

УДК 53.082,538.91,538.93,544.6,621.355

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ СИСТЕМЫ $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$

© 2021 г. А. С. Рудый^{a, *}, А. А. Мироненко^a, В. В. Наумов^a,
И. С. Федоров^a, А. М. Скундин^b, Ю. С. Торцева^{a, **}

^aЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003 Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской АН,
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

**E-mail: tortseva.julia@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Экспериментальные образцы твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ были изготовлены по традиционной масочной технологии методом радиочастотного магнетронного распыления обоих электродов и электролита. Полученные образцы имели удельную емкость, соответствующую современным литературным данным по промышленным образцам ТТЛИА. Разработанные образцы ТТЛИА были способны к длительному (около 1000 циклов) циклированию с приемлемой потерей емкости, при условии ограничения зарядного напряжения значением 3.7 В. Превышение зарядного напряжения приводит к росту зарядной емкости, но к заметному ускорению деградации при циклировании. При токах циклирования более $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ соблюдается обратная пропорциональность между током и разрядной емкостью, что определяется замедленной твердофазной диффузией лития. При уменьшении тока циклирования разрядная емкость приближается к теоретической.

DOI: 10.31857/S0544126921050057

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существенно вырос спрос на портативную и носимую электронику, такую как смартфоны, смарт-карты, RFID-метки, наручные гаджеты, трансдермальные пластыри, имплантаты и т.д. Единственно возможными источниками питания этих устройств по-прежнему остаются литий-ионные аккумуляторы, обладающие требуемыми габаритами и удельной емкостью. Однако обычные литий-ионные аккумуляторы с жидким электролитом уже недостаточно миниатюрны для носимой электроники и слишком ненадежны для имплантатов. Поэтому в последнее десятилетие отмечается повышенный спрос на твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы [1–6]. В настоящее время усилия производителей аккумуляторной продукции направлены на разработку тонких (толщиной менее 1 мкм) ТТЛИА. Уменьшение габаритов аккумулятора достигается за счет использования тонкопленочных (1–3 мкм) электродов и твердого электролита, толщина которого не превышает 1 мкм.

Уменьшение габаритов аккумуляторов влечет за собой и уменьшение их удельной энергоемко-

сти. Основными причинами снижения энергоемкости являются контактные явления на твердофазных границах функциональных слоев и более высокое удельное сопротивление твердого электролита по сравнению с жидким. Поэтому при разработке технологии изготовления ТТЛИА основная задача состоит в улучшении адгезии функциональных слоев и снижении толщины твердого электролита. Ниже приведено описание лабораторной технологии изготовления экспериментальных образцов ТТЛИА электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ и результаты измерения их зарядно-разрядных характеристик. Обсуждаются технологические параметры, влияющие на разрядную емкость экспериментальных образцов ТТЛИА.

Экспериментальные образцы ТТЛИА электрохимической системы $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ были описаны в конце прошлого века [7, 8]. Замена металлического лития на кремниевый композит приводит к существенному упрощению технологии изготовления ТТЛИА. Композиты кремния характеризуются высокой удельной емкостью. Электроды на основе

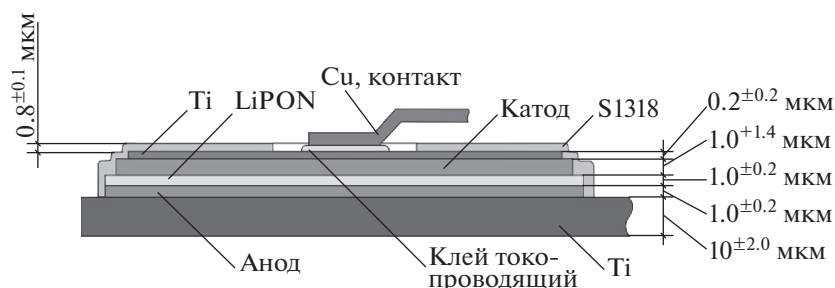


Рис. 1. Структура экспериментальных образцов ТТЛИА.

композиата Si@O@Al были разработаны и исследованы ранее [9, 10].

1. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТТЛИА

Все экспериментальные образцы ТТЛИА имели одинаковую структуру (рис. 1) и различались лишь порядком расположения анода и катода относительно подложки.

Партии экспериментальных образцов изготавливались методом радиочастотного магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetraпо масочной технологии. Для этого были изготовлены маски из стали и меди толщиной 0.5–0.8 мм. Латеральный размер масок составлял 100 × 100 мм², тогда как окна в масках имели разные размеры, что позволяло создавать экспериментальные образцы ТТЛИА разной площади. Конструктивная основа всех исследованных ТТЛИА была изготовлена из титановой фольги толщиной 10 мкм. Предварительно подложку обрабатывали в водном растворе, содержащем 5% серной и 4% плавиковой кислот с образованием поверхностного рельефа для улучшения сцепления подложки с функциональным слоем. Непосредственно перед нанесением функционального слоя подложку подвергали очистке ионной бомбардировкой. Слой композита Si@O@Al наносили с использованием двух мишеней – из сплава Si–Al (9 : 1) и из чистого алюминия; рабочим газом при этом служил аргон с примесью 0.3% кислорода.

Твердый электролит (LiPON) наносили с использованием мишени из Li₃PO₄. Мишень была изготовлена из порошка Li₃PO₄ методом градиентного прессования с последующим отжигом. Для предотвращения растрескивания мишень закреплялась в медный держатель, обеспечивающий равномерное распределение температуры и эффективный теплоотвод при распылении. Рабочим газом в этом случае был азот. Подробно технология нанесения твердого электролита изложена в [11, 12].

Слой LiCoO₂ наносили с использованием коммерческой мишени производства ООО “Гирмет”

(Россия). Рабочим газом служила аргонно-кислородная смесь (4 : 1).

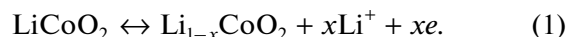
2. ИСПЫТАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТТЛИА

Свежеизготовленный образец ТТЛИА находится в разряженном состоянии. Это позволяет оценить его характеристики как в переходных, так и в практически стационарных режимах. Проводили гальваностатическое циклирование образцов ТТЛИА с разными токами и разными напряжениями конца заряда и разряда с использованием автоматизированного зарядно-разрядного измерительно-вычислительного комплекса АЗРИВК – 0.05А-5В производства “НТЦ Бустер” (Россия). Поскольку толщина активного материала положительного и отрицательного электродов одинакова (1 мкм), а удельная емкость композита Si@O@Al более чем на порядок превышает удельную емкость LiCoO₂, исследуемые образцы были катодно-лимитированными.

На рис. 2 приведена типичная схема циклических испытаний. Здесь показано, каким током проводилось циклирование. Видно, что в самом начале испытаний заряд и разряд проводился достаточно малым током, так что общая степень заряженности образца на первых 25 циклах была незначительной и при этом увеличивалась от цикла к циклу. Этот этап исследований соответствовал переходному режиму. На последних циклах (60–120) степень заряженности ТТЛИА была близка к предельной и этот этап можно рассматривать как стационарный. Площадь поверхности электродов в этом образце ТТЛИА составляла 2.64 см².

2.1. Характеристики ТТЛИА в переходном режиме

Уже указывалось, что ограничителем емкости в исследуемых образцах ТТЛИА был положительный электрод. Токообразующая реакция на электроде из LiCoO₂, как известно, имеет вид



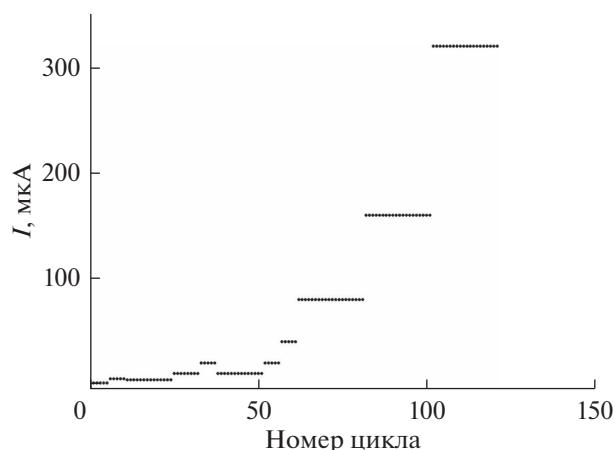


Рис. 2. Схема гальваностатических испытаний.

Извлечение всего лития при заряде ($x = 1$) соответствует теоретической удельной емкости 273 мАч/г. Однако при таком полном заряде происходят необратимые структурные изменения, и реально заряд проводят до значений $x \approx 0.5$, а реальная обратимая емкость не превышает 150 мАч/г [13]. В рассматриваемом ТТЛИА количество LiCoO_2 на электроде составляет 0.6 мг (площадь электрода 2.64 см^2 , толщина слоя 1 мкм, плотность LiCoO_2 равна 2.3 г/см^3). Таким образом теоретическая емкость электрода (и всего ТТЛИА) составляет 164 мАч (590 мКл), а емкость при надежном обратимом циклировании не должна превышать ≈ 300 мКл. Заряд, заметно превышающий это значение, может привести к ускоренной деградации электрода.

На рис. 3 приведены зарядные и разрядные кривые, соответствующие первым пяти циклам

при токе циклирования 1 мкА. В этом случае заряд был ограничен значением 36 мКл, и конечное напряжение заряда не превышало 3.09 В.

Как видно, при сообщении столь малого заряда на первом цикле распределение концентрации лития по толщине электродов оказывается достаточно равномерным, отклонение концентрации лития от предельных значений незначительно, и при первом разряде даже до столь малого конечного напряжения (0.5 В) извлекается менее половины емкости, поданной при заряде. На втором цикле при таком же количестве электричества, поданном при заряде, при разряде извлекается большая емкость, и по мере циклирования превышение зарядной емкостью над разрядной уменьшается (рис. 4).

На 6–10 циклах при токе заряда и разряда 5 мкА качественно наблюдалась та же закономерность: по мере циклирования превышение зарядной емкости над разрядной заметно уменьшалось.

На 11–24 циклах ток заряда и разряда был несколько снижен, и циклирование проходило практически в стационарном режиме. Здесь разрядная емкость не отличалась от зарядной. При дальнейшем повышении тока заряда и разряда до 10 мкА (25–32 циклы) режим вновь стал переходным. Характерно, что на 25–32 циклах зарядная емкость была повышена до 360 мКл, что превышает рекомендованный предел на 20%. Как видно из рис. 4, такое превышение зарядной емкости еще не приводило к необратимым структурным изменениям LiCoO_2 и к заметной деградации ТТЛИА.

Начиная с 33 цикла программа испытаний была изменена: заряд в этом случае проводился не на постоянную емкость, а до заданного конечного напряжения 4.0 В. В этом режиме уже на 33 цикле зарядная емкость составила 465 мКл, что привело к последующей заметной деградации. На рис. 5 по-

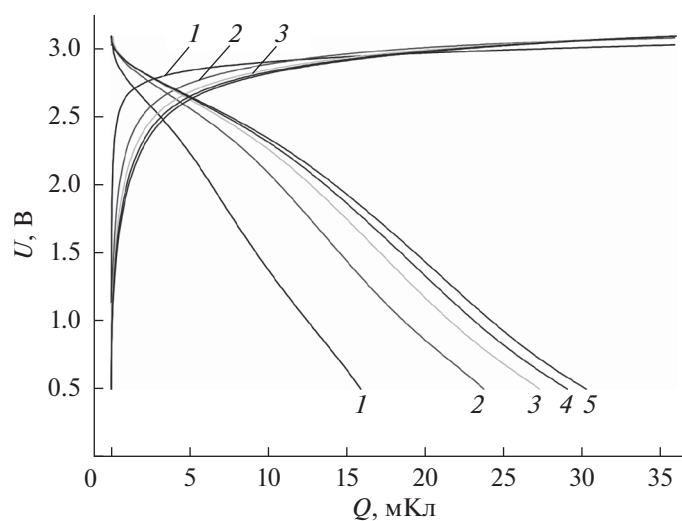


Рис. 3. Зарядные и разрядные кривые первых пяти циклов. Номера циклов указаны на рисунке.

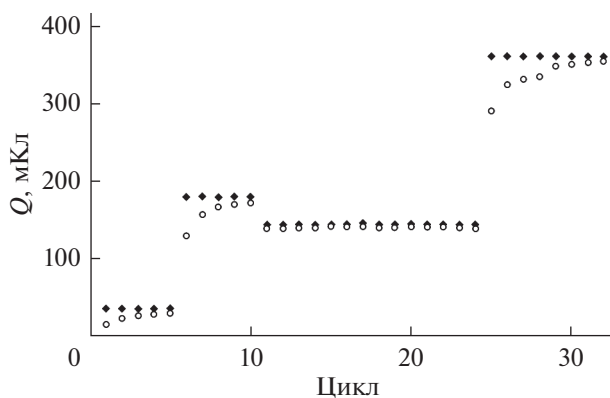


Рис. 4. Изменение зарядной (черные ромбики) и разрядной (кружки) емкости при циклировании в переходном режиме.

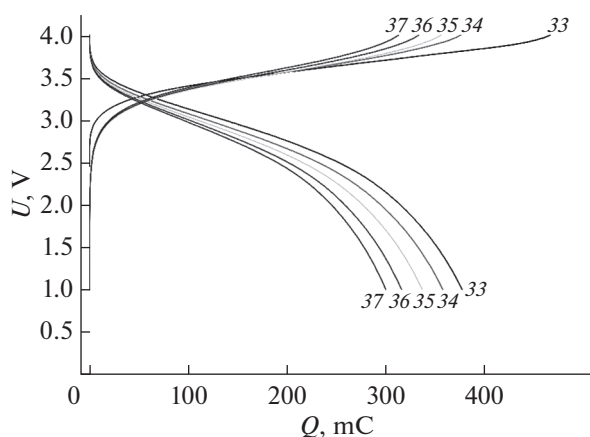


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые 33–37 циклов. Номера циклов указаны на рисунке.

казаны зарядные и разрядные кривые 33–37 циклов, когда зарядный и разрядный ток составлял 20 мкА. На этом этапе по мере циклирования уже снижались как зарядная, так и разрядная емкости, но их разница (начиная с 34 цикла) практически не изменялась (рис. 6).

Начиная с 38 цикла ток был уменьшен до 10 мкА при сохранении конечного напряжения заряда 4.0 В. Как видно из рис. 6, темп деградации при этом снизился, и система пришла к практически стационарному состоянию.

2.2. Характеристики ТТЛИА в стационарном режиме

При циклировании в стационарном режиме зарядная емкость практически не отличалась от зарядной емкости. Было проведено три серии по 20 циклов с токами 80, 160 и 320 мкА при конеч-

ном напряжении заряда 3.7 В. Снижение конечного напряжения заряда привело, конечно, к некоторому уменьшению зарядной емкости, но гарантировало от структурных изменений при циклировании. На рис. 7 показано изменение разрядной емкости при циклировании в этих сериях.

Прямые на рис. 7 проведены по методу наименьших квадратов. Наклон этих прямых соответствует скорости деградации, которая составила 0.223 мКл/цикл (или 0.43% за цикл) для циклирования током 80 мкА, 0.0148 мКл/цикл (или 0.056% за цикл) при токе 160 мкА, и была ниже чувствительности измерений при токе 320 мкА. Такая слабая деградация при циклировании позволила оценить влияние тока циклирования на емкость (при условии заряда и разряда до фиксированных значений конечного напряжения). При этой оценке учитывались также более кратковременные испытания при токах 10, 20 и 40 мкА.

На рис. 8 приведены зарядные и разрядные кривые, полученные при разных токах. Рост тока приводит к очевидному уменьшению емкости, что определяется замедленностью диффузии лития в твердой фазе активных материалов электродов (LiCoO₂ и Si@O@Al). Характерно, что форма кривых не изменяется при изменении тока, что особенно хорошо видно при представлении этих кривых в нормированных координатах (рис. 9), когда по оси абсцисс откладывается не абсолютная емкость, а доля емкости от предельно достигнутой в данном процессе [14].

Результаты, приведенные на рис. 8, позволяют выявить количественную зависимость емкости от тока циклирования. На рис. 10 эта зависимость приведена в координатах “разрядная емкость—обратный ток”. Видно, что при токах, превышающих 40 мкА, разрядная емкость обратно пропорциональна току, что подтверждает предположение о диффузионном характере лимитирующей стадии процесса. Действительно, в гальваностатических условиях при относительно невысоких плотностях тока литий проникает на всю глубину активного слоя электрода. При увеличении плотности тока толщина диффузионного слоя к моменту достижения конечного напряжения (т.е. когда время гальваностатического опыта равно переходному времени τ) становится меньше толщины активного слоя, и разрядная емкость оказывается меньше предельной. Переходное время в условиях плоской полубесконечной диффузии определяется выражением [15]:

$$\tau = \pi n^2 F^2 D c^2 / 4 i^2 \tag{2}$$

(здесь i — плотность тока, n — число электронов, участвующих в реакции разряда, переносимое диффундирующей частицей, c и D — концентрация и коэффициент диффузии диффундирующих частиц, F — константа Фарадея).

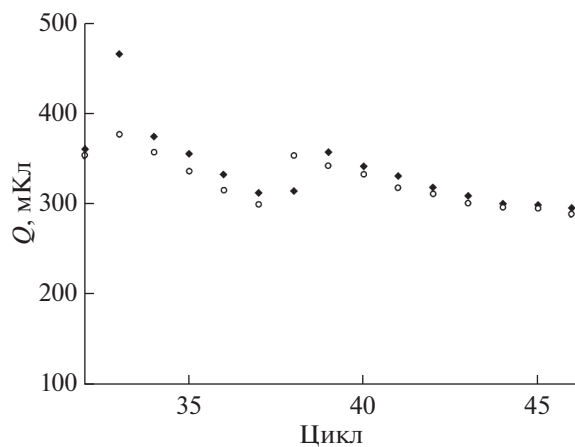


Рис. 6. Изменение зарядной (черные ромбики) и разрядной (белые кружки) емкости при циклировании током 20 мкА (33–37 циклы) и 10 мкА (38–46 циклы).

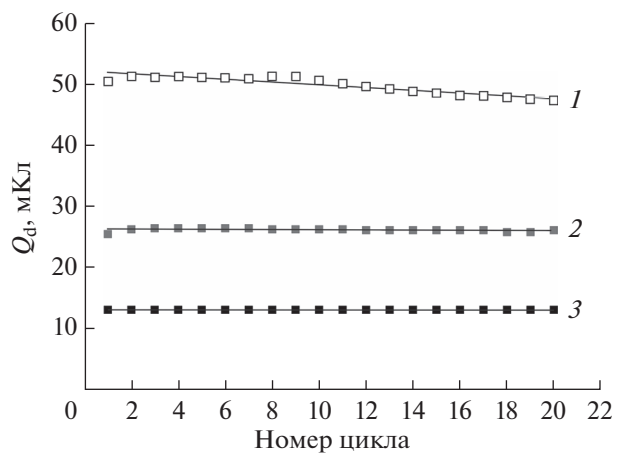


Рис. 7. Изменение емкости при циклировании в стационарном режиме при токах 80 мкА (1), 160 мкА (2) и 320 мкА (3).

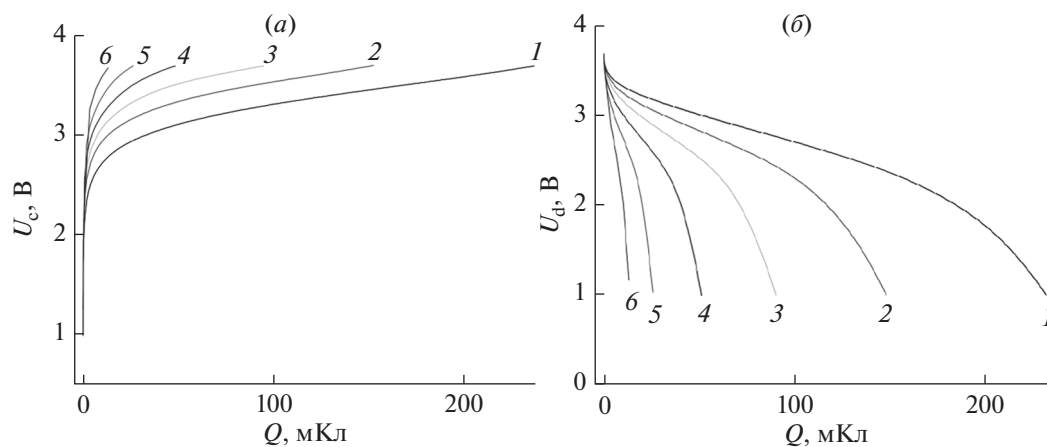


Рис. 8. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые, полученные при токах 10 мкА (1), 20 мкА (2), 40 мкА (3), 80 мкА (4), 160 мкА (5) и 320 мкА (6).

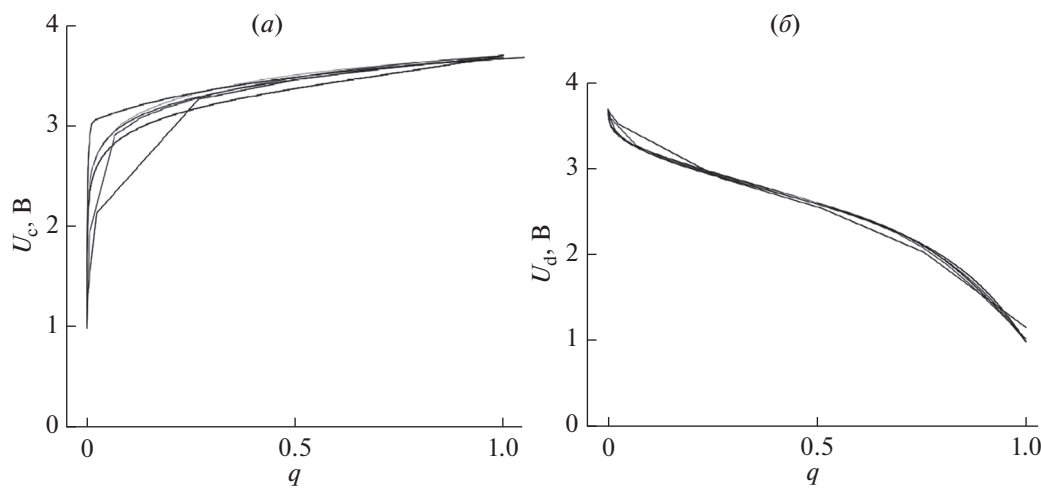


Рис. 9. Кривые рис. 8 в нормированных координатах.

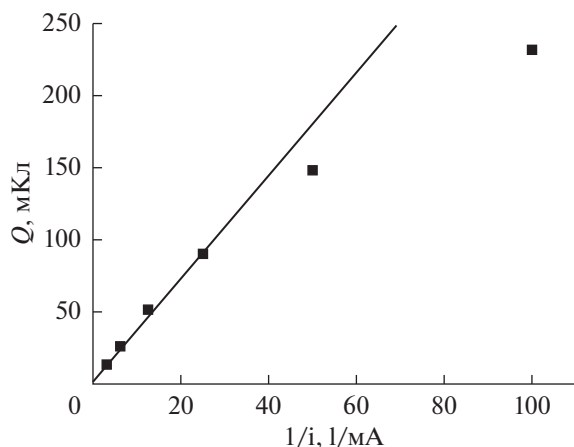


Рис. 10. Зависимость разрядной емкости от тока.

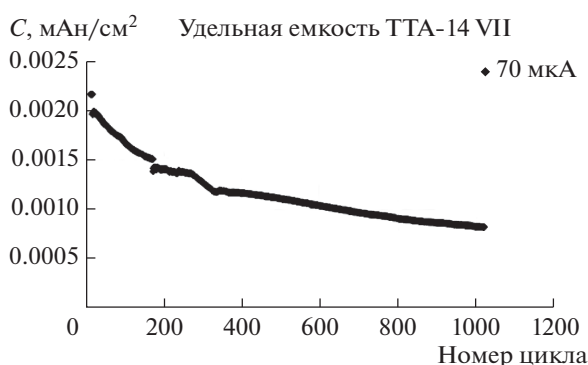


Рис. 11. Изменение разрядной емкости образца ТТЛИА с площадью электродов 1.44 см² при длительном циклировании.

В гальваностатических условиях емкость равна произведению тока на время, поэтому уравнение (2) можно представить в виде

$$Q = \pi n^2 F^2 D c^2 / 4i, \tag{3}$$

что подтверждает обратнопропорциональную зависимость между емкостью и током.

При токах циклирования меньше 40 мкА, очевидно, толщина диффузионного слоя превышает толщину активного материала на электродах и полубесконечная диффузия переходит в ограниченную диффузию, что и вызывает отклонение от прямой на рис. 10.

Для оценки возможностей стабильного циклирования были проведены длительные гальваностатические испытания с образцом ТТЛИА, имеющим площадь электродов 1.44 см². Испытания проводились при токе заряда и разряда 70 мкА (этот режим соответствовал току 130 мкА для образца ТТЛИА, описанного выше) и конечных напряжениях заряда и разряда, равных 3.7 и 1.0 В. Результаты длительных испытаний приведены на рис. 11.

Видно, что темп деградации на первом этапе (начальные 320 циклов) составлял 0.13% за цикл,

а затем снизился до уровня 0.04% за цикл. Эти результаты, в общем, согласуются с приведенными выше для другого образца ТТЛИА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯрГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006, на оборудовании ЦКП “Диагностика микро-и наноструктур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries // *Nano Energy*. 2017. V. 33. P. 363.
2. Patil A., Patil V., Shin D.W., Choi J.-W., Paik D.-S., Yoon S.-J. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries // *Mat. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 1913.
3. Souquet J.L., Duclot M. Thin film lithium batteries // *Solid State Ionics* 2002. V. 148. P. 375.
4. Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B., Ueda A., Evans C.D. Thin-film lithium and lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. 2000. V. 135. P. 33.
5. Jones S.D., Akridge J.R. Thin film rechargeable Li batteries // *Solid State Ionics*. 1994. V. 69. P. 357.
6. Dudney N.J. Thin film micro-batteries // 2008. V. 3. P. 44.
7. Bates J.B., Dudney N.J., Lubben D.C., Gruzalski G.R., Kwak B.S., Xiaohua Yu., Zuhr R.A. Thin-film rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. P. 58.
8. Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 3203.
9. Kulova T.L., Skundin A.M., Andreev V.N., Gryzlov D.Yu., Mironenko A.A., Rudyi A.S., Gusev V.N., Naumov V.V. Cyclic Voltammetry Studies of Silicon–Aluminum Thin-Film Electrodes Synthesized in the Presence of Oxygen // *Russ. J. Electrochem.* 2015. V. 51. P. 1157.
10. Kulova T.L., Mironenko A.A., Skundin A.M., Rudyi A.S., Naumov V.V., Pukhov D.E. Study of Silicon Composite for Negative Electrode of Lithium-Ion Battery // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. V. 11. P. 1370.
11. Vasilev S.V., Lebedev M.E., Mazaletskii L.A., Metlitskaya A.V., Mironenko A.A., Naumov V.V., Novozhilova A.V., Rudyi A.S., Fedorov I.S. Development of the technology of magnetron sputtering deposition of LiPON films and investigation of their characteristics // *Russian Microelectronics*. 2017. V. 46. P. 424.
12. Rudyi A.S., Vasil'ev S.V., Metlitskaya A.V., Novozhilova A.V., Churilov A.B., Lebedev M.E., Mironenko A.A., Naumov V.V., Fedorov I.S. An experimental examination of thin films of lithium phosphorus oxynitride (a solid electrolyte) // *Tech. Phys. Lett.* 2017. V. 43. P. 503.
13. Lithium Batteries: Science and Technology. G.-A. Nazri and G. Pistoia (eds.). Springer. 2009. NewYork, 708 p.
14. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2011. Т. 11. С. 171.
15. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с. [*Galus Z. Teoretyczne Podstawy Elektroanalizy Chemicznej*. Państwowe wydawnictwo naukowe: Warszawa, 1971. 553 p.]