932 мА·ч/г при кулоновской эффективности 0,93 (после 3-го цикла) для образца №2.

Использование тонкопленочных электродов, изготовленных по предлагаемому одностадийному способу, позволяет на порядок повысить удельную мощность литий-ионных аккумуляторов (увеличить плотность тока до 100 А/кг).

Формула изобретения

Способ изготовления тонкопленочного анода литий-ионных аккумуляторов на основе пленок наноструктурированного кремния, покрытого двуокисью кремния, включающий формирование тонкопленочного нанокompозитного электродного

материала на основе наноструктуры кремний-двуокись кремния и его нанесение на подложку, отличающийся тем, что формирование нанокompозитного электродного материала и его нанесение на подложку осуществляют в одном технологическом цикле методом магнетронного распыления кремниевой мишени в среде аргона, содержащего 1-3% кислорода по объему, при этом содержание двуокиси кремния в пленке должно находиться в пределах 16-41 вес.%.
5

10

15

20

25

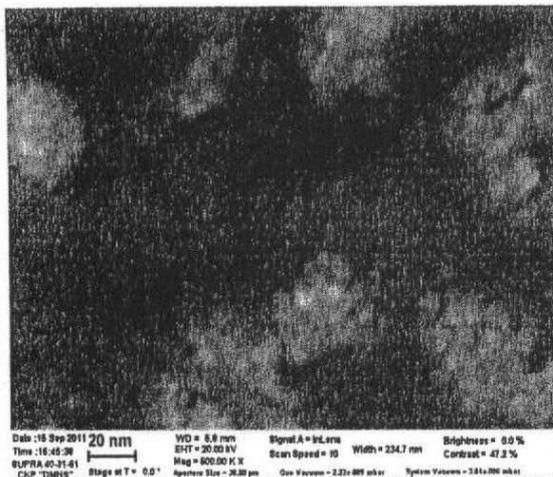
30

35

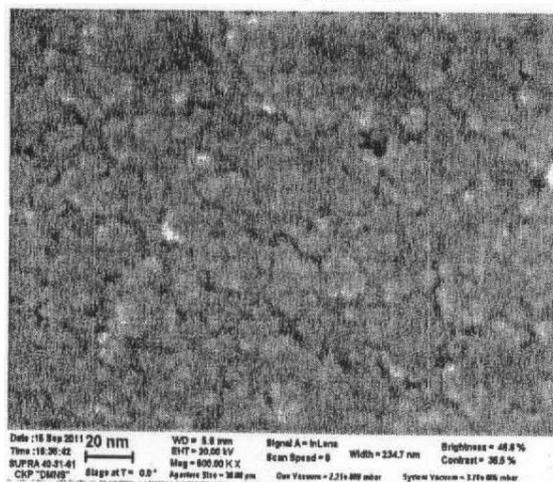
40

45

50



Фиг. 1а



Фиг. 1б