

01.1

Импеданс тонкопленочного литий-ионного аккумулятора $\text{Si@O@Al|LiPON|LiCoO}_2$ в диапазоне температур от -20 до $+50^\circ\text{C}$

© А.С. Рудый, С.В. Курбатов, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, Ю.С. Егорова

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия
E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 16 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 17 января 2023 г.

Принято к публикации 19 января 2023 г.

Приведены результаты измерения импеданса твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы $\text{Si@O@Al-LiPON-LiCoO}_2$ в интервале температур от -20 до $+50^\circ\text{C}$. Предложена структурная модель и рассчитаны параметры структурных элементов модели, при которых наилучшим образом аппроксимируются экспериментальные диаграммы Найквиста. Показано, что основной вклад во внутреннее сопротивление вносит граница LiPON-LiCoO_2 . На основании температурной зависимости проводимости твердого электролита LiPON определена энергия активации проводимости ионов лития, которая находится в хорошем согласии с литературными данными.

Ключевые слова: наноккомпозит, литий-ионный аккумулятор, импеданс-спектроскопия, структурная модель, ионная проводимость.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54916.19431

В последние годы широкое распространение получили твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА) для портативной и носимой электроники. Миниатюризация аккумуляторов стала возможной благодаря использованию тонкопленочных технологий и твердого электролита — фосфор-оксинитрида лития (LiPON). К сожалению, разрядная емкость ТТЛИА ниже, а диапазон рабочих температур уже, чем у аккумуляторов с жидким электролитом. Основная причина этих ограничений стала понятна еще в 2000 г., когда Бейтс с сотрудниками обнаружили, что внутреннее сопротивление ТТЛИА Li|LiPON|LiCoO_2 создается в основном переходами между функциональными слоями [1]. Эти исследования положили начало серии работ, направленных на снижение внутреннего сопротивления ТТЛИА, неотъемлемой частью которых стала разработка структурных моделей ТТЛИА. В основном объектами исследования были аккумуляторы с отрицательными электродами из лития и графита и положительным электродом из кобальтита лития. Аккумуляторы с кремниевыми электродами практически не исследовались из-за низкой стабильности кристаллического кремния. В этом контексте наибольший интерес представляет электрохимическая система $\text{Si@O@Al|LiPON|LiCoO}_2$, где отрицательный электрод выполнен из высокоемкого наноккомпозитного материала Si@O@Al . В настоящей работе приведены результаты анализа и интерпретации импеданс-спектров ТТЛИА $\text{Si@O@Al|LiPON|LiCoO}_2$.

Тестовые образцы ТТЛИА были изготовлены методом магнетронного распыления на установке SCR 561 Tetra (Alcatel, Франция). Аккумуляторы имели многослойную структуру $\text{Si@O@Al (0.3 \mu m)|LiPON (1 \mu m)|LiCoO}_2 (1 \mu m)|\text{Ti (10 \mu m)}$, где Ti — нижний слой. Импеданс

образцов измерялся в диапазоне температур от -20 до $+50^\circ\text{C}$ на одноканальном потенциостате Elins P-40X по двухэлектродной схеме. Напряжение относительно нормально разомкнутой цепи составляло 0 mV , амплитуда колебаний была равна 5 mV , диапазон частот — от 500 kHz до 50 mHz . Измерения импеданса проводились в разряженном и заряженном состоянии аккумулятора. После заряда-разряда образец выдерживался при заданной температуре в течение 30 min , после чего проводилось измерение импеданса. Результаты импеданс-спектроскопии регистрировались в виде диаграмм Найквиста.

Диаграммы Найквиста для каждого состояния ТТЛИА в указанном диапазоне температур представляют собой набор подобных кривых. С повышением температуры изменяется только диапазон сопротивлений: $\text{Re}(Z)$ — от $21\,000\ \Omega$ при -20°C до $140\ \Omega$ при $+50^\circ\text{C}$; $\text{Im}(Z)$ — от $2000\ \Omega$ при -20°C до $70\ \Omega$ при $+50^\circ\text{C}$. Импеданс-спектры не содержат принципиальных отличий от спектров, приведенных в работах [2–5]. Для моделирования импеданс-спектров использовалась структурная модель, показанная на рис. 1. Модель состоит из последовательности параллельно соединенных активных сопротивлений R и элементов постоянной фазы (CPE). На рис. 1 твердый электролит LiPON представлен в виде элемента постоянной фазы, что является достаточно формальным приближением. Как было показано в работе [6], его можно представить при помощи эквивалентной схемы, содержащей только идеальные структурные элементы. В настоящей работе CPE используются исключительно для удобства сопоставления с результатами других информационных источников.

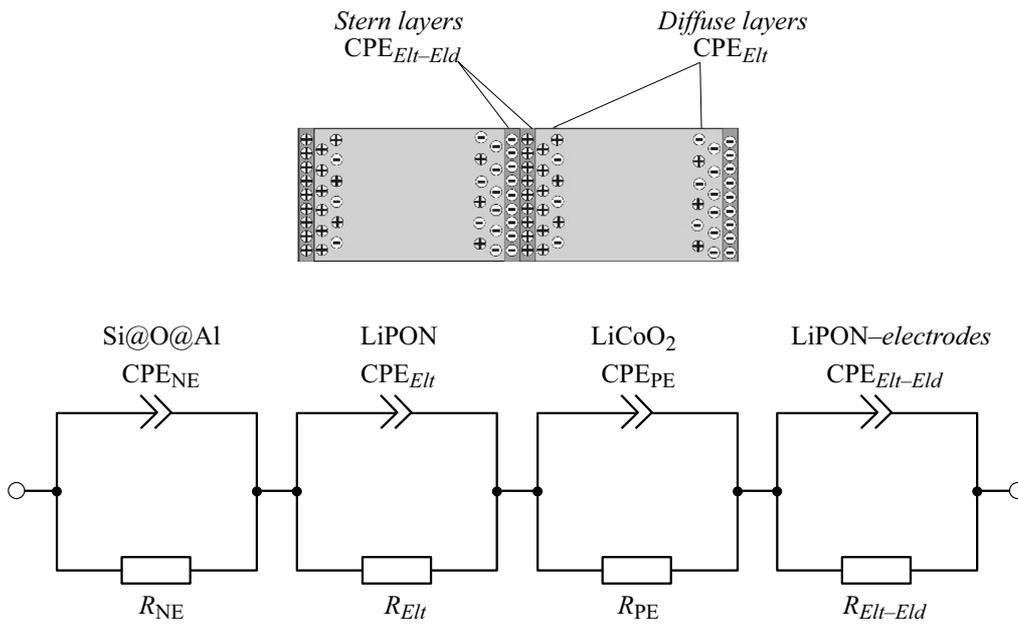


Рис. 1. Структурная модель и эквивалентная схема ТТЛИА. Для обозначения структурных элементов использованы следующие индексы: NE — отрицательный электрод, *Elt* — электролит, PE — положительный электрод, *Elt-Eld* — интерфейс электролит–электрод.

На рис. 1 элемент R_{NE} моделирует дрейфовый перенос заряда в отрицательном электроде Si@O@Al, а CPE_{NE} — его диффузионно-емкостную проводимость. Аналогично R_{Elt} — это активное сопротивление электролита, CPE_{Elt} — его диффузионно-емкостная проводимость; R_{PE} — активное сопротивление LiCoO₂, CPE_{PE} — диффузионно-емкостная проводимость LiCoO₂; и наконец, $R_{Elt-Eld}$ моделирует дрейфовый перенос заряда через границу LiPON|LiCoO₂, а $CPE_{Elt-Eld}$ — диффузионно-емкостную проводимость интерфейса. Емкостная составляющая проводимости интерфейса создается плотной частью двойного электрического слоя (ДЭС), или слоя Штерна (рис. 1). За емкостную составляющую объема в структурной модели отвечает диффузная часть ДЭС.

Похожие схемы использовались при моделировании импеданса ТТЛИА электрохимической системы Li|LiPON|LiCoO₂ [2–5] и кобальтита лития [7]. Но есть и отличия. Так, в работе [3] отсутствует структурный элемент, моделирующий импеданс интерфейса LiPON|LiCoO₂. При этом в цепь LiPON введен элемент Варбурга, хотя достаточно присутствующего там CPE. В работе [4] в структурной модели уже учитывается и импеданс интерфейсов твердого электролита и электродов. Характерно, что диффузионные свойства электролита моделируются отдельным элементом Варбурга, включенным последовательно структурным элементам всех функциональных слоев. Для моделирования так называемой электрохимической емкости в структурную модель включен конденсатор, который моделирует ток в аккумуляторе при постоянном напряжении. В модели на

рис. 1 эта емкость не учитывается ввиду ограниченности частотного диапазона.

Вещественная и мнимая части импеданса структурной модели имеют вид

$$\text{Re}(\hat{Z}) = \sum_{n=1}^4 R_n \frac{R_n A_n \omega^{\alpha_n} \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) + A_n^2}{R_n^2 \omega^{2\alpha_n} + 2R_n A_n \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) \omega^{\alpha_n} + A_n^2}, \quad (1)$$

$$\text{Im}(\hat{Z}) = -j \sum_{n=1}^4 \frac{R_n^2 A_n \omega^{-\alpha_n} \sin(\alpha_n \frac{\pi}{2})}{R_n^2 + 2R_n A_n \omega^{-\alpha_n} \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) + A_n^2 \omega^{-2\alpha_n}}, \quad (2)$$

где n — порядковый номер цепочки R–CPE на рис. 1, ω — круговая частота, α — фактор неидеальности, A — амплитуда CPE. Для иллюстрации точности аппроксимации экспериментальных кривых на рис. 2 представлены диаграммы Найквиста для импеданса ТТЛИА в заряженном и разряженном состоянии при температуре +20°С. Там же приведена аппроксимация с помощью предложенной модели (формулы (1), (2)). Наилучшее соответствие аппроксимирующей зависимости экспериментальным данным имеет место при значениях параметров, приведенных в таблице.

Значения подгоночных параметров позволяют судить об изменениях в функциональных слоях ТТЛИА, связанных с их литированием или делитированием. В частности, активное сопротивление литированного Si@O@Al несколько ниже активного сопротивления нелитированного, так как в первом случае он является электронным полупроводником. Его ионная проводимость имеет диффузионно-емкостную природу, на что указывает фактор неидеальности 0.77–0.78. Уменьшение концен-

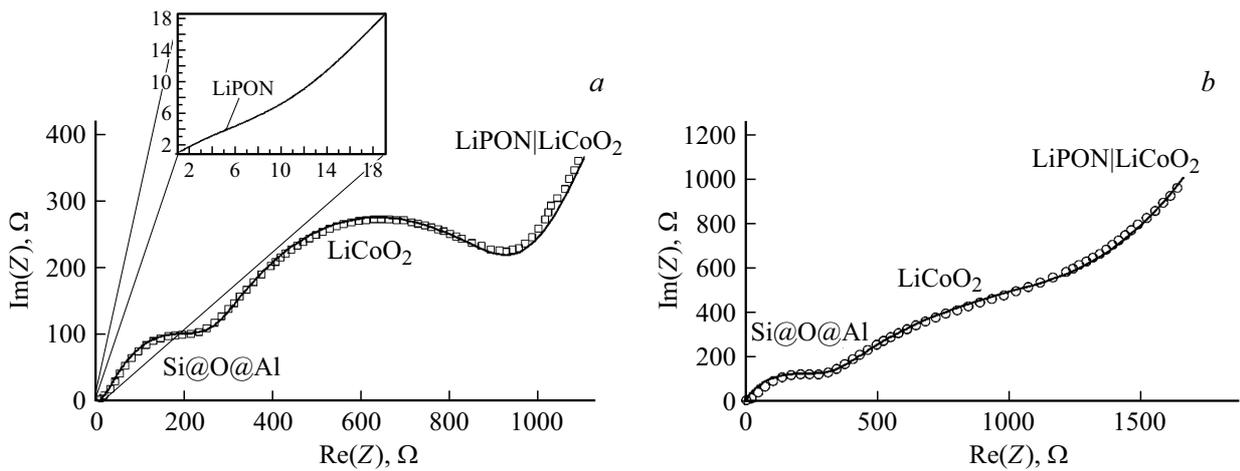


Рис. 2. Результаты подгонки параметров импеданса ТТЛИА. *a* — для заряженного аккумулятора, *b* — для разряженного аккумулятора.

Параметры аппроксимирующих зависимостей (1) и (2) при $+20^\circ\text{C}$

R_{Elt} , Ω	A_{Elt} , $\Omega/s^{1/2}$	α_{Elt}	R_{NE} , Ω	A_{NE} , $\Omega/s^{\alpha_{NE}}$	α_{NE}	R_{PE} , Ω	A_{PE} , $\Omega/s^{\alpha_{PE}}$	α_{PE}	$R_{Elt-Eld}$, Ω	$A_{Elt-Eld}$, $\Omega/s^{\alpha_{Elt-Eld}}$	$\alpha_{Elt-Eld}$
Заряженный аккумулятор											
15	$2.2 \cdot 10^4$	0.5	230	$2.2 \cdot 10^5$	0.77	670	$2 \cdot 10^4$	0.79	10^5	570	0.67
Разряженный аккумулятор											
20	$2.2 \cdot 10^4$	0.5	270	$6.5 \cdot 10^5$	0.78	1170	$2.2 \cdot 10^4$	0.66	10^5	4500	0.77

трации лития при делитировании приводит к росту диффузионно-емкостного сопротивления A_{NE} в 3 раза.

В работе [8] показано, что сопротивление кобальтита лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ сильно зависит от дефицита лития x . В [9,10] увеличение проводимости связывается с образованием дырок в $3d$ -зоне. Изменение проводимости служит основным критерием для отнесения сопротивлений 670 и 1170 Ω (см. таблицу) к кобальтиту лития. Характерно, что при делитировании величина диффузионно-емкостной проводимости кобальтита лития $A_{PE} \sim 2 \cdot 10^4 \Omega/s^{\alpha_{PE}}$ существенно не изменяется, но изменяется тип ионной проводимости. В LiCoO_2 он преимущественно диффузионный ($\alpha_{PE} = 0.66$), тогда как в $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ он преимущественно емкостной ($\alpha_{PE} = 0.79$).

Сопротивление $R_{Elt-Eld}$, составляющее $\sim 10^5 \Omega$, — это сопротивление границы $\text{LiCoO}_2\text{—LiPON}$, обусловленное двумя причинами. Во-первых, образованием широкой области пространственного заряда при выравнивании электрохимических потенциалов электрода и электролита [11]. Во-вторых, пассивирующим слоем, который образуется при контакте LiCoO_2 с атмосферой в процессе смены маски. Характерно, что в разряженном состоянии существенно возрастает амплитуда диффузионно-емкостного сопротивления интерфейса (с 570 до 4500 $\text{W/s}^{\alpha_{Elt-Eld}}$), тогда как сам характер проводимости становится более емкостным.

Результаты подгонки параметров ТТЛИА позволяют найти температурную зависимость проводимости электролита $\sigma_{Elt}(T)$. На рис. 3 представлены графики экспериментальной зависимости $\ln(\sigma_{Elt}T) = f(1/T)$ и уравнения Аррениуса $\ln(\sigma_{Elt}T) = \ln \sigma_0 - E_a/k_B T$, где E_a — энергия активации проводимости Li , k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, σ_0 — постоянная. Наилучшее согласие между этими зависимостями имеет место при $E_a = 0.55 \text{ eV}$ в заряженном состоянии ТТЛИА и $E_a = 0.51 \text{ eV}$ в разряженном состоянии. Согласно литературным данным, энергия активации проводимости лития в LiPON лежит в диапазоне 0.40–0.57 eV [5,12,13], что согласуется с полученными результатами.

Таким образом, предложенная структурная модель адекватно описывает импеданс-спектры ТТЛИА электрохимической системы $\text{Si@O@Al—LiPON—LiCoO}_2$ во всем температурном диапазоне измерений и может рассматриваться как эквивалентная схема аккумулятора. Достоинством модели является структурное подобие моделей отдельных слоев ТТЛИА, позволяющее сопоставлять их параметры. Значения сопротивления LiPON и соответствующая им энергия активации проводимости ионов лития находятся в хорошем согласии с литературными данными. Проводимость нанокompозита Si@O@Al и LiCoO_2 соответствует результатам измерений тест-

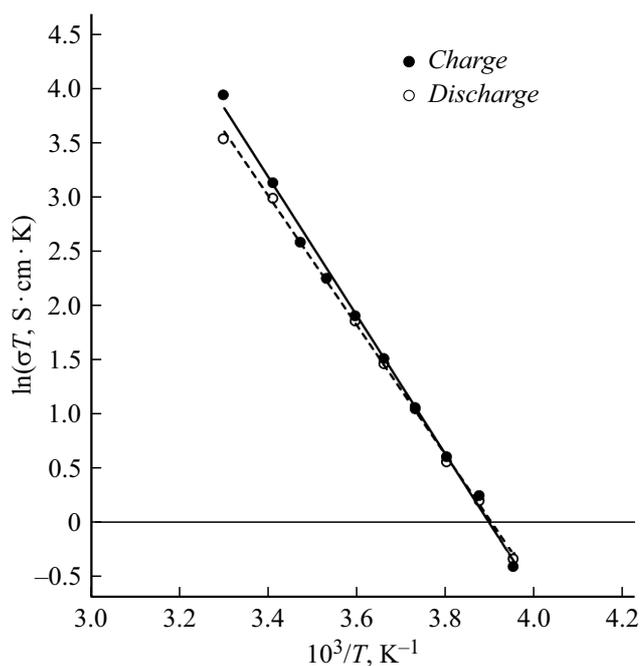


Рис. 3. Экспериментальная (точки) и аппроксимирующие (сплошная линия — для заряда, штриховая — для разряда) зависимости проводимости твердого электролита LiPON.

вых структур Ti|Si@O@Al|Ti и Ti|LiCoO₂|Ti. При этом имеется расхождение в значениях удельного сопротивления LiCoO₂ в зависимости от дефицита лития с данными работы [8]. Результаты анализа импеданс-спектров позволяют утверждать, что внутреннее сопротивление ТТЛИА ограничено в первую очередь межслоевым сопротивлением LiPON|LiCoO₂. Для уменьшения внутреннего сопротивления ТТЛИА необходимо исключить контакт функциональных слоев с атмосферой в процессе смены масок. Необходимо также исследовать природу и структуру ДЭС в области контакта LiPON|LiCoO₂.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (1), 59 (2000). DOI: 10.1149/1.1393157
- [2] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **146** (1-2), 745 (2005). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.073
- [3] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, **176** (31-34), 2371 (2005). DOI: 10.1016/j.ssi.2005.02.025
- [4] S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, C. Delacourta, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2), A104 (2012). DOI: 10.1149/2.041202jes
- [5] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, S. Franger, *ECS Trans.*, **61** (27), 165 (2014). DOI: 10.1149/06127.0165ecst
- [6] A. Rudy, A. Mironenko, V. Naumov, A. Novozhilova, A. Skundin, I. Fedorov, *Batteries*, **7** (2), 21 (2021). DOI: 10.3390/batteries7020021
- [7] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (9), 3024 (1998). DOI: 10.1149/1.1838758
- [8] Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова, *ФТТ*, **48** (3), 510 (2006). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3349> [D.G. Kellerman, V.R. Galakhov, A.S. Semenova, Ya.N. Blinovskov, O.N. Leonidova, *Phys. Solid State*, **48** (3), 548 (2006). DOI: 10.1134/S106378340603022X].
- [9] E. Pichta, M. Solomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin, *J. Power Sources*, **21** (1), 25 (1987). DOI: 10.1016/0378-7753(87)80074-5
- [10] K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang, *J. Power Sources*, **460**, 228062 (2020). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228062
- [11] R. Hausbrand, *Surface science of intercalation materials and solid electrolytes*. Ser. SpringerBriefs in Physics (Springer, Cham, 2020). DOI: 10.1007/978-3-030-52826-3
- [12] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B.K. Meyer, *Solid State Ionics*, **282**, 63 (2015). DOI: 10.1016/j.ssi.2015.09.022
- [13] C.-L. Li, Z.-W. Fu, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (8), A784 (2007). DOI: 10.1149/1.2746550