На правах рукописи

НОВИКОВ Павел Александрович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия
и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор **Попович Анатолий Анатольевич**,
директор института металлургии, машиностроения и транспорта, профессор кафедры технологии и исследования материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор **Бобыль Александр Васильевич**,
ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, доцент **Фармаковский Борис Владимирович**,
ученый секретарь ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «21» декабря 2017г. в 16 ^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан " " _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
кандидат технических наук Климова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Повышение удельной энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является одним из главных требований разработчиков портативной электроники, электрических (гибридных) транспортных средств и др. ЛИА на основе катодных материалов с большим содержанием кобальта и/или никеля не безопасны вследствие выделения большего количества тепла при коротком замыкании или механическом повреждении. Кроме того, при длительной работе аккумуляторов с использованием катодов на основе $LiCoO_2$, происходит деградация, которая приводит к снижению электрохимических характеристик и удельной емкости. Традиционные анодные материалы на основе графита, на сегодняшний день, полностью изучены и требуют нового подхода в развитии анодных систем. В связи с этим перед современными исследователями стоит задача поиска и создания более совершенных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

В последние годы повышенный интерес исследователей привлекают тонкопленочные источники тока, которые используются для смарт-карт, чипов со встроенными блоками питания для портативных устройств различного применения, медицинских имплантатов и др. На данный момент в большинстве аккумуляторов такого типа в качестве анода используется литий. Использование тонких пленок оксида олова в качестве анода в тонкопленочных аккумуляторах перспективно с учетом возможных проблем, связанных с безопасностью и циклической стабильностью металлического лития. Это дает возможность использования оксида олова в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах.

Перспективным методом получения высокоэффективных электродных материалов является их модифицирование различными добавками; пассивация; нанесение тонких покрытий, обладающих высокой литий-ионной проводимостью; переход к тонкопленочным технологиям. Одной из технологий, позволяющей решать такие задачи, является метод молекулярного наслаивания (МН), известный в иностранной литературе как метод Атомно-Слоевого Осаждения (АСО). Эта технология обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами получения тонких пленок: однородное распределение толщины пленки по поверхности; возможность роста пленок при низких температурах 100 – 150 ºС; низкая дефектность осаждаемых слоев, которая связана со степенью чистоты реагентов (≥ 99,999 %). Метод МН позволяет получать широкий класс материалов: нитридные, оксидные, металлические, полупроводниковые пленки, наноламинаты, которые имеют аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от температуры осаждения. Кроме того, одним из основных преимуществ метода молекулярного наслаивания является равномерное по толщине нанесение пленки на сложную поверхность (3D объекты), что невозможно получить другими распространенными технологическими методами, такими как золь-гель метод; методы, основанные на физическом распылении мишени (импульсное лазерное напыление, магнетронное распыление); плазмохимические

методы осаждения тонких пленок. Несмотря на то, что технология молекулярного наслаивания появилась в конце 60-х готов 20 века, использование ее в литий-ионных аккумуляторах активно реализуется лишь последние 5 лет. Стабильные промышленные технологии с использованием технологии молекулярного наслаивания, позволяющие создавать многокомпонентные катодные и анодные материалы, еще не реализованы в промышленности. В связи с этим создание такой технологии является актуальной задачей современного материаловедения.

Цель работы: Разработка научно-технологических основ создания электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов повышенной эффективности с использованием технологии молекулярного наслаивания.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи:**

1. Анализ и определение тенденций развития в области модифицирования электродных материалов литий-ионных аккумуляторов с использованием технологии молекулярного наслаивания.
2. Разработка механизмов улучшения электрохимических характеристик порошковых катодных материалов на базе литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития.
3. Разработка технологических основ получения литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития обладающими физико-химическими характеристиками, обеспечивающими высокие удельные показатели катодных материалов.
4. Разработка технологических основ получения пассивационных покрытий на основе оксида алюминия на электроды, изготовленные из литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития, а также на электроды, изготовленные из традиционного катодного материала – $LiCoO_2$, методом молекулярного наслаивания.
5. Разработка научно-технологических основ синтеза анодных материалов на основе оксида олова с использованием технологии молекулярного наслаивания для тонкопленочных ЛИА с повышенными эксплуатационными характеристиками.
6. Исследование морфологии, состава, тонкой структуры и проведение электрохимических испытаний синтезированных материалов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Исследованы закономерности синтеза обогащенных литием слоистых катодных материалов на основе соединений $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ и $Li_{1.25}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.51}O_2$, с использованием ацетатов и нитратов металлов методом распыления.
2. Выявлены закономерности синтеза пассивационных покрытий оксида алюминия с использованием триметилалюминия и деионизованной воды методом молекулярного наслаивания на пористых электродах на основе кобальтата лития.
3. Разработана методика повышения электрохимических характеристик катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов с использованием тонких пленок оксида алюминия, нанесенных методом молекулярного наслаивания.

4. Разработаны научно-технологические основы синтеза тонких пленок оксида олова (IV) методом молекулярного наслаивания с использованием тетраэтилолова и различных окислителей: индуктивно-связанной кислородной плазмы, перекиси водорода, озона.
5. Предложена методика получения высокоэффективных отрицательных электродов на основе оксида олова для литий-ионных аккумуляторов с использованием технологии молекулярного наслаивания.
6. Показано влияние технологических параметров синтеза пленок оксида олова методом молекулярного наслаивания с плазменной активацией процесса на морфологию и плотность получаемых покрытий.

Практическая ценность работы

Разработаны научно-технологические основы синтеза порошковых катодных материалов на базе литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития. Разработана технология модифицирования используемых катодных материалов, применяемых в промышленности, а также технология создания новых электродных материалов с высокими электрохимическими свойствами методом молекулярного наслаивания. Определены технологические режимы и параметры получения отрицательного электрода на основе оксида олова с использованием технологии молекулярного наслаивания, обеспечивающие удельную емкость > 450 мАч/г при скорости разряда 40С. Разработанные методы синтеза адаптированы к условиям производства и основаны на использовании стандартного промышленного оборудования.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Технология получения катодных материалов на базе литированных оксидов переходных металлов с использованием спрейной сушки.
2. Механизм повышения электрохимических свойств катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов с использованием технологии молекулярного наслаивания.
3. Технологические режимы и параметры получения отрицательных электродов на базе оксида олова для литий-ионных аккумуляторов, полученных методом молекулярного наслаивания.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: 12-ой международной балтийской конференции по атомно-слоевому осаждению (г. Хельсинки, Финляндия, 12 – 13 мая 2014); 3-ей международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (г. Санкт-Петербург, 17 – 19 ноября 2014); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (г. Санкт-Петербург, «НФМ’14»); Китайско-Российском симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (г. Чиндао, Китай, АТУРК’14); 11-ой международной научно-технологической конференции «Современные металлические материалаы и

технологии» (г. Санкт-Петербург, «СММТ'15»); 16-ой международной конференции по атомно-слоевому осаждению (г. Дублин, Ирландия 24 – 27 июля 2016г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 10 в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ. На разработанные технологии получены 3 патента РФ на изобретение.

Личный вклад автора состоит в разработке программы исследований, получении экспериментальных данных, разработке технологии получения литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития с использованием спрейной сушки, разработке технологии пассивации положительных электродов для литий-ионных аккумуляторов методом молекулярного наслаивания, разработке технологии получения высокоэффективных анодов с использованием технологии молекулярного наслаивания, оптимизации технологии получения катода и сборки литий-ионного аккумулятора, отработке методик исследования материалов, анализе результатов и подготовке материалов к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 137 машинописных листов текста, включая 60 рисунков, 16 таблиц, 187 наименований библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость; представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ современного состояния вопроса в области различных материалов электродов литий-ионных аккумуляторов, их получения, применения и свойств. Подробно рассмотрены катодные материалы на основе литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития, а также анодные материалы на основе оксида олова, в том числе особенности их фазового состава и кристаллической структуры. Уделено внимание способам получения катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов с повышенным содержанием лития, указаны основные достоинства и недостатки методов. Показана актуальность применения метода молекулярного наслаивания для получения и модифицирования электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Вторая глава посвящена разработке методики экспериментальных исследований и получения новых катодных и анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Приводится описание используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования и методик исследования.

Третья глава посвящена синтезу порошковых катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов с использованием спрейной сушки. В качестве начальных компонентов выбирали нитраты и ацетаты лития и переходных металлов, их соотношения выбраны в соответствии со стехиометрией получаемых порошков – $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$, $Li_{1.25}Mn_{0.51}Co_{0.12}Ni_{0.12}O_2$. Изучено влияние

скорости распыления, температуры входящего и выходящего потоков распыляющего воздуха на гранулометрический состав и морфологию получаемых катодных порошков. Исследовано влияние температуры и времени термической обработки на размеры получаемых порошков.

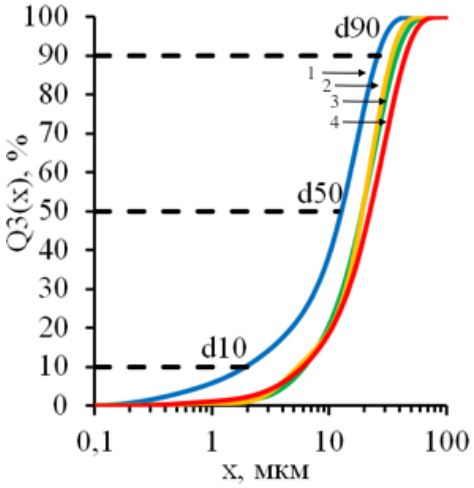
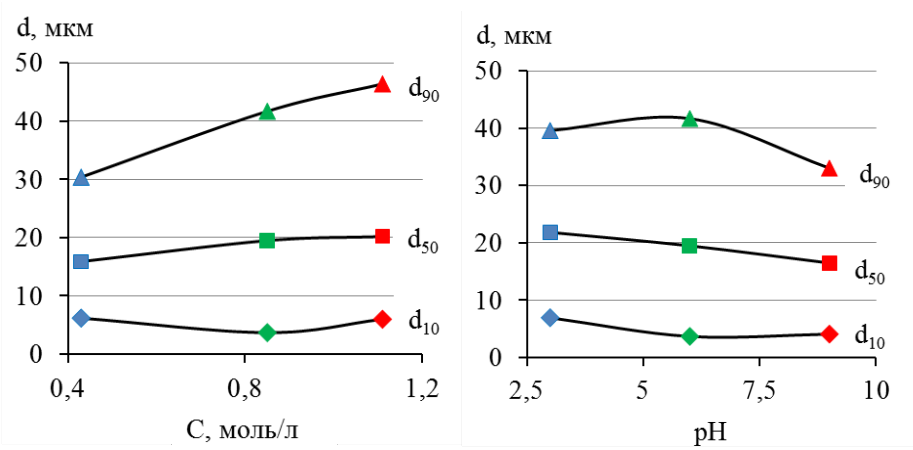


Рисунок 1 – Влияние температуры и времени прогрева на параметры распределения частиц по размерам, где *1* – предварительная термическая обработка; *2* – термообработка 800 °С, 5ч; *3* – термообработка 800 °С, 10ч; *4* – термообработка 800 °С, 5ч

Установлено (Рисунок 1), что после предварительной термообработки распределение частиц по размерам имеет следующие параметры: d10 ≈ 2 мкм, d50 ≈ 12 мкм, d90 ≈ 27 мкм. Последующий прогрев при температурах 800 и 900 °С приводит к укрупнению частиц, причем для всех рассматриваемых условий прогрева при повышенных температурах параметры распределения примерно одинаковые: d10 ≈ 5 мкм, d50 ≈ 20 мкм, d90 ≈ 38 мкм. Определено влияние концентрации металлов и pH распыляемого раствора на размер получаемых частиц. Повышение концентрации металлов распыляемого раствора в рассматриваемом диапазоне (0,43–1,11 М) практически не влияет на параметр распределения частиц по размерам d10 катодного материала (Рисунок 2а). Однако приводит к увеличению параметров d50 и d90, что, по-видимому, связано с увеличением вязкости распыляемого раствора.



а) б)

Рисунок 2 – Влияние суммарной концентрации металлов (СКМ) в растворе (*а*) и его pH (*б*, СКМ=0,85) на параметры распределения частиц по размерам катодного материала $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ (температура прогрева – 900 °С, время 8ч)

Раствор нитратов металлов в лимонной кислоте имел кислотность pH = 1 – 2 и светло-коричневый цвет. Повышение pH раствора проводили добавлением нашатырного спирта (NH_4OH). По достижении pH = 4 – 5 раствор менял окраску на светло-фиолетовую и дальнейшее повышение pH сопровождалось увеличением ее интенсивности. При pH = 9 начиналось медленное выпадение светло-коричневого осадка. Согласно проведенным измерениям, с увеличением pH распыляемого раствора значения параметров распределения (d10, d50, d90) снижаются (Рисунок 2б).

Микроструктура синтезированных катодных материалов

Синтезированный из нитратов и ацетатов солей металлов образец $Li_{1,25}Ni_{0,12}Co_{0,12}Mn_{0,51}O_2$ представляют собой агломераты (вторичные частицы) неправильной формы (Рисунок 3а). Вторичные частицы катодного материала, полученные из нитратов, значительно меньших размеров. Вторичные частицы материалов, полученные из ацетатов, значительно крупнее (Рисунок 3б). Для проведения последующих электрохимических испытаний требовался их размол. В то же время, вторичные частицы катодных материалов, полученные из нитратов и ацетатов металлов, состояли из (первичных) частиц меньшего размера (100 – 200 нм, Рисунок 3в).

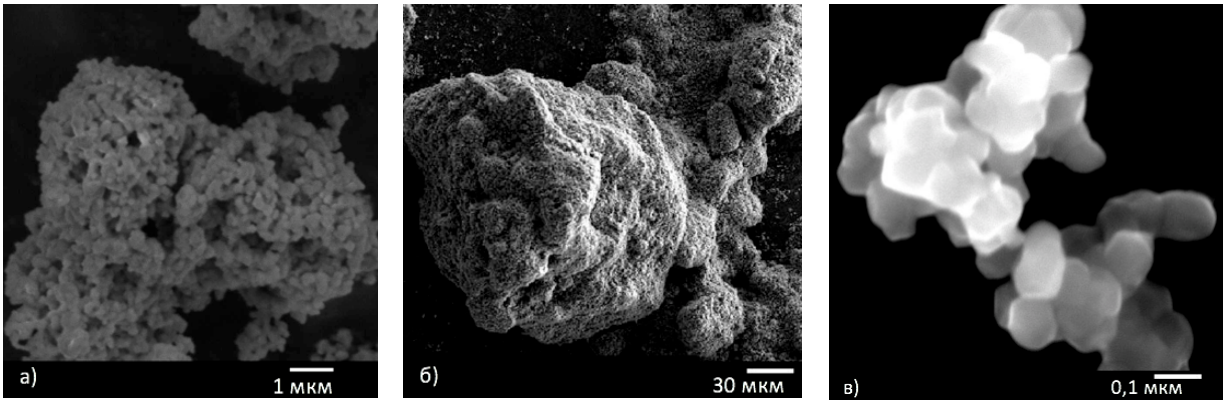


Рисунок 3 – Микроснимки $Li_{1.25}Mn_{0.51}Co_{0.12}Ni_{0.12}O_2$, полученного из нитратов (*а*) и ацетатов (*б, в*) металлов

В соответствии с данными рентгеноспектрального микроанализа средние значения атомных соотношений элементов Mn/Co/Ni для образцов, полученных из нитратов и ацетатов металлов, составляют 0.14/0.13/0.60 и 0.13/0.14/0.57 соответственно. Полученные атомные соотношения близки к заданному соотношению концентраций в распыляемом растворе и стехиометрическим коэффициентам в формуле.

Фазовый состав полученных катодных материалов

На рентгенограммах (Рисунок 4) продуктов, полученных после предварительного прогрева (ПТО), присутствуют рефлексы, свидетельствующие о частичной кристаллизации исследуемых образцов. После отжига в муфельной печи при

температурах 800 – 900 °C в течение 5 – 8 ч их интенсивность увеличивается. Большинство рефлексов на рентгенограммах соответствуют структуре α-$NaFeO_2$. Пики, проявляющиеся в области 20 – 23°, свидетельствуют о присутствии в составе образца моноклинной фазы Li_2MnO_3 с пространственной группой C2/m. Соотношение интенсивностей максимумов I_{003}/I_{104} варьировалось от 0,42 до 1,23. Значения соотношений интенсивностей I_{003}/I_{104} для слоистых катодных материалов свидетельствуют о присутствии катионов никеля Ni^{2+} в подрешетке ионов лития. На основании ширины на полувысоте максимума при 44,5° с помощью формулы Селякова-Шеррера оценен размер кристаллитов. Для образца, полученного после предварительной термообработки, расчетное значение составило ≈13 нм. Прогрев в муфеле при повышенных температурах (800 – 900 °C) приводит к укрупнению кристаллитов до 112 нм.

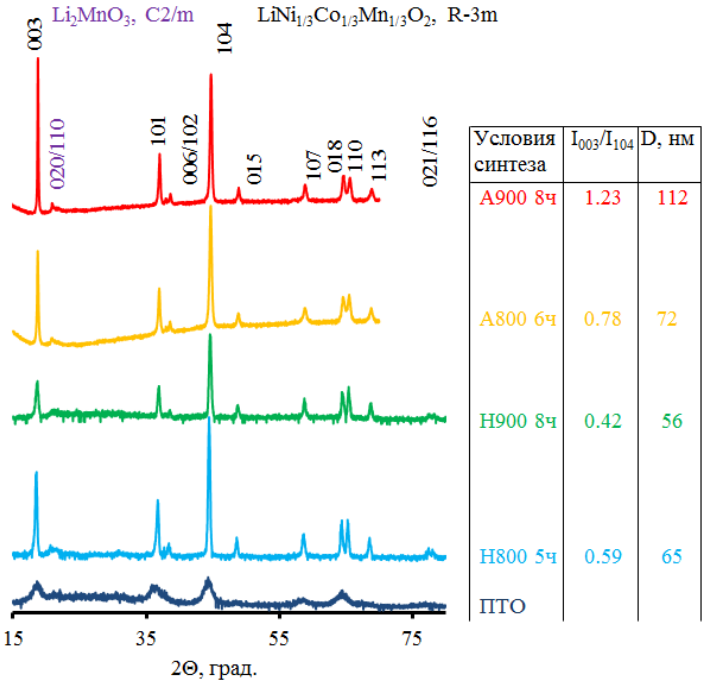


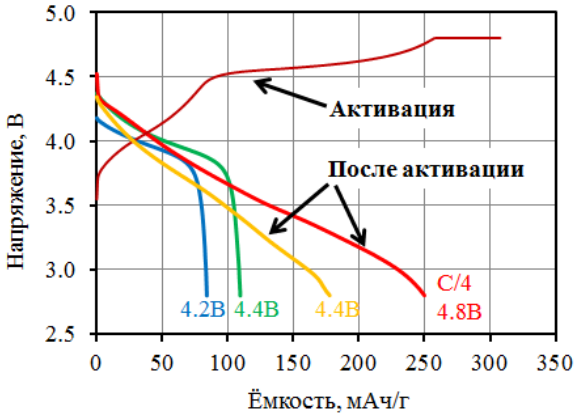
Рисунок 4 – Рентгенограммы, соотношение интенсивностей рефлексов (I_{003}/I_{104}) и размер кристаллитов, синтезированных катодных материалов

Емкость катодных материалов

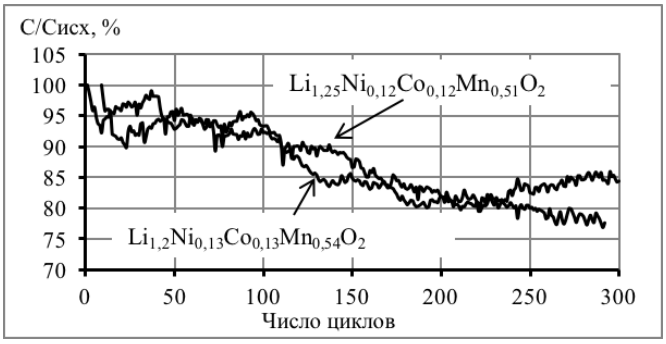
Особенностью материалов из класса литированных смешанных оксидов переходных металлов никеля-кобальта-марганца, обогащенных литием, является необходимость проведения активации (проведение нескольких циклов заряда/разряда до потенциалов 4,6 – 4,8 В). Без активации значение разрядной емкости у синтезированных образцов составило ≈ 100 мАч/г (Рисунок 5(а)). После проведения активации емкость значительно увеличивается и при низких токах разряда достигает 265 мАч/г (Таблица 1). Для исключения влияния разложения электролита на ресурс, циклический заряд и разряд проводили в интервале напряжений 2,8 – 4,4 В. Согласно полученным данным, емкость образцов снижается на 20 % после проведения 200 – 240 циклов (Рисунок 5(б)).

Таблица 1. Емкость синтезированных катодных материалов при различной скорости разряда

Обозначение	Формула	Емкость, мАч/г		
		4.4 – 2.8В	4.8 – 2.8В	4.8 – 2.8В
Н900 8ч	$Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$	175 (C/3)	250 (C/4)	–
	$Li_{1.25}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.51}O_2$	160 (C/3)	225 (C/4)	265 (C/20)
А900 8ч		105 (C/2)	170 (C/4)	–



(а)



б)

Рисунок 5 – *а*) Разрядные кривые материала состава $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ до и после проведения активации *б*) Изменение относительной емкости (C/Cисх) в зависимости от числа циклов заряд/разряд в диапазоне напряжений 2.8 – 4.4 В

<u>Четвертая глава</u> посвящена исследованию модифицирования катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов, обогащенных литием с использованием технологии молекулярного наслаивания. В данной главе разработаны и апробированы технологические основы пассивации электродных материалов на основе соединения $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$, а также используемого в настоящее время в промышленности литированного оксида кобальта с использованием оксида алюминия. На первом этапе изготовлены образцы электродов на основе кобальтата лития – $LiCoO_2$. Для сохранения электрического контакта между составляющими электрода покрытия наносили непосредственно на полученные пористые электроды ЛИА. Активная масса катода, которую впоследствии наносили на

алюминиевую фольгу для формирования исследуемых электродов, состояла из 90 масс.% $LiCoO_2$, 5 масс.% сажи и 5 масс.% поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне.

Для нанесения тонких пленок оксида алюминия различной толщины в качестве исходных веществ применяли триметилалюминий и деионизированную воду на установке по молекулярному наслаиванию Picosun R-150. Определена температура, которая обеспечивает протекание эффективного процесса молекулярного наслаивания. Она составляет 150 ºС. Также проведена оценка постоянной роста, которая составляет ≈ 1 Å/цикл. Число последовательных подач реагентов в реакционную камеру варьировалось от 10 до 30, время напуска исходных веществ – 0,1 с, время продувки между пульсами – 1 с. Синтез проводили при пониженном давлении ≈1000 Па. Для продувки реактора использовали азот. Чистота реагентов и газов для МН составляла ≥99,99 %. Полученные электроды с покрытиями и без него использовали при изготовлении макетов дисковых аккумуляторов в корпусах литиевых элементов CR2032. Отрицательный электрод – углеродный материал, электролит – раствор $LiPF_6$ в смеси органических карбонатов. Исследования проводили при комнатной температуре на автоматическом зарядно-разрядном стенде. Конечное зарядное напряжение составляло 4,3 В при плотности тока заряда 0,5 С, а конечное разрядное – 2,8 В при плотности тока разряда 1 С (первые 7 циклов конечное зарядное напряжение составляло 4,2 В при токе заряда и разряда 0,25 С).

Исходный порошок используемого в промышленности кобальтата лития соответствует ромбоэдрической кристаллической структуре, где $a = b = 2{,}8166$ Å, $c = 14{,}045$ Å, по данным картотеки ICDD № 00-016-0427 (рисунок 6). При съемке использовали CuKα излучение с длиной волны 1,5406 Å.

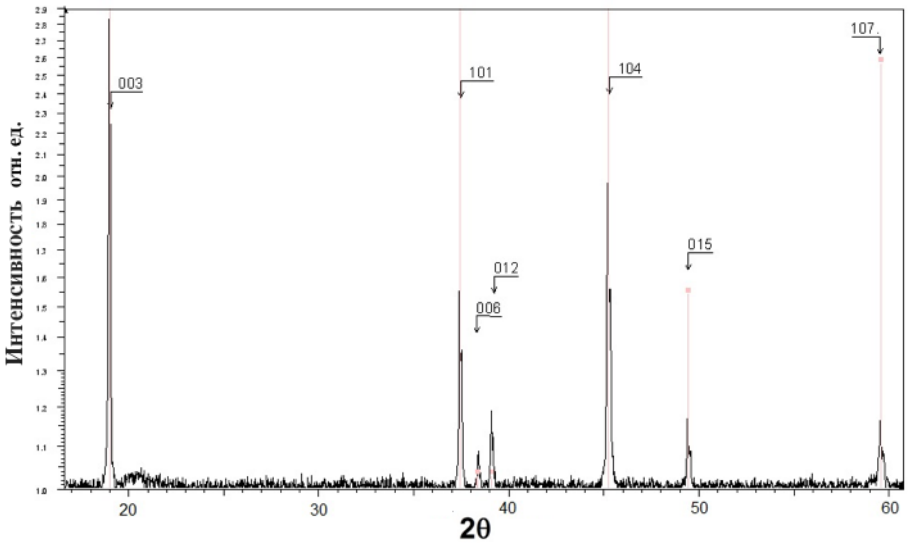


Рисунок 6 – Дифрактограмма порошка кобальтата лития

Этот катодный материал использовали для изготовления электродов литий-ионных аккумуляторов. На часть полученных электродов наносили пассивационные покрытия оксида алюминия методом молекулярного насливания различной толщины.

Микрофотографии поверхности электрода с метками энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и без приведены на рисунке 7. Результаты спектроскопии сведены в таблицу 2.

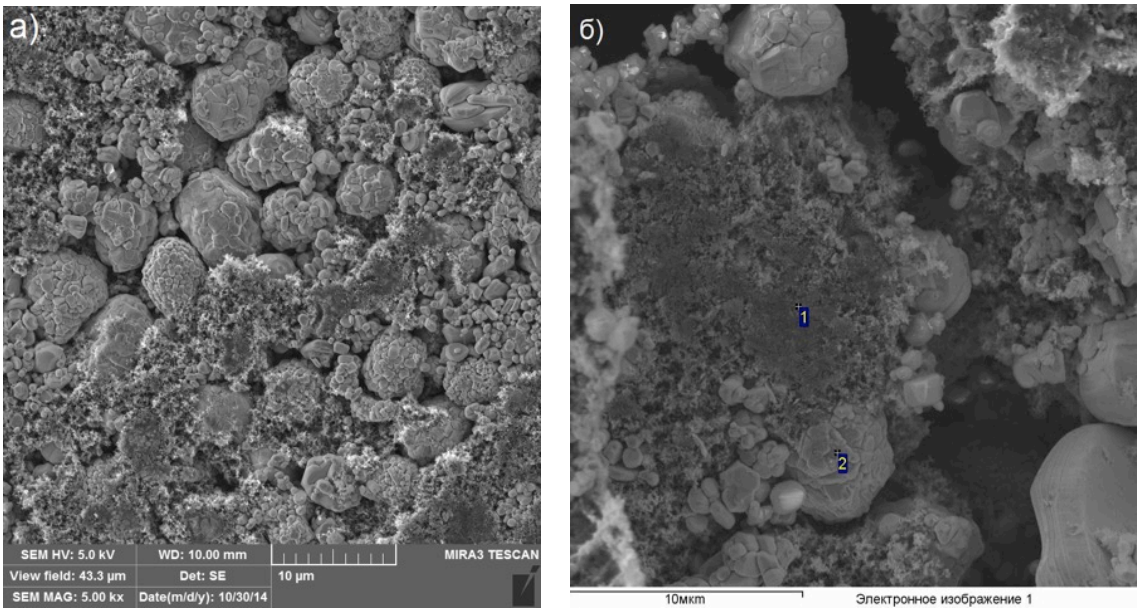


Рисунок 7 – Микрофотографии поверхности электрода (*а*) и места ЭДС анализа (*б*)

Таблица 2. Результаты ЭДС поверхности электродов с пассивационными покрытиями оксида алюминия. Все результаты приведены в массовых процентах

Спектр	C	O	F	Al	Co	Итог
1	92,90	0,89	5,24	0,13	0,83	100,00
2	28,02	17,03	0,91	0,08	53,97	100,00

Результаты ЭДС анализа подтвердили присутствие Al на поверхности электрода, что свидетельствует о наличии пассивационного покрытия оксида алюминия. Необходимо отметить, что алюминий присутствует как на поверхности частиц кобальтата лития, так и на углеродном материале.

Толщина покрытия определена на основании результатов нанесения тонких пленок оксида алюминия на кремниевые подложки. После 10, 20, 30 циклов молекулярного наслаивания составила ≈ 1, 2, 3 нм соответственно.

При проведении электрохимических испытаний удельная емкость электродов на основе $LiCoO_2$ составила 148 мА·ч/г, покрытие Al_2O_3 не оказало влияние на удельную емкость материала. Кулоновская эффективность на протяжении > 400 циклов заряд-разряд составляла 99,2-99,6%. Негативного влияния пассивационного покрытия на внутреннее сопротивление аккумулятора не наблюдалось, отличия в зарядных и разрядных кривых минимальны.

Для исследования влияния пассивационного покрытия на циклический ресурс аккумуляторов проведено длительное циклирование, более 1000 циклов (рисунок 8).

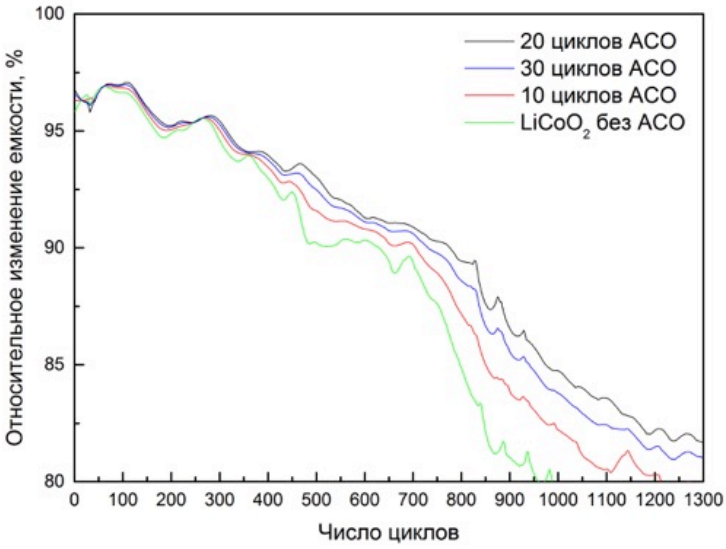


Рисунок 8 – Циклический ресурс электродов на основе кобальтата лития с покрытием оксида алюминия и без

Как видно из рисунка 8, максимальную циклическую стабильность показал образец с 20 циклами АСО, при нанесении оксида алюминия в течение 30 циклов циклическая стабильность уменьшилась на 1 – 2 % относительно образца с 20 циклами АСО, по-видимому, из-за возросшего внутреннего сопротивления электродов. Наименьшее число циклов заряд-разряд показал образец электрода без пассивационного слоя, относительное изменение емкости – 80 % достигнуто при ≈1000 циклах заряд-разряд.

Таким образом, тонкопленочное пассивационное покрытие Al_2O_3, нанесенное непосредственно на электрод методом молекулярного наслаивания, оказывает положительное влияние на циклический ресурс катода, не увеличивая его внутреннее сопротивление.

В пятой главе описан способ получения тонкопленочных отрицательных электродов на основе оксида олова методом молекулярного наслаивания для литий-ионных аккумуляторов.

Синтез тонких пленок оксида олова

Образцы электродов получены на установке Picosun R-150 с использованием тетраэлилолова (ТЭО – $Sn(C_2H_5)_4$, CAS № 597-64-8 чистота 99,995 %) и индуктивно-связанной удаленной кислородной плазмы в качестве источников олова и кислорода, соответственно. Мощность плазмы 2500 Вт, частота 2,2 МГц. Отработка режимов нанесения пленок проводилась с использованием пластин из монокристаллического кремния. Температурная зависимость скорости роста для пары ТЭО/O_2 плазма приведена на рисунке 9. Данная зависимость характеризуется небольшим ростом в области 150 – 200 ^{0}C, что вероятно вызвано термической активацией процесса хемосорбции ТЭО. В температурном интервале 200 – 250 ^{0}C характерно медленное снижение скорости роста.

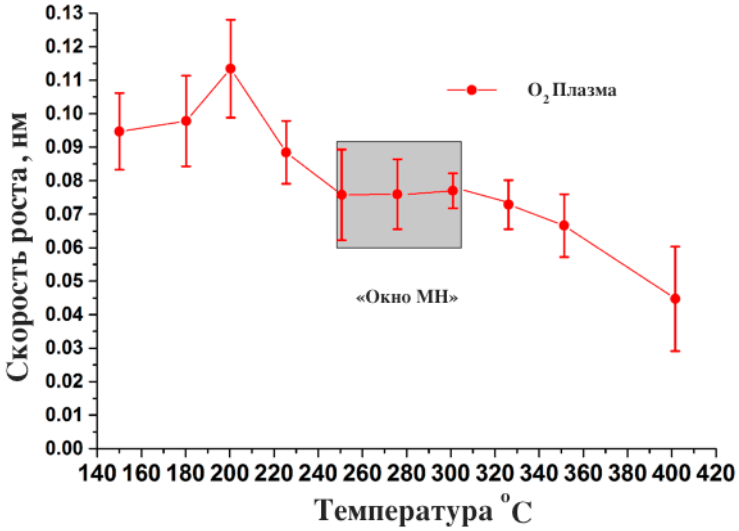


Рисунок 9 – Температурная зависимость скорости роста за цикл МН для кислородной плазмы и ТЭО. Погрешности отражают градиент толщины пленки по поверхности подложки

Такое снижение скорости роста характерно для ALD процессов с использованием плазмы и обычно связывается либо с увеличением плотности пленки при увеличении температуры, либо с уменьшением концентрации реакционно способных поверхностных гидроксильных групп. В данном случае, исходя из данных эллипсометрии, наблюдается именно увеличение плотности. Так обработка экспериментальных спектров эллипсометрии для образцов, полученных при температурах до 250 ^{0}C, затруднена, если использовать стандартную двуслойную оптическую модель, включающую кремниевую подложку, подслой естественного окисла кремния и сплошной либо шероховатый слой диоксида олова. Удовлетворительный обсчет экспериментальных данных возможен только для трехслойной модели, включающей подслой окисла кремния, сплошной и шероховатый слои оксида олова (Рисунок 10). Причем чем меньше температура синтеза, тем трехслойная модель более релевантна и больше величина толщины пористого слоя.

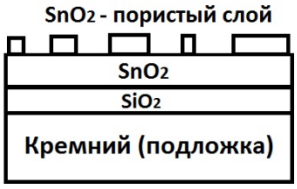


Рисунок 10 – Оптическая модель образца, использовавшаяся для обсчета данных эллипсометрии

Окном синтеза для пары ТЭО/O_2 плазма можно считать интервал температур 250 – 300 ^{0}C, так в нем скорость роста за цикл практически не изменяется, не превышает толщину монослоя и составляет 0.073 – 0.074 нм. Однако следует отметить, что

температура 300 ^{0}C наиболее оптимальна, так как при ней наблюдается наименьшая неравномерность толщины пленки.

Для проведения электрохимических исследований пленки наносились на пластины из нержавеющей стали 316SS диаметром 15 мм. Пластины помещали в реактор, создавали вакуум путем откачки до 8 гПа. Для обеспечения необходимого давления паров реагента (около 10 гПа) емкость с ТЭО нагревалась до 65 °С. Время напуска $Sn(C_2H_5)_4$ – 0,1 с, время продувки высокочистым азотом – 6 с, время плазменной обработки – 14 с. Толщина для измерения электрохимических свойств пленок составила не менее 75 – 80 нм, что соответствует 1000 циклам МН.

Морфология тонких пленок оксида олова

Результаты измерений методом спектральной эллипсометрии показали, что толщина покрытия, полученного при 250 °С, почти в два раза больше, чем для образца при 300 °С. При этом разница обусловлена, в первую очередь, толщиной шероховатого слоя. Исходя из данных эллипсометрии, можно предположить, что образец 300 °С содержит сплошную и относительно гладкую пленку, в то время как 250 °С характеризуется значительной шероховатостью.

Предположение о различии морфологии покрытий подтвердилось после исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии. Из микрофотографий СЭМ (рисунок 11) видно, что образец, полученный при 250 °С, характеризуется сложной структурой и развитым рельефом. Согласно снимкам на плоскости и в разрезе, покрытия состоят из отдельных структур. Согласно снимкам в разрезе, покрытие, полученное при 300 °С, более плотное, сплошное и однородное. Однако на снимках с плоскости хорошо заметны структуры диаметром 10 – 20 нм полностью заполняющие поверхность образца. Оценочные толщины покрытий, согласно снимкам СЭМ в разрезе составляют 70 – 80 и 30 – 35 нм, а скорости роста покрытий – 0,17 нм и 0,070 нм за один цикл МН для образцов, полученных при 250 и 300 °С соответственно.

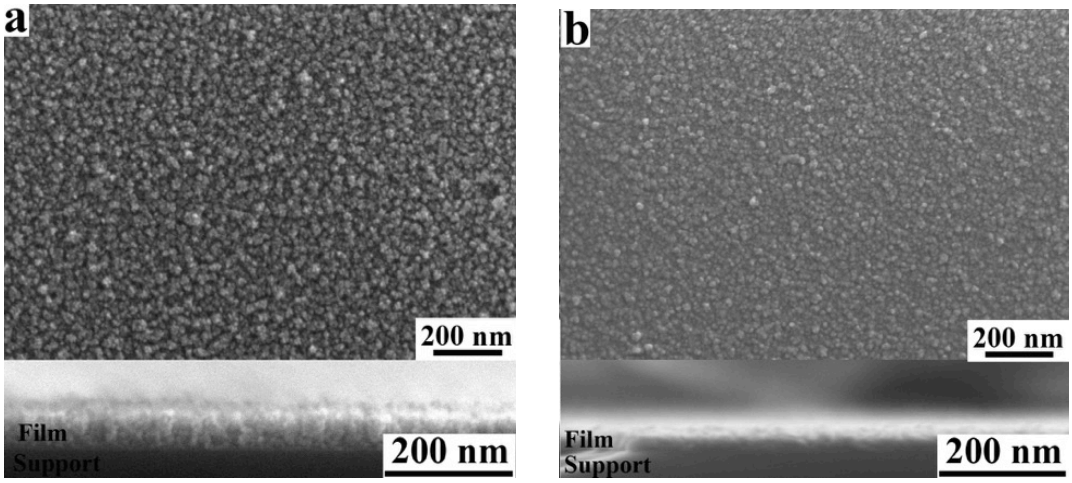


Рисунок 11 – Микрофотографии СЭМ (на плоскости и в разрезе) образцов тонких пленок диоксида олова на кремнии, полученных при а) 250 и б) 300 °С с использованием кислородной плазмы и ТЭО

Снимки на плоскости и в разрезе также получены для пленок, нанесенных на стальные подложки (рисунок 12). Снимки в разрезе сделаны после создания поперечных срезов сфокусированным пучком ионов галлия. Снимки на плоскости демонстрируют, что различие в морфологии образцов не такое явное, как для покрытий, полученных на поверхности кремния. Однако следует отметить, что образец, полученный при 250 °C, обладает более выраженным рельефом. Полученные снимки в разрезе не позволяют судить о морфологии покрытий, так как она была нарушена при создании поперечного среза, но снимки в разрезе позволяют оценить толщину и скорость роста покрытия. Для образца, полученного при 250 °C, толщина пленки составила ~83 нм (скорость роста за цикл = 0,083 нм), в то время как для образца 300 °C – 78 нм (скорость роста за цикл = 0,078 нм). Следует также отметить, что пленки на стальной подложке состоят из частиц, размер которых значительно больше, чем для пленок на кремнии. Таким образом, тип подложки оказывает значительное влияние как на морфологию, так и на скорость роста пленок диоксида олова.

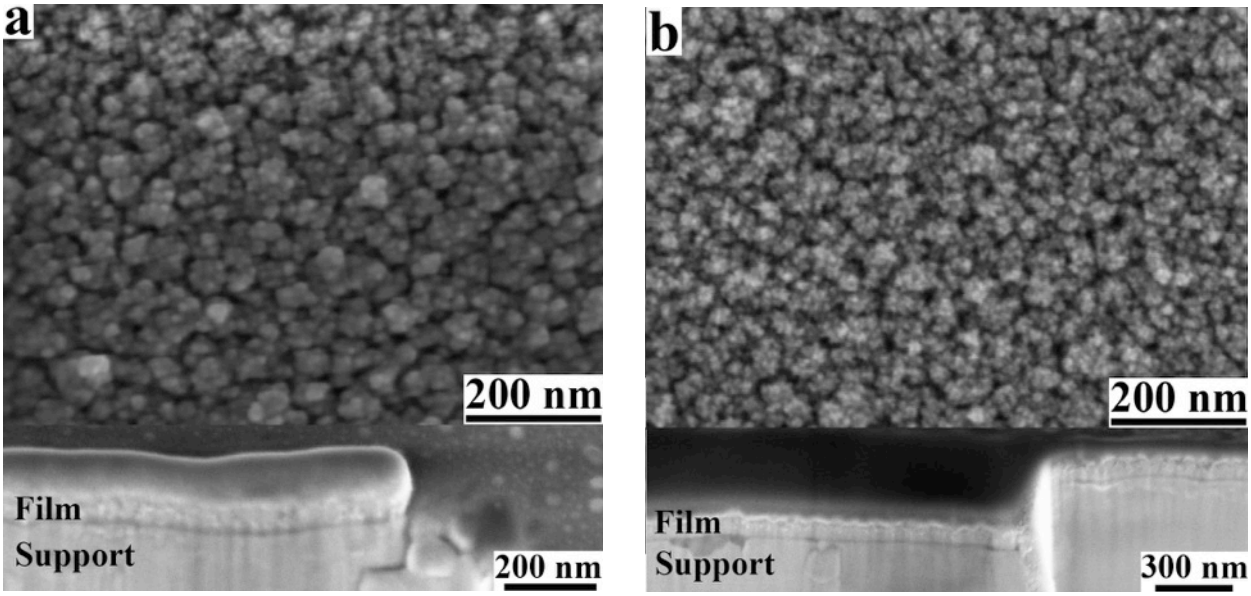


Рисунок 12 – Микрофотографии СЭМ образцов тонких пленок диоксида олова на стали 316SS, полученных при а) 250 °C и б) 300 °C с использованием кислородной плазмы и ТЭО. Снимки на плоскости и в разрезе получены при наклоне образца относительно нормали на 45°

Фазовый и химический состав полученных электродов из оксида олова

Согласно данным рентгенофазового анализа, приведенным на рисунке 13, синтезированные при температурах 250 и 300 °C пленки оксида олова имеют аморфную структуру. Однако следует отметить, что на дифрактограммах для образца, полученного при температуре 300 °C, присутствуют сильно уширенные пики, которые могут свидетельствовать о начале кристаллизации новой фазы. Вероятно, данная фаза представляет собой касситерит (SnO_2), а уширенные пики соответствуют плоскостям отражения 110, 101, 211, 220, и соответствует структуре кассетерита (JCPDS файл № 41-1445).

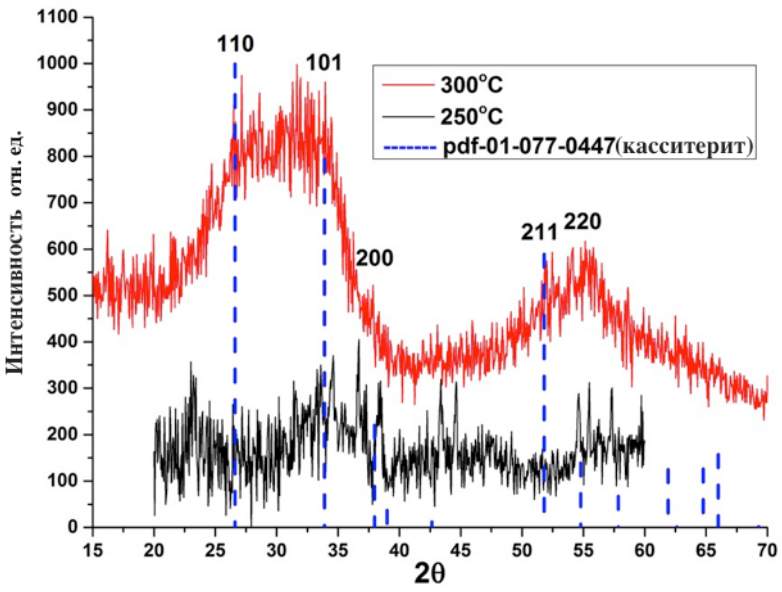
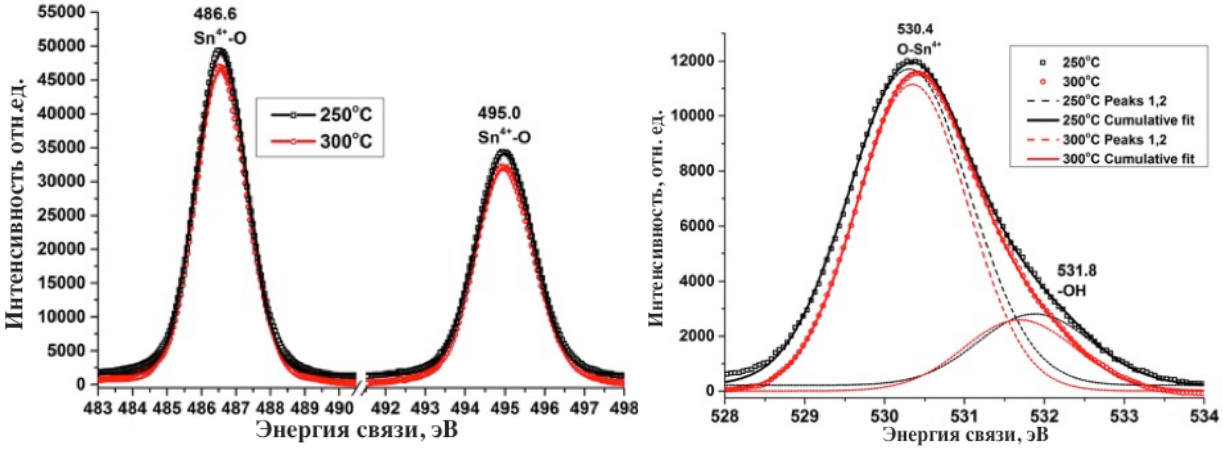


Рисунок 13 – Дифрактограммы тонких пленок оксида олова полученных при температурах 250 и 300 °С

На рисунке 14 приведены экспериментально полученные РФЭС (XPS) спектры уровней Sn3d и O1s, а также «симулированные» данные, полученные путем разложения экспериментальных пиков. Из представленных рисунков видно, что Sn3d уровень содержит только одну компоненту со значением максимумов пиков 486,6 и 495 эВ, характерных для Sn^{4+}. В то время, как пик O1s может быть разложен на 2 компоненты с максимумами около 530,4 и 531,8 эВ, которые соответствуют связи O^{2-} Sn и присутствующим на поверхности образца гидроксильным группам соответственно.



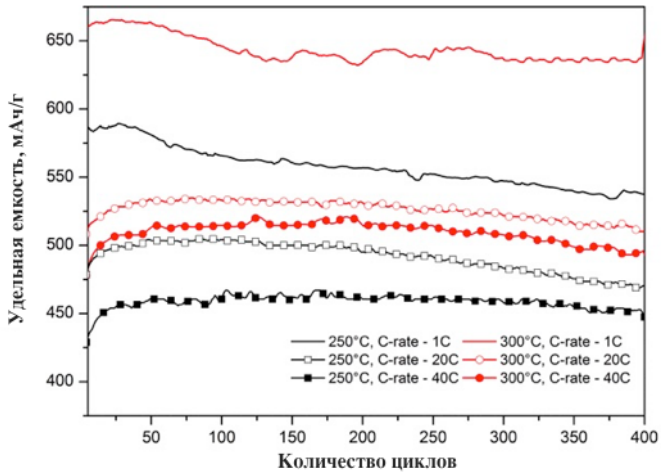
а) б)

Рисунок 14 – Результаты фотоэлектронной спектроскопии пленок оксида олова синтезированных при температурах 250 и 300 °С, где *а*) Спектры для Sn3d уровня *б*) Спектры для O1S уровня

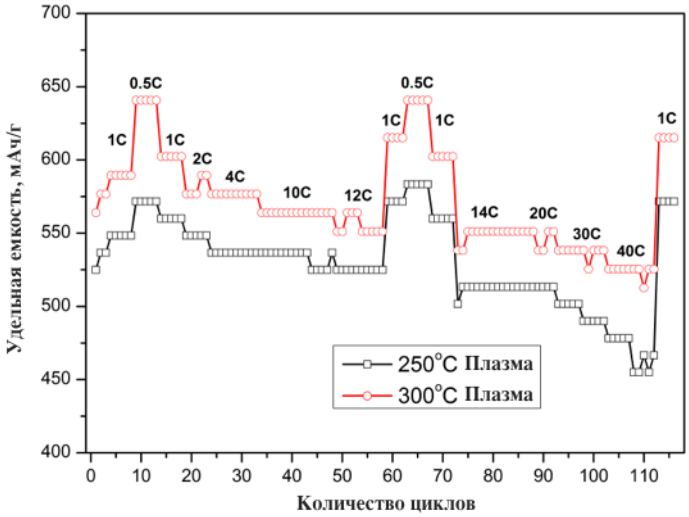
Электрохимические свойства электродов из оксида олова

Электрохимические исследования проводили в дисковых корпусах габарита CR2032 относительно металлического лития с электролитом TC-E918 (Tinci, 1M LiPF6 в EC:DMC = 1:1 об. %) и сепаратором 2325 (Celgard). Сборка проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном. Испытания на разряд при различных плотностях тока и ресурс проводили на зарядно-разрядном стенде CT3008W-5V10mA (Neware) в диапазоне напряжений 0,8 В – 0.05 В и плотностях тока до 40С.

Электрохимические характеристики покрытий оксида олова исследованы на образцах пленок толщиной ≈80 нм, полученных на поверхности пластин из нержавеющей стали 316SS. По причине высокой комфорности пленок электрохимические испытания проводили при высоких скоростях разряда. Испытания проведены при скоростях разряда до 40С. Циклическая стабильность полученных образцов тонких пленок оксида олова исследована на протяжении > 400 циклов заряд/разряд, результаты приведены на рисунке 15.



а)



б)

Рисунок 15 – Циклическая стабильность оксида олова (IV) полученного при 250 и 300 °С в зависимости от плотности тока (*а*) при постоянной нагрузке (*б*) при переменной нагрузке

Из рисунка видно, что максимальное значение удельной емкости при разряде составляет > 650 мАч/г при скорости разряда 1С, при скорости разряда 40С удельная емкость составляет 450 мАч/г. Из полученных данных следует, что кулоновская эффективность на протяжении всех испытаний составила 99,0-99,7 %, за исключением первого цикла, когда эффективность составляет 30-35 %. Падение емкости после 400 циклов заряд/разряд составляет 5-7 %.Удельная емкость электродов оксида олова, независимо от скорости заряда/разряда, для образцов, полученных при разных температурах, отличается не более чем на 20 %.

Емкость пленок оксида олова, синтезированных при 300 °С, значительно выше, возможно, потому что пленки, полученные при температуре 300 °С, более плотные, чем при 250 °С, гомогенные, и имеют области с упорядоченной структурой.

Оба образца стабильны при увеличении плотности тока, но образец, синтезированный при 300 °С, при увеличении плотности тока от 20 до 40С теряет меньше удельной емкости, чем образец, полученный при 250 °С: 5-7 % и 12-16 % соответственно. Следовательно, тонкие пленки более чувствительны к увеличению плотности тока. Вероятно, пленки, полученные при 250 °С, более пористые и менее плотные.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология и исследованы закономерности синтеза обогащенных литием слоистых катодных материалов на основе соединений $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ и $Li_{1.25}Ni_{0.12}Co_{0.12}Mn_{0.51}O_2$ с использованием спрейной сушки. Выявлено, что параметры синтеза (pH раствора, концентрация солей металлов, расход раствора при распылении, температура отжига) оказывают значительное влияние на физические и технологические свойства получаемых порошков, а также на электрохимические свойства катода.
2. Разработана технология и исследованы закономерности синтеза пассивационных покрытий оксида алюминия с использованием триметилалюминия и деионизованной воды при температуре 150 °С и давлении порядка 1000 Па методом молекулярного наслаивания на пористых электродах на основе кобальтата лития.
3. На основе разработанной технологии показано, что использование метода молекулярного наслаивания для нанесения тонких пленок оксида алюминия не оказывает негативного влияния на фазовый состав катодного материала, а циклический ресурс электродов с пассивационными покрытиями из Al_2O_3 повышается на 30 % по сравнению с электродами без покрытий.
4. Разработаны научно-технологические основы синтеза тонких пленок оксида олова (IV) методом молекулярного наслаивания с использованием тетраэтилолова и различных окислителей: индуктивно-связанной кислородной плазмы, перекиси водорода, озона. Показаны температурные диапазоны реализации метода молекулярного наслаивания в зависимости от используемых реагентов, и времени их напуска.

5. Установлен механизм роста пленок, учитывающий использование технологии молекулярного наслаивания, обеспечивает возможность получения тонких пленок оксида олова с различной кристаллической структурой; при этом олово в пленках находится в степени окисления +4.
6. Разработанные технологические основы синтеза тонких пленок с использованием метода молекулярного наслаивания позволяют получить анодный материал на базе оксида олова, для тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов способных работать при скоростях разряда до 40С.

<u>Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:</u>

1. **Wang Q.-S., Popovich A.A., Bao Y.-Y.a, Novikov Pavel A., Zheng L.-Y., Razumov Nikolay G., Yang Z.-L., Silin Aleksey O. Thermal stability study of the PVDF-based porous composite separator for polymer lithium battery // Gongneng Cailiao / Journal of Functional Materials. 2014. V. 45, Is. 13. P. 13098-13101+13107.**
2. **Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О., Разумов Н.Г., Ван Ц. Синтез нанокристаллического катодного материала Li_2FeSiO_4/C для литий-ионных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 9. С. 1268-1273.**
3. **Попович А.А., Максимов М.Ю., Румянцев А.М., Новиков П.А. Повышение циклического ресурса электродов на основе $LiCoO_2$, применяемых в литий-ионных аккумуляторах // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 898-899.**
4. Novikov Pavel, Silin Alexey, Wang Qingsheng, Popovich Anatoliy. Synthesis of $Li_2Fe_{0.5}Mn_{0.5}SiO_4$/C as Cathode Material for Lithium-ion Batteries Using Amorphous Li_2SiO_3 // Advanced Materials Research. 2015. V. 1120-1121. P. 132-136.
5. **Попович А.А., Новиков П.А., Силин А.О., Разумов Н.Г., Максимов М.Ю., Ван Ц. Применение полиметилметакрилата в катодных материалах литий-ионных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 10. С. 1633-1636.**
6. **Попович А.А., Максимов М.Ю., Новиков П.А., Силин А.О., Назаров Д.В., Румянцев А.М. Синтез и циклическая стабильность анодного материала на основе оксида олова (IV) для тонкопленочных источников тока // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 4. С. 679-681.**
7. **Попович А.А., Максимов М.Ю., Назаров Д.В., Новиков П.А., Силин А.О., Шамшурин А.И. Получение оксида олова (IV) при низких температурах для тонкопленочных литиевых источников тока // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 805-808.**
8. **Попович А.А., Максимов М.Ю., Силин А.О., Новиков П.А., Коштял Ю.М., Румянцев А.М. Синтез и свойства катодного материала $Li_{1,17}Ni_{0,12}Co_{0,13}Mn_{0,58}O_2$ для литий-ионных аккумуляторов // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 10. С. 1607-1611.**
9. **Nazarov D.V., Maximov M.Yu., Novikov P.A., Popovich A.A., Silin A.O., Smirnov V.M., Bobrysheva N.P., Osmolovskaya O.M., Osmolovsky M.G.,**

Rumyantsev A.M. Atomic layer deposition of tin oxide using tetraethyltin to produce high-capacity Li-ion batteries // Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. 2017. V. 35. Is. 1. Article number 01B137.

10. **Maximov M., Novikov P., Rymyantsev A., Koshtyal Y., Nazarov D., Silin A., Popovich A. Application of atomic layer deposition in Li-ion batteries // NANOCON 2016 - Conference Proceedings, 8th International Conference on Nanomaterials - Research and Application. – 2016. P. 296-302.**
11. **Nazarov D.V., Maximov M.Y., Novikov P.A., Popovich A.A., Smirnov V.M. Atomic layer deposition of tin oxide nanofilms using tetraethyltin // 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition, BALD 2016 – Proceedings. – 2017. Article number 7886523, P. 9-12.**

По теме диссертации получены 3 патента РФ на изобретение:

1. **Патент РФ 2615697 C1. Способ получения катодного материала на основе системы Li_2FeSiO_4 / Попович А.А., Новиков П.А., Максимов М.Ю, Силин А.О. Опубликовано: 06.04.2017, Бюл. № 10, 6 с.**
2. **Патент РФ 2622905 C1. Способ получения тонкопленочного анода / Попович А.А., Новиков П.А., Максимов М.Ю, Силин А.О. Опубликовано: 21.06.2017, Бюл. № 18, 8 с.**
3. **Патент РФ 2623104 C1. Способ получения тонкопленочного катода / Попович А.А., Новиков П.А., Максимов М.Ю, Силин А.О. Опубликовано: 22.06.2017, Бюл. № 18, 6 с.**