

12.1;13.1

Тонкие пленки твердофазного аморфного электролита из допированного азотом метафосфата лития с повышенной ионной проводимостью

© А.С. Каменецких^{1,2}, Н.В. Гаврилов¹, П.В. Третников¹, А.А. Ершов¹, С.В. Першина³¹ Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
E-mail: alx@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 13 мая 2024 г.

Принято к публикации 15 мая 2024 г.

В результате анодного испарения LiPO_3 в Ar/N_2 -плазме дуги низкого давления (0.5 Па) и осаждения паров на металлические подложки со скоростью $0.5 \mu\text{m}/\text{h}$ получены тонкие ($1 \mu\text{m}$) пленки аморфного твердого электролита в условиях регулируемой в широком диапазоне (0.1–0.9) доли свободного Li в парах. Показано, что ионная проводимость пленок достигает значений $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ при комнатной температуре.

Ключевые слова: анодное испарение, тонкие пленки, твердый литий-ионный электролит.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.17.58579.19963

Литий-ионные электролиты повсеместно используются в современных электрохимических устройствах в силу ряда достоинств, в числе которых относительно широкий диапазон рабочих напряжений (0–8 V) и температур (от -20 до 300°C), высокая плотность накапливаемой энергии (более $250 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$), быстрый цикл зарядки (несколько А), низкая скорость диссипации заряда ($\sim 5\%$ в первые 24 h и 1–3% в течение месяца), высокая циклическая стабильность и ресурс ($\sim 10^4$ циклов) [1,2]. Переход от жидких электролитов к полностью твердотельной конфигурации решает ряд ключевых проблем, обусловленных ростом дендритов лития, коррозионной активностью электролита, недостаточной безопасностью батареи, и позволяет снизить массогабаритные характеристики устройств. Большое внимание привлекают аморфные пленки твердофазных электролитов, обладающие изотропией свойств, характеризующиеся отсутствием пористости и зернограничного сопротивления для ионной проводимости, низким уровнем внутренних напряжений и низкой стоимостью. Основным представителем этого класса электролитов является фосфор-оксинитрид лития (LiPON), получаемый путем замещения части атомов кислорода в структуре Li_3PO_4 азотом [3]. Несмотря на то что удельная ионная проводимость LiPON ($\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ при 25°C) больше, чем у кристаллического аналога, он уступает по этой характеристике ряду перовскитов, сульфидов и электролитов со структурой граната [4]. Для улучшения свойств аморфных пленок ведется поиск оптимальных условий синтеза [5] и составов, обеспечивающих высокую подвижность ионов лития.

Цель настоящей работы состоит в получении тонких пленок твердого аморфного литий-проводящего электролита с ионной проводимостью, превосходящей про-

водимость LiPON. В качестве базового материала для синтеза пленок был выбран метафосфат лития (LiPO_3), имеющий более короткие, чем в случае Li_3PO_4 , фосфатные цепочки [6] и полярные структурно-химические единицы [7], которые могут обеспечить повышенную скорость диффузии ионов лития, что является предпосылкой получения тонких пленок твердого электролита с модифицированной структурой, характеризующейся повышенной ионной проводимостью. Согласно данным теоретического анализа, азотирование LiPO_3 , как и в случае LiPON, сопровождается ростом ионной проводимости [8].

Пленки метафосфата лития, допированного азотом (LiPON), синтезировали со скоростью $\sim 0.5 \mu\text{m}/\text{h}$ методом анодного испарения в дуге низкого давления [9] в широком диапазоне изменения доли свободного Li в парах. Давление паров (мощность нагрева испарителя) поддерживалось постоянным, тогда как частота взаимодействия с паром электронов, поступающих из плазмы разряда, регулировалась, что обеспечивало изменение степени диссоциации пара. Схема устройства для осаждения пленок показана на рис. 1. Разряд поддерживался между с самонакаливаемым полым катодом (СНПК) 1, тиглем 2 и стержневыми электродами 3, имевшими анодный потенциал. Рабочий газ, состоявший из Ar и N_2 в соотношении 1:5, напускался через катодную полость. Нагрев тигля электронами, ускоренными в слое анодного падения потенциала, сопровождался плавлением и испарением базового соединения LiPO_3 . В исходном состоянии испаряемые навески представляли собой стекло, полученные методом закаливания расплава в лабораторных условиях. Взаимодействие паров LiPO_3 с плазмой разряда приводит к появлению свободных атомов Li. В спектрах оптической эмиссии парогазовой

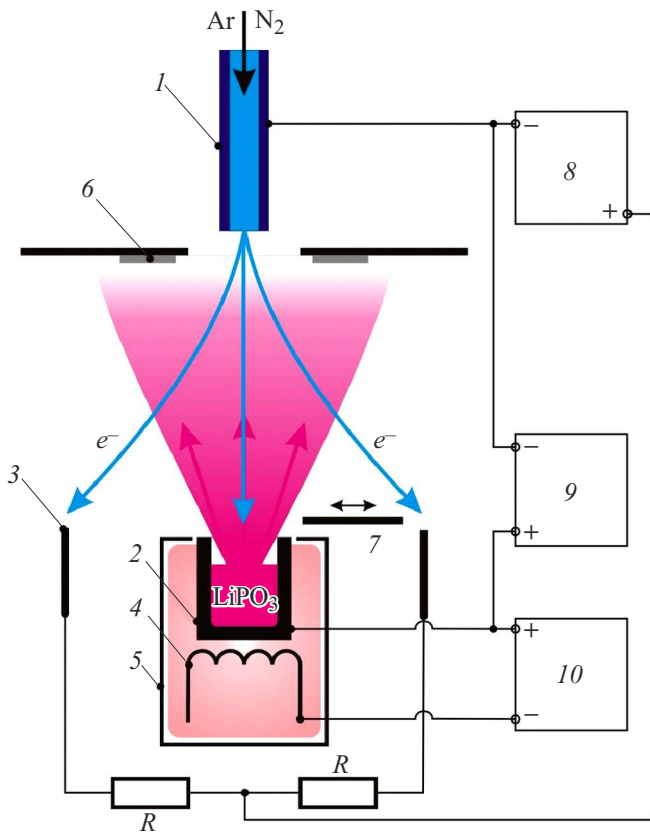


Рис. 1. Схема устройства для осаждения пленок. 1 — самонакаливаемый полый катод, 2 — тигель, 3 — стержневые аноды, 4 — прямонакальный катод, 5 — экран, 6 — подложки, 7 — заслонка, 8–10 — источники питания.

плазмы, регистрировавшихся спектрометром высокого разрешения HR4000 (OceanOptic), наибольшую интенсивность имела линия Li I (670.8 nm). Линий, которые могли бы соответствовать O, P или их соединениям, не наблюдалось.

Исследования, проведенные ранее, показали, что свойства пленок твердого электролита LiPON, полученного анодным испарением Li_3PO_4 в дуге низкого давления, существенно зависят от степени разложения паров [10]. В экспериментах по синтезу пленок LiPO_3N долю свободного лития в парогазовой плазме регулировали изменением электронного тока основного разряда в цепи тигля в диапазоне 0–12 А. Постоянство мощности нагрева тигля обеспечивалось изменением тока вспомогательного разряда, поддерживаемого эмиссией прямонакального катода 4 и отделенного от основного разрядного промежутка экраном 5. Для определения доли свободного лития в парах использовался метод оптической актинометрии [11].

Пленки LiPO_3N наносили на полированные подложки 6 размером $20 \times 20 \times 2$ mm, изготовленные из стали 12X18H10T. Подложки очищали ацетоном в ультразвуковой ванне и помещали в вакуумную камеру, которую откачивали до давления ~ 1 mPa. Ионную

очистку поверхности подложек проводили в Ag-плазме разряда, поддерживаемого между СНПК и стержневыми анодами, при плотности тока 1 mA/cm^2 и энергии ионов -500 eV . Нагрев тигля до рабочих температур осуществлялся в плазме вспомогательного разряда при закрытой заслонке 7. Пленки осаждали в течение 2 h при давлении газа 0.5 Pa и токе разряда между СНПК и стержневыми анодами, равном 10 А. Указанные значения параметров были определены эмпирически и соответствовали оптимальному режиму осаждения пленок, обеспечивающему их однородную микроструктуру и повышенную ионную проводимость. Величину ионной проводимости определяли методом импедансной спектроскопии в симметричных электрохимических ячейках. Верхний контактный слой из стали 12X18H10T был нанесен на поверхность пленок LiPO_3N магнетронным распылением. Измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата P-45X (Electro Chemical Instruments) в диапазоне частот 1 Hz–0.3 MHz при амплитуде напряжения 0.15 V. Анализ диаграмм Найквиста проводился с помощью программы ZView.

На рис. 2, а приведена диаграмма Найквиста для образца пленки LiPO_3N толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$. Полуокружность в области высоких и средних частот соответствует отклику от электролита, величина сопротивления R_e которого определяется точкой пересечения полуокружности с осью действительной составляющей импеданса Z' . Линейный участок в области низких частот обусловлен наличием двойного электрического слоя, возникающего на границе электролита и контактного электрода и характеризующегося большими значениями электрической емкости и активного сопротивления. Ионная проводимость пленки LiPO_3N , определенная с помощью соотношения $\sigma = l/(R_e A)$ (где l — толщина электролита, A — площадь контакта), составила $\sim 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ при комнатной температуре. Сопротивление стеклообразного образца исходного соединения LiPO_3 толщиной 1 mm составляло $\sim 3.5 \cdot 10^7 \Omega$ (рис. 2, б), что соответствует величине ионной проводимости $\sim 10^{-9} \text{ S/cm}$.

Результаты исследования влияния доли свободного Li в парах на ионную проводимость пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ показаны на рис. 3. Увеличение электронного тока основного разряда на тигель от 0 до 7 А сопровождалось ростом доли свободного Li с ~ 0.1 до 0.9. Дальнейшее увеличение тока не приводит к существенным изменениям доли свободного Li. Максимум зависимости ионной проводимости пленок от тока основного разряда на тигель достигается при наибольшей доле свободного Li в паре. Пленки, полученные осаждением из парогазовой среды с наименьшей долей свободного Li (~ 0.1), имели ионную проводимость $0.6 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$, при этом максимальная ионная проводимость $\sim 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ достигается при токе 7.5 А.

Таким образом, методом анодного испарения метафосфата лития в Ar/N₂-плазме дуги низкого давления получены тонкие пленки твердого электролита, ионная проводимость которого превосходит на порядок величины

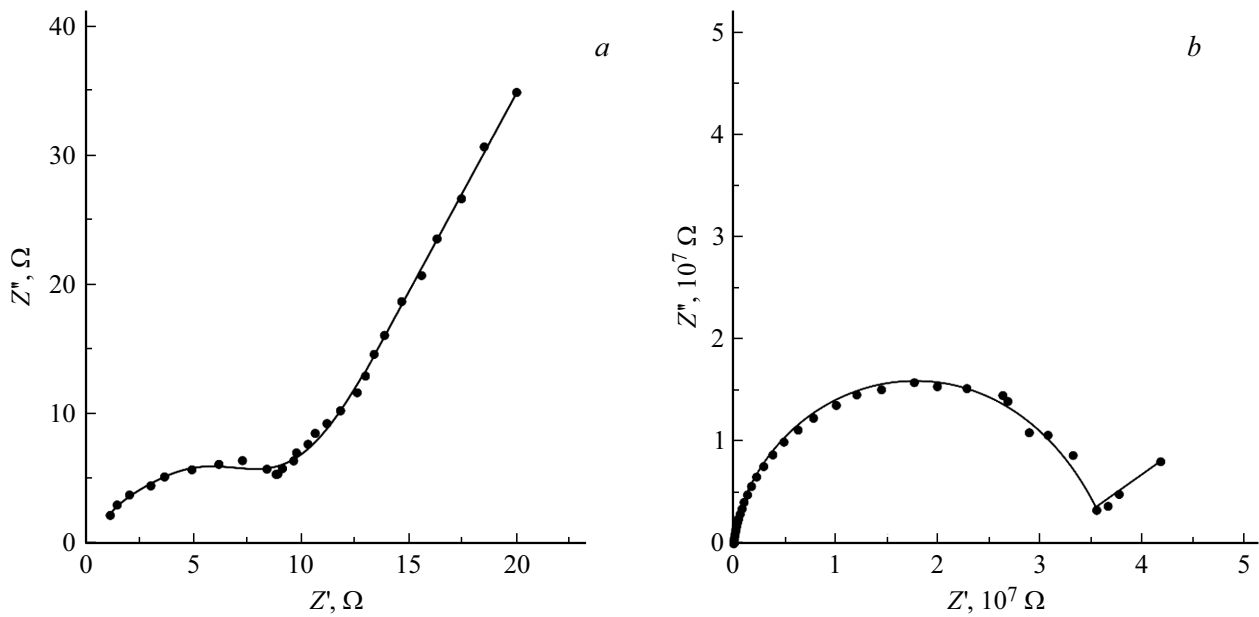


Рис. 2. Диаграммы Найквиста пленки LiPO_3N (a) и стекла LiPO_3 (b).

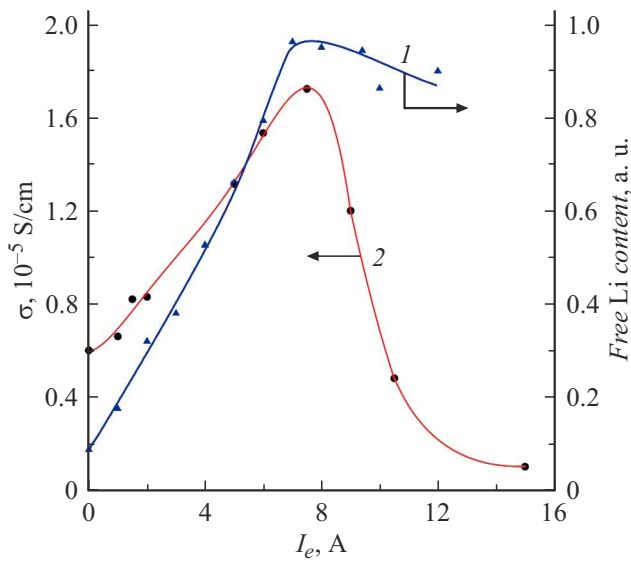


Рис. 3. Зависимости доли свободного лития в парах (1) и ионной проводимости пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ (2) от тока основного разряда на тигель.

такую для пленок ортофосфата лития, допированного азотом (LiPON) [2,10]. Из оценок, выполненных по методике [12], следует, что изменение ионной проводимости в зависимости от тока основного разряда на тигель коррелирует с изменением концентрации катионов Li , тогда как подвижность ионов монотонно снижается. Из результатов теоретического исследования [13] следует, что на ионную проводимость фосфор-оксинитридов лития наиболее существенное влияние оказывают следующие факторы: 1) концентрация азота в мостиковых связях между фосфатными структурно-химическими единица-

ми, понижающими электростатическое взаимодействие Li^+ с анионами; 2) избыток Li , приводящий не только к увеличению количества подвижных носителей заряда, но и к росту числа взаимодействий Li-Li на коротких дистанциях, что может способствовать увеличению энергии в позициях Li и повышать подвижность ионов; 3) появление изолированных анионов O^{2-} в результате замещения кислорода азотом и внедрения избыточного Li . Последний фактор оказывает негативное влияние на подвижность катионов Li и способствует снижению ионной проводимости пленок, синтезируемых при повышенных давлениях азота и избыточной концентрации Li в потоке осаждаемых частиц. Сложный характер изменения ионной проводимости пленок LiPO_3N , синтезированных в настоящей работе, указывает на комплексные структурные изменения электролита.

Финансирование работы

Работа частично поддержана за счет государственного задания ИЭФ УрО РАН № 122011200365-3, подготовка стеклообразных образцов электролита выполнена в рамках бюджетного плана ИВТЭ УрО РАН № 122020100210-9. Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 4.1.8).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy*, **33**, 363 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028
- [2] G. Zhao, X. Wang, M. Negnevitsky, *iScience*, **25**, 103744 (2022). DOI: 10.1016/j.isci.2022.103744
- [3] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ion.*, **43-44**, 103 (1993). DOI: 10.1016/0167-2738(92)90442-R
- [4] K. Takada, *Acta Mater.*, **61**, 759 (2013). DOI: 10.1016/j.actamat.2012.10.034
- [5] J. Ko, Y.S. Yoon, *Ceram. Int.*, **46**, 20623 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.251
- [6] Р.Л. Мюллер, *Электропроводность стеклообразных веществ* (Изд-во ЛГУ, Л., 1968).
- [7] И.А. Соколов, Ю.П. Тарлаков, Н.Ю. Устинов, А.А. Пронкин, *ЖПХ*, **78** (5), 755 (2005). [I.A. Sokolov, Yu.P. Tarlakov, N.Yu. Ustinov, A.A. Pronkin, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**, 741 (2005). DOI: 10.1007/s11167-005-0383-z].
- [8] A. Lopez-Grande, G.C. Mather, F. Munoz, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 12282 (2023). DOI: 10.1039/d3ta00724c
- [9] N. Gavrilov, A. Kamenetskikh, P. Tretnikov, A. Ershov, *Coatings*, **13**, 1765 (2023). DOI: 10.3390/coatings13101765
- [10] A. Kamenetskikh, N. Gavrilov, A. Ershov, P. Tretnikov, *Membranes*, **13**, 847 (2023). DOI: 10.3390/membranes13100847
- [11] J.W. Coburn, M. Chen, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3134 (1980). DOI: 10.1063/1.328060
- [12] L.L. Van-Jodin, A. Claudel, C. Secouard, F. Sabary, J.-P. Barnes, S. Martin, *Electrochim. Acta*, **259**, 742 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.021
- [13] V. Lacivita, N. Artrith, G. Ceder, *Chem. Mater.*, **30**, 7077 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02812