



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
H01M 4/58 (2022.08); H01M 10/0525 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022124812, 20.09.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.09.2022

Дата регистрации:
31.01.2023

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.09.2022

(45) Опубликовано: 31.01.2023 Бюл. № 4

Адрес для переписки:
420081, г. Казань, ул. Курская, 25, кв. 14,
Степанову Андрею Львовичу

(72) Автор(ы):

Степанов Андрей Львович (RU),
Хантимеров Сергей Мансурович (RU),
Гаврилова Татьяна Павловна (RU),
Рогов Алексей Михайлович (RU),
Нуждин Владимир Иванович (RU),
Валеев Валерий Фердинандович (RU),
Коновалов Дмитрий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Степанов Андрей Львович (RU)

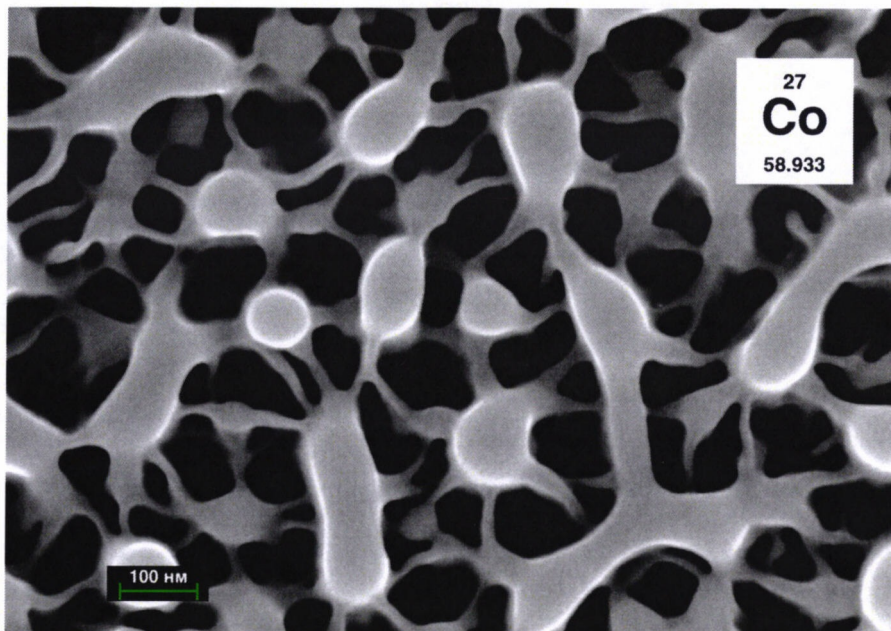
(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: N.G. Rudawski, B.L. Darby, B.R. Yates, K.S. Jones, R.G. Elliman, A.A. Volinsky, Nanostructured ion beam-modified Ge films for high capacity Li ion battery anodes, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 083111. D.-H. Kim, C.-M. Park, Co-Ge compounds and their electrochemical performance as high-performance Li-ion battery anodes, Mater. Today Energy 18 (см. прод.)

(54) АНОД ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ГЕРМАНИЯ

(57) Реферат:

Полезная модель относится к электротехнической промышленности, в частности к устройствам для непосредственного преобразования химической энергии в электрическую, а конкретно - к литий-ионному аккумулятору. Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными и наиболее прогрессивными источниками питания практически всех портативных электронных устройств, включая сотовые телефоны и смартфоны, ноутбуки и видеокамеры. Техническим результатом является то, что анод

для литий-ионного аккумулятора, содержащий ионно-имплантированный поверхностный слой пористого германия, может состоять из поверхностного слоя толщиной менее 70 нм заданной пористой структуры германия с металлическими включениями ионно-имплантированной примеси кобальта на подложке монокристаллического германия. Сформированный анод показывает высокую кулоновскую эффективность более 97% после первого цикла и сохранение 81,3% энергетической емкости после 1000 циклов. 2 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

(2020) 100530. EP 1921699 A2, 14.05.2008. RU 2304325 C2, 10.08.2007. CA 3166174 A1, 22.04.2021. CN 101667663 A, 10.03.2010.

R U 2 1 6 3 7 7 U 1

R U 2 1 6 3 7 7 U 1

Полезная модель относится к электротехнической промышленности, в частности к устройствам для непосредственного преобразования химической энергии в электрическую, а конкретно - к литий-ионному аккумулятору (ЛИА). Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными и наиболее прогрессивными источниками питания практически всех портативных электронных устройств, включая сотовые телефоны и смартфоны, ноутбуки и видеокамеры.

Теоретические оценки показывают, что существенно более высокими емкостными характеристиками по сравнению с коммерчески используемым графитовым анодом в ЛИА является германий, который способен достигать энергетическую емкость 1620 мА·ч/г [1]. Для снижения механических напряжений и разрушения анода из германия вследствие его объемного расширения в процессе зарядки/разрядки на практике предлагается использовать слои пористого германия [2]. Наличие пористой структуры германия позволяет увеличить удельную поверхность анода, что приводит к более эффективному взаимодействию с ним Li во время электрохимических реакций в ЛИА. Дополнительно, для повышения электронной проводимости используют анод на основе пористого германия с металлическими включениями.

Анод для ЛИА на основе пористого германия с металлическими включениями является предметом настоящего технического решения.

Известен анод ЛИА на основе наноструктурированного германия с металлическими включениями выбранный в качестве аналога, способ изготовления которого заключается в создании германий/германид кобальта методом химической твердофазной реакции из смеси порошков исходных материалов германия и кобальта при высокой температуре 800°C [3]. В соединениях германий/германид кобальта наблюдается уменьшение электрического сопротивления по сравнению с германием. Отмечено, что наличие в матрице химически неактивных с литием металлических включений кобальта/германида кобальта обеспечивает меньшее объемное расширение анода, а также повышенную работоспособность и не разрушение анода при больших количествах циклов зарядки/разрядки ЛИА.

Недостатком аналога является то, что при данном способе изготовления анода ЛИА из германия с металлическими включениями (кобальта) образуются наноструктурированные спеки германия/германида кобальта, которые не формируют материал, в основе которого присутствует пористый германий.

Известен анод для ЛИА на основе слоя пористого германия на поверхности осажденной аморфной германиевой пленки толщиной от 100 до 240 нм, формируемого методом высокоэнергетической имплантации ионами Ge⁺ в вакууме, энергией от E=260 кэВ и дозе D=1.0·10¹⁶ ион/см² [4], что позволяет избегать загрязнений от сторонних примесей, как при химических реакциях.

Данный анод для ЛИА на основе пористого германия, является наиболее близким к заявляемому техническому решению и поэтому выбран в качестве прототипа.

Недостатком прототипа является

при создании анода для ЛИА в качестве иона для имплантации используется только один тип иона - Ge⁺, что не позволяет формировать слои пористого германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта;

анод для ЛИА состоящий из пористого германия на осажденной германиевой пленке является достаточно толстым порядка 150 нм, как следует из SRIM моделирования, что не позволяет создавать тонкослойные аноды для миниатюрных и облегченных устройств ЛИА.

Решаемая техническая задача в заявляемом техническом решении заключается в выполнении анода для ЛИА на основе пористого германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта на подложке монокристаллического германия.

5 Поставленная задача в предлагаемом техническом решении выполнения анода для ЛИА, содержащего ионно-имплантированный поверхностный слой пористого германия, достигается тем, что анод содержит поверхностный слой толщиной менее 70 нм заданной пористой структуры германия с металлическими включениями ионно-имплантированной примеси кобальта на подложке монокристаллического германия.

10 На фиг. 1. приведена микрофотография поверхности анода на основе пористого германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта);
на фиг. 2 показаны зарядно-разрядные кривые анода ЛИА на основе пористого германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта для различного числа циклов.

15 Рассмотрим осуществление предлагаемого технического решения.

Условие изготовления анода ЛИА на основе пористого германия с помощью ионной имплантации заключается в том, что формирование анода с заданной пористой структурой германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия
20 ионами кобальта с энергией 5-100 кэВ и дозой облучения 10^{15} - $8.0 \cdot 10^{17}$ ион/см²
плотностью тока в ионном пучке 1-15 мкА/см².

Рассмотрим анод ЛИА на основе пористого германия с металлическими включениями на поверхности исходной подложки монокристаллического германия на конкретном
25 примере.

Пример. На фиг. 1 показано СЭМ-изображение поверхность анода для ЛИА на основе пористого германия с включениями кобальта, сформированного
низкоэнергетической имплантацией пластины монокристаллического германия ионами кобальта, наблюдаемое при нормальном падении зондирующего электронного пучка
30 на образец при измерении на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ Merlin, Carl Zeiss). На изображении видно, что пористая структура германия представляет собой трехмерную сетчатую структуру, состоящую из тонких нитей германия со сферически-подобными образованиями с металлическими включениями кобальта/германида кобальта на пересечениях нитей.

35 Формирование анода с заданной пористой структурой германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта осуществляется с помощью имплантации подложки монокристаллического германия толщиной 700 мкм марки ГДГ-45 ионами кобальта при энергии 40 кэВ, дозе $1.5 \cdot 10^{16}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 5 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре облучаемого
40 германия.

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного кобальта с энергией 40 кэВ в облучаемом образце с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013, показало, что глубина проникновения иона кобальта в германий составляет
45 порядка 60 нм.

На фиг. 2 показаны зарядно-разрядные кривые анода ЛИА на основе пористого германия с включениями кобальта/германида кобальта для различного числа циклов зарядки/разрядки. Электрохимические исследования слоев проводились гальваностатическим методом в электрохимической ячейке при комнатной температуре,

используя потенциостат BIOLOGIC VSP. В качестве катода использовалась пластина металлического Li. Размер рабочего электрода составлял 0.2×1 см. В качестве электролита использовался раствор LiPF₆ в этилкарбонате (ЭК) и диметилкарбонате (ДМК) (1.0 М LiPF₆ в ЭК/ДМК=50/50 (об./об.)). Гальваностатистические профили

напряжения и циклические характеристики измерялись в диапазоне напряжений 0.01-2 В относительно Li/Li⁺ при скорости заряда/разряда 0.2 С.

Анод на основе пористого германия с металлическими включениями кобальта/германида кобальта демонстрирует профили напряжения на первом цикле зарядки/разрядки в виде длинных плато около 200 и 500 мВ, которые соответствуют интеркаляции и деинтеркаляции лития. Сформированный анод показывает высокую кулоновскую эффективность более 97% после первого цикла и сохранение 81.3% энергетической емкости после 1000 циклов.

Выбор режимов ионной имплантации, энергия ионов 5-100 кэВ, доза облучения обеспечивающая количество вводимых атомов металла в облучаемой подложке 10^{15} - $8.0 \cdot 10^{17}$ ион/см², и плотность тока в ионном пучке 1-15 мкА/см² обуславливается тем, что за границами этих режимов не достигается необходимый технический результат создания анода для ИЛА на основе пористого германия с металлическими включениями на поверхности подложки монокристаллического германия.

Энергия иона обуславливает величину его среднего проекционного пробега, которая определяет глубину залегания имплантированного иона, а, следовательно, толщину модифицированного слоя от поверхности образца. Сверху энергия ускорения иона ограничена величиной E=100 кэВ, поскольку при увеличении данной энергии происходит столь глубокое проникновение имплантированных ионов металла, что происходит образование толстого поверхностного пористого слоя на поверхности монокристаллической пластины германия, а это не позволяет создавать миниатюрные ЛИА. Ограничение снизу величиной E=5 кэВ, связано с тем, что при дальнейшем уменьшении E не удается получить достаточно крупные элементы структуры пористого германия, что бы характеризовать их как поры, а наблюдается лишь распыление его поверхностного слоя.

Доза облучения определяется количеством атомов металлического вещества, приводящих к его накоплению в структуре пористого германия. Это условие, согласно нашим исследованиям зависимости появления металлических включений на поверхности облучаемого германия от дозы имплантации, выполняется при внедрении ионов сверх предела растворимости в объем облучаемого материала в количестве порядка 10^{15} ион/см². При этом количество внедренной примеси не должно превышать разумного времени облучения, и по оценкам составляет дозу не более $8.0 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Плотность тока в ионном пучке J определяет, с одной стороны, время набора дозы имплантации, а с другой скорость нагрева облучаемого материала. Экспериментально установлено, что при превышении плотности ионного тока 15 мкА/см² происходит разогрев локального поверхностного слоя германия, приводящий к его плавлению, который происходит настолько быстро, что формирование пор не образуется. Облучение с малой плотностью ионного тока нецелесообразно увеличивает время имплантации. Поэтому, минимальная плотность ионного тока ограничена величиной 1 мкА/см².

По сравнению с прототипом появляется возможность создания анодов для ИЛА на основе пористого поверхностный слоя германия толщиной менее 70 нм с металлическими

включениями кобальта в вакууме без присутствия посторонних элементов загрязнения, как остатков химических реакций.

Список цитируемой литературы

1. C.-Y. Chou, G.S. Hwang, On the origin of the significant difference in lithiation behaviour
5 between silicon and germanium, J. Power Source 263 (2014) 252.
2. K. Mishra, X.-C. Liu, F.-S. Ke, X.-D. Zhou, Porous germanium enabled high areal capacity
anode for lithium-ion batteries, Composite Part B 163 (2019) 158.
3. D.-H. Kim, C.-M. Park, Co-Ge compounds and their electrochemical performance as high-
performance Li-ion battery anodes, Mater. Today Energy 18 (2020) 100530.
- 10 4. N.G. Rudawski, B.L. Darby, B.R. Yates, K.S. Jones, R.G. Elliman, A.A. Volinsky,
Nanostructured ion beam-modified Ge films for high capacity Li ion battery anodes, Appl. Phys.
Lett. 100 (2012) 083111.

(57) Формула полезной модели

15 Анод для литий-ионного аккумулятора, содержащий ионно-имплантированный
поверхностный слой пористого германия, отличающийся тем, что анод содержит тонкий
поверхностный слой толщиной менее 70 нм заданной пористой структуры германия с
металлическими включениями ионно-имплантированной примеси кобальта на подложке
монокристаллического германия.

20

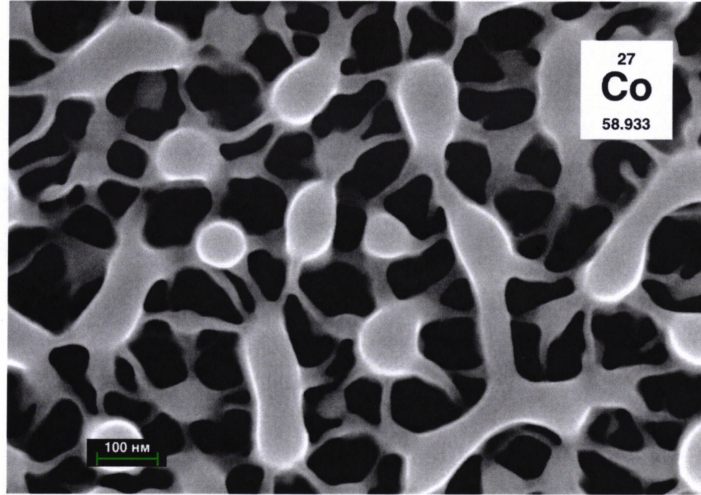
25

30

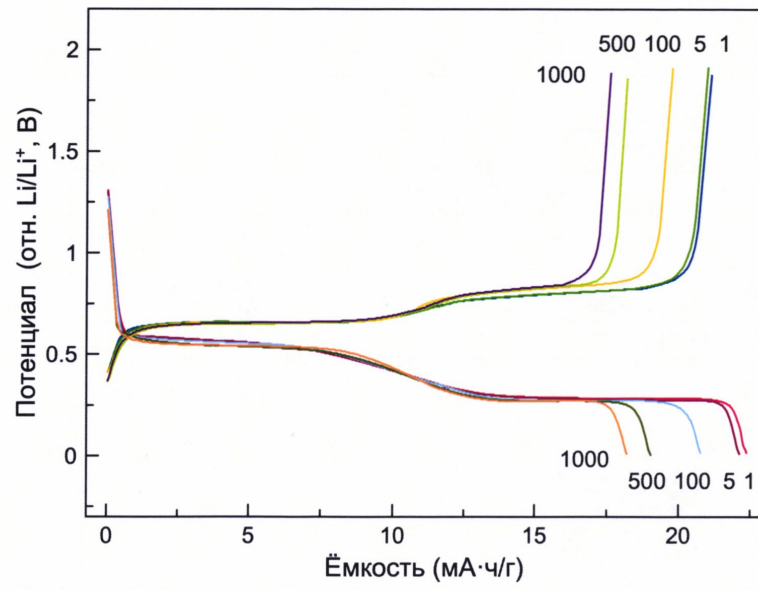
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2