

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 24.09.2024 г. № 72

О присуждении Максиму Юрьевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Управление составом и свойствами никельсодержащих оксидных систем для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов с использованием метода молекулярного наслаивания» по специальности 1.4.15. Химия твердого тела принята к защите 16 апреля 2024 г. (протокол заседания № 70) диссертационным советом 24.2.383.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 935/нк от 17 августа 2015 г.

Соискатель Максим Юрьевич, 1985 года рождения.

В 2008 г. соискатель окончил Санкт-Петербургский государственный политехнический университет по специальности «химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники». Диссертацию «Разработка технологии получения наноразмерных порошков халькогенидов вольфрама методом осаждения из газовой фазы и исследование областей их применения» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы защитил в 2013 г. в совете, созданном при Санкт-Петербургском государственном политехническом университете. Начиная с 2009 года и по настоящее время, Максим М.Ю. работает в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого: с 2009 г. по 2014 г. инженер на кафедре технологии и исследования материалов; с 2014 г. по 2018 г. ведущий научный сотрудник российско-китайской научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы»; с 2022 г. и по

настоящее время ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Покрытия, материалы и технологии для литиевых источников тока»; с 2017 г. по 2021 г. доцент кафедры «Автоматы»; с 2021 г. по настоящее время доцент научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Диссертация выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Научный консультант – доктор технических наук, профессор Попович Анатолий Анатольевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Официальные оппоненты:

Бобыль Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств полупроводников;

Гудовских Александр Сергеевич, доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук», ведущий научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии;

Маркеев Андрей Михайлович, доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», ведущий научный сотрудник центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», предоставила положительный отзыв, подписанный и.о. заведующего кафедрой микро- и наноэлектроники, доктором физико-математических наук, доцентом Комковым Олегом Сергеевичем, утвержденный проректором по научной и инновационной деятельности, доктором технических наук, доцентом Семеновым Александром Анатольевичем, с указанием того, что рассматриваемая диссертация

может быть оценена только положительно. По мнению ведущей организации, диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее автор, Максимов Максим Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела. Работа М.Ю. Максимова обладает значимой практической ценностью поскольку существенная часть полученных результатов представляет интерес для производственных компаний, научных организаций и лабораторий: АО «НИИМЭ», АО «РЕНЭРА», АО «ГК ИнЭнерджи», ООО «Институт Гипронибель», ГК «Росатом», Московский физико-технический институт, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Институт химии твердого тела УрО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Соискатель имеет 77 статей – (*Web of Science/ Scopus*). При работе над диссертацией получено 8 патентов и опубликована 41 статья в рецензируемых журналах: 9 статей из перечня ВАК, 38 статей, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science, Scopus*), в числе которых 12 статей из первого квартиля по данным Scimago Journal & Country Rank на 2023 год. Авторский вклад соискателя заключается в планировании экспериментов по получению и исследованию тонкопленочных покрытий оксида никеля, твердого раствора оксидов никеля и кобальта, смешанных оксидов никеля и алюминия, никелата лития и никелата лития, допированного кобальтом, а также твердого электролита на базе аморфного танталата лития; в выборе и разработке специальных методик исследования и анализе результатов; установлении и обосновании научно-технологических подходов к управлению составом и свойствами тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания, для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов; подготовке научных публикаций.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Koshtyal, Y. Applications and Advantages of Atomic Layer Deposition for Lithium- Ion Batteries Cathodes: Review/ Koshtyal Y., Olkhovskii D., Rumyantsev A., Maximov M.// Batteries – 2022. – V. 8, No 10 – ID.184. – 41 p.

2. Koshtyal, Y. Atomic layer deposition of NiO to produce active material for thin-film lithium-ion batteries/ Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Rymyantsev A., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M.// *Coatings* – 2019. – V. 9, No 5 – ID.301. – 16 p.

3. Koshtyal, Y. Atomic layer deposition of Ni-Co-O thin-film electrodes for solid-state libs and the influence of chemical composition on overcapacity/ Koshtyal Y., Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M.// *Nanomaterials* – 2021. – V. 11, No 4 – ID.907. – 18 p.

4. Mitrofanov, I. Electrochemical activity and SEI formation inhibition of Al in Ni-Al- O ALD thin films/ Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Kim A., Kumar R., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M.// *Ionics* – 2022. – V. 28. – P.1-13.

5. Nazarov, D. The use of the TMA as stabilizing reagent for the Li-O system obtained by atomic layer deposition/ Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Lyutakov O., Maximov M.// *Key Engineering Materials* – 2019. – V. 822 – P.787–794.

6. Maximov, M. Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries/ Maximov M., Nazarov D., Rymyantsev A., Koshtyal Y., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Medvedev O., Popovich A.// *Energies* – 2020. – V. 13, No 9 – ID.2345. – 24 p.

7. Vishniakov, P. Microscopic study of Ni-rich cathode formation from ALD multilayered thin films/ Vishniakov P., Medvedev O., Kim A., Maximov M.// *Materials Letters* – 2022. – V. 307. – ID.130990. – 4 p.

8. Fedorov, P. Plasma enhanced atomic layer deposition of tantalum (V) oxide/ Fedorov P., Nazarov D., Medvedev O., Koshtyal Y., Rymyantsev A., Tolmachev V., Popovich A., Maximov M.// *Coatings* – 2021. – V. 11, No 10 – ID.1206. – 15 p.

9. Vishniakov, P. Improvement of thin-film Ni-rich ALD cathode for microbatteries/ Vishniakov P., Nazarov D., Koshtyal Y., Rymyantsev A., Shengjie P., Nemov S., Popovich A., Maximov M.// *Applied Surface Science* – 2023. – V. 609 – ID.155265. – 9 p.

На диссертацию и автореферат прислали отзывы:

1 Буряк Алексей Константинович, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва;

2 Кузнецов Павел Алексеевич, доктор технических наук, начальник научно-исследовательского отделения «Конструкционные и функциональные наноматериалы и нанотехнологии», НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург;

3 Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала;

4 Басова Тамара Валерьевна, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск;

5 Абакумов Артем Михайлович, кандидат химических наук, профессор, директор центра энергетических технологий Сколковского института науки и технологий, г. Москва;

6 Косова Нина Васильевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы материалов для металл-ионных аккумуляторов института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск;

7 Чудинов Евгений Алексеевич, доктор технических наук, начальник управления разработки химических источников тока, ООО «РЭНЕРА», г. Москва;

8 Насибулин Альберт Галийевич, доктор технических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией наноматериалов, Сколковский институт науки и технологий, г. Москва;

9 Смирнова Нина Владимировна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химические технологии» Южно-Российского государственного политехнического университета им. М.И. Платова, г. Новочеркасск;

10 Мурин Игорь Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор с возложением обязанностей заведующего кафедрой химии твердого тела и Гулина Лариса Борисовна, доктор химических наук, доцент кафедры химии твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, с использованием метода МН осуществлен синтез многокомпонентных оксидных систем металлов, проведен научный анализ полученных результатов, показана возможность использования полученных материалов в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах, а автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. В автореферате на рисунке 10, представлен состав многослойной структуры, который был получен с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследовали ли химический состав структур другими методами, например, методом масс-спектрометрического анализа? Если да, то как соотносятся результаты?

2. Чем обусловлен выбор никелоцена и кобальтоцена в качестве прекурсоров для МН оксидов никеля и кобальта?

3. При получении катодных материалов на основе никелата лития автором выяснено, что с использованием выбранных прекурсоров и подхода суперциклов его не удается получить. С чем это может быть связано?

4. Проведены ли исследования влияния степеней окисления металлов в пленках на процессы, происходящие в процессе зарядки-разрядки? Были ли проведены РФЭС исследования и если да, то каковы их результаты?

5. Почему именно оксид тантала был выбран для получения пассивирующего смешанного оксида Li-Ta-O?

6. На стр. 9 имеется опечатка «...с последующим окислением органических лиганд...»

7. Из описания рисунков 2, 5, 14 и 21 не понятно, какой электролит использовался. Следовало бы привести эти данные в подписях к рисункам.

8. На стр. 12 «С увеличением содержания Ni в пленках параметр элементарной ячейки а уменьшается с 4,245 до 4,161 Å, что отражается в плавном смещении положений пиков (111), (200) и (220), таблица 3. Параметры элементарных ячеек NiO и CoO хорошо согласуются с данными для компактных материалов 4,24 Å и 4,16 Å соответственно». Чтобы было соответственно, в последнем предложении цифры следует поменять местами.

9. На стр. 27 отмечается «Сравнительный анализ спектров O1s и Li1s указывает, что литий в поверхностных слоях находится в виде фторида и частично в составе LiOH и/или Li₂O₂», однако не говорится о том, откуда взялся фтор в пленках.

10. В автореферате присутствует 7 таблиц, которые демонстрируют параметры роста пленок, а также результаты анализа их состава, структуры и электрохимических свойств. При этом для экспериментальных значений в этих таблицах не приведены погрешности измерений или стандартные отклонения.

11. Во втором абзаце страницы 23 автореферата сказано, что «анализ спектров СХПЭЭ позволяет подтвердить присутствие Li в сферических кристаллитах путём сдвига низкоэнергетического фронта на энергиях 57-62 эВ ...». В этой же области находятся M-края Ni и Co, которые также присутствуют в образце. Насколько достоверно смещение по энергии доказывает присутствие Li? Вышеупомянутый

сдвиг по энергии может быть следствием дрейфа пика нулевых потерь в процессе накопления сигнала. Контролировалось положение пика нулевых потерь в процессе СХПЭЭ исследований?

12. Образование в исследуемых плёнках после термической обработки фазы Li_2NiO_3 с моноклинной структурой Li_2MnO_3 (пр.гр. $C2/m$) выглядит сомнительно. Исходя из стехиометрии, катионы никеля в структуре Li_2NiO_3 должны иметь степень окисления $4+$, что является нетипичным значением для никеля в подобных соединениях. Частичное окисление Ni^{2+} до Ni^{3+} в т.н. Ni-обогащённых NMC уже требует отжига в течение нескольких часов при $T \sim 750^\circ\text{C}$ в токе чистого O_2 , в то время как в данной работе термообработка проводилась в течение 10 минут на воздухе. Следовательно, данных электронной дифракции недостаточно для доказательства образования Li_2NiO_3 , и степень окисления никеля должна быть подтверждена спектроскопическими методами, например, РФС и/или СХПЭЭ.

13. Во втором абзаце страницы 26 указано, что «фазовый состав LNCO соответствует кристаллической структуре $R3m$ ». Далее говорится, что «... тонкоплёночный катодный материал представляет собой слоистую структуру типа LiNiO_2 ...», однако LiNiO_2 кристаллизуется в тригональной структуре NaFeO_2 (пр.гр. $R-3m$). Является ли данное расхождение опечаткой автора или полученная плёнка LNCO имеет структуру отличную от LiNiO_2 ?

14. На рисунке 19 присутствует часть с обозначением а) (слева), но отсутствуют какие-либо другие части с иными буквенными обозначениями.

15. В автореферате присутствует некоторое количество опечаток, например, «удельная ёмкость в зависимости от состава электродов NAO» в подписи к рисунку и «Образцы LNO-M после ТО ... » во втором абзаце страницы 20.

16. Не изучено циклирование полных ячеек, а в качестве анода использован только литий;

17. Удельная емкость полуячеек выражена в единицах $\text{мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, а не в общепринятых $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$;

18. Почему был выбран твердый электролит системы Li-Ta-O вместо хорошо известных твердых электролитов со структурой граната $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ или насикона $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$?

19. Помимо высокой фундаментальной значимости работы и глубокой технической проработки рассматриваемых методов получения тонких пленок, хотелось бы также увидеть хотя бы базовую оценку представленных в автореферате способов изготовления твердых тонкопленочных электродов и электролитов с точки зрения экономической эффективности и масштабируемости для прикладного применения в производстве ХИТ.

20. Во многих местах, где представлены результаты электрохимических испытаний полученных тонкопленочных электродов, хотелось бы наравне с со специфическими (хотя и, безусловно, релевантными в контексте данной работы и тонкопленочной технологии) единицами измерения вроде $\text{мкА}\cdot\text{ч}\cdot\text{мкм}^{-1}\text{см}^{-2}$ увидеть и удельные энергетические характеристики в виде более привычных $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ и $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$.

21. В работе описывается преимущественно получение и исследование тонкопленочных электродов на стальных (реже — кремниевых) подложках, однако неясным остается возможность применения рассматриваемой технологии для производства электродов на подложках других металлов, например, непосредственно на медных/алюминиевых токоъемниках.

22. В автореферате опущены какие-либо детали по поводу полного состава (противоэлектроды, электролиты и др.) электрохимических систем, в которых проводились исследования электрохимических характеристик рассматриваемых в работе электродных материалов. Было бы не лишним представить эту информацию в автореферате хотя бы кратко и обобщенно.

23. При прочтении автореферата возникает вопрос, почему для исследования анодных материалов выбраны составы оксида никеля с кобальтом и алюминием?

24. Из текста автореферата нет ясности, какова была площадь пленочных образцов для электрохимических измерений, и как определяли массу электродного материала при расчете удельной емкости.

25. В автореферате приводятся (например, на рис. 1) зависимости среднего прироста толщины покрытия за технологический цикл (или суперцикл) от температуры синтеза (СПЦ или СПСЦ). Однако при этом не указано, какое число циклов использовалось при расчетах СПЦ. Изменится ли это значение СПЦ (например, $0,012 \text{ нм}/\text{цикл}$ для оксида никеля на С. 8 и далее по тексту). если принять во внимание иное количество проведенных циклов или изменить порядковые номера принятых к расчету циклов, например, не с 1 до 100, а с 100 до 200? Влияет ли на СПЦ материал подложки? Сколько циклов МН необходимо осуществить, чтобы устранить это влияние? Подобная информация не обнаружена в автореферате.

26. Не всегда понятно, какой смысл в сравнении ожидаемых и экспериментальных СПЦ. Например, в таблице 6 (С. 15). при увеличении количества напусков никелевого прекурсора в суперцикле отношение $\text{СПЦNiO}^*/\text{СПЦNiO}$, сначала увеличивается от 1,2 до 1,4, а потом снижается до расчетного значения 1,0. О чем это свидетельствует? Можно отметить, что отношение $\text{СПЦAl}_2\text{O}_3^*/\text{СПЦAl}_2\text{O}_3$ для того же образца из ряда, представленного в таблице 6, выше, чем для двух других. Что это значит? На наш взгляд, в реферате приведено много данных с участием СПЦ,

которые не нашли достаточного обсуждения, нет пояснения причин их сходимости или расхождения с экспериментальными результатами.

27. На С. 19 утверждается, что «Высокие концентрации кислорода, железа и хрома связаны с диффузией элементов из подложки». Хотелось бы пояснений про диффузию кислорода из стальной подложки.

28. Пленка LNO-M на кремнии (Рис. 10 на С. 18) имеет толщину 80-100 нм. Как этот результат соотносится с тем, что пленка LNO-M-800 на подложке из стали характеризуется агломератами, которые «распространяются на несколько десятков микрон» (С. 19)?

29. Вместо выражений «рисунок/изображение с ПЭМ» (С. 19, 23, Рис. 13) или «Отсутствие полос дифракционного контраста на ПЭМ позволяет сделать вывод ...» (С. 26) лучше было бы употреблять «ПЭМ изображение» или «на ПЭМ изображениях» соответственно, на С. 20 вместо «посте ТО» должно быть «после ТО», вместо «закономерности по получению» следует писать «закономерности получения» (С. 29), есть и другие опечатки в тексте.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научно-технологические подходы к управлению составом и свойствами тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов, полученных с использованием бис(циклопентаденила)никеля, активного кислорода и метода молекулярного наслаивания;

установлено влияние химического состава наноразмерных покрытий на основе оксида никеля, твердого раствора оксидов никеля и кобальта, смешанных оксидов никеля и алюминия на удельную емкость и образование побочного конверсионно-емкостного слоя;

показана возможность получения тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития путем формирования мультислоного покрытия из пленок оксидов переходных металлов и литийкислородного слоя с применением метода молекулярного наслаивания, формирования диффузионного покрытия из металлического хрома между пленкой и подложкой с последующей термической обработкой;

предложено использовать слой твердого электролита Li-Ta-O для увеличения эффективности работы тонкопленочного катодного материала никелата лития, допированного кобальтом;

получен методом молекулярного наслаивания с использованием оксида тантала, буюксида лития и кислородной плазмы твердый электролит – аморфный танталат лития, использование которого повысило кулоновскую эффективность зарядно-разрядных процессов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены закономерности в классической триаде «состав – структура – свойство» для нанопокровов на основе твердого раствора оксидов никеля и кобальта, смешанных оксидов никеля и алюминия, а также никелата лития, допированного кобальтом, которые позволяют выделить ряд составов с наибольшей электрохимической емкостью и наименьшей деградацией при длительных зарядно-разрядных процессах;

выявлено влияние добавок оксида алюминия в оксид никеля путем анализа данных циклической вольтамперометрии и изменения емкостных характеристик на рост побочной удельной емкости и, как следствие, деградацию анодных материалов;

разработан процесс получения на металлических подложках тонкопленочных катодных материалов на основе никелатов лития методом молекулярного наслаивания с использованием никелоцена, буюксида лития, кислородной плазмы и последующей термической обработкой синтезированных композиций;

предложено использование барьерных металлических слоев для предотвращения диффузии примесей из подложки в катодный тонкопленочный материал при проведении термической обработки и обеспечения высокой кулоновской эффективности зарядно-разрядных процессов;

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной результатов использованы подходы к получению твердых растворов на основе оксида никеля и соединений никелата лития с добавками кобальта в тонкопленочном исполнении для литий-ионных аккумуляторов;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработаны экспериментальные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, обладающие высокими удельными емкостными характеристиками, что подтверждается актом использования результатов диссертационной работы, предоставленным Центром химических источников тока ООО «РЭНЕРА»;

определена возможность применения предложенных подходов в микроэлектронной промышленности для создания автономных устройств со

встроенными элементами питания, полученными в одном технологическом процессе с другими компонентами микроэлектроники;

созданы на поверхности металлических подложек методом молекулярного наслаивания и охарактеризованы с применением современных методов исследования экспериментальные образцы нанопленок на основе твердого раствора оксидов никеля и кобальта, смешанных оксидов никеля и алюминия, а также никелата лития, допированного кобальтом, которые могут быть эффективно применены в тонкопленочных электрохимических системах;

представлены рекомендации по применению разработанных составов анодных и катодных материалов для эффективного использования в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов обеспечена путем использования комплекса современных методов анализа состава, структуры и электрохимических свойств изучаемых материалов;

теория основана на достоверных и проверяемых данных, интерпретация которых, в целом, соответствует современным представлениям, изложенным в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта применения метода молекулярного наслаивания в области создания тонкопленочных литиевых источников тока;

использованы современные методики сбора и анализа информации в выбранном направлении исследований, методы анализа и стандартизованные методики, такие как спектральная эллипсометрия (СЭ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская рефлектометрия (РР), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), дифракция электронов (ДЭ), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), импедансная спектроскопия и циклические зарядно-разрядные испытания;

установлена повторяемость результатов при статистической выборке исследуемых образцов и согласованность выводов с опубликованными в научной литературе данными.

Личный вклад соискателя состоит в том, что он предложил и разработал научно-технологические подходы к управлению составом и свойствами

тонкопленочных покрытий на основе твердого раствора оксидов никеля и кобальта, смешанных оксидов никеля и алюминия, никелата лития, допированного кобальтом, а также твердого электролита на базе аморфного танталата лития; провел анализ и обобщение экспериментальных данных; подготовил научные публикации. Полученные 8 патентов защищают основные положения.

В ходе защиты диссертации были заданы следующие вопросы:

1. Основная цель работы и задачи, которые Вы ставили, связана с выбором возможных новых материалов и их использованием. Вот скажите, какими характеристиками должен обладать, любой, и который сейчас используется, и какими свойствами для того чтобы давать лучшие результаты. Если у Вас такие данные или можете что-то сказать?

2. Подложки на которых Вы работали, Вы что-то рассказывали про кремний, потом возникла сталь, потом возник хром. Как они взаимосвязаны?

3. Откройте 13 плакат, пожалуйста. У Вас показаны две реакции, Ваши реагенты формируют слой. Если мы посмотрим на первый процесс и на второй, то мы поймем что толщина группы, высота группы, составляет 2-3 ангстрема, больше наверно – 4 нм. 4 нм имели бы толщину если бы все силоксановые группы провзаимодействовали. Вы имеете 0,1, то есть в 10, в 20 раз меньше. Как вы это объясняете и получается что степень замещение поверхности 5-10% только? Реакция идет по тем группам, которые замещены, по первой реакции или по вновь возникшим гидроксилам второй реакции?

4. В продолжение, Вы довольно легко перешли от кремниевой химии поверхности SiOH к ферруму и хрому. У вас тут есть что-то или все почестному?

5. Плакат 36, откуда фтор? То есть это образцы после циклирования?

6. Слайд 13. На мой взгляд Вы получили очень важный результат на правом рисунке, показали, что в зависимости от времени напуска у вас фактически остается постоянной толщина. Но не указали время удаления избытка реагентов и продуктов реакции. Вопрос такой, Вы как это значение, толщина которая обозначена зависит от времени удаления продуктов реакции? Вопрос связан с тем, что в каком режиме Вы работаете, режиме импульсного CVD, либо режим молекулярного наслаивания? То есть если у Вас от времени удаления не зависит, тогда Вы работаете в режиме молекулярного наслаивания.

7. Огромный экспериментальный материал, но хотелось бы неких обобщений. Как бы Вы сформулировали некие фундаментальные закономерности по составу и геометрии в данный момент в качестве рекомендаций для дальнейших исследований?

8. На сколько Ваши исследования соответствуют современному развитию науки и техники в данном направлении, насколько они новаторские и кто-то работает в этом направлении и насколько все это сочетается с Вашими результатами?

9. Есть ли у Вас конкретный пример внедрения? У Вас 8 патентов по этой теме. Были ли какие-нибудь примеры внедрения по Вашим патентам?

10. Четко Вы можете сформулировать, мешанина получается. У Вас шла отработка синтезов каких-то покрытий на кремнии, потом на стали, потом на катодные материалы. Логику изложения. У Вас шла отработка синтеза на одних подложках, потом Вы переносили эти данные на катодный материал или на анодный материал. Так я понимаю?

11. Как бы Вы выбирали толщину покрытий Ваших функциональных? Критерий выбора толщины покрытий? Как-то влияли толщины на электрохимические характеристики? Какие толщины Вы рекомендуете получать? То есть Вы можете запрограммировать какую-то электрохимическую характеристику и сказать что для ее реализации нужна вот такая толщина покрытия?

12. Что вы понимаете под суперциклами?

13. Вы писали реакции, про которые уже спрашивали и на слайде писали, что сравнивали данные с РФЭС. Какие данные РФЭС?

14. А вы как-то характеризовали исходную поверхность? По толщине оксидного слоя на кремнии, на алюминии?

15. Как Вы синтезировали металлическое хромовое покрытие?

Соискатель согласился с частью замечаний и ответил на задаваемые ему вопросы.

1. Литий-ионный аккумулятор состоит из катода, анода и электролита. В данном случае мы рассматриваем твердый электролит. Что касается анодных материалов, сейчас применяют углеродные материалы, их энергоемкость порядка 400 мАч/г, к примеру, у графита теоретическая емкость 372 мАч/г, у оксидов переходных металлов порядка 718 мАч/г. В данной работе показано, что были достигнуты значения 1350 мАч/г для тонкопленочных аккумуляторов. В классических литий-ионных аккумуляторах оксиды переходных металлов не применяются, в основном микронные порошки углеродных материалов и катодных материалов. При применении микронных порошков оксидов переходных металлов в процессе внедрения в структуру лития происходит увеличение их объема. Микронные порошки этого не выдерживают, они растрескиваются, потеря электрического контакта и ресурсные характеристики плохие. Таким образом, в данном случае мы показали, что наноразмерные пленки оксидов переходных металлов могут выдерживать более 200 циклов, не только с понижением, но и с увеличением емкости.

Это что касается анодных материалов. Катодные материалы, сейчас идет тенденция к увеличению содержания никеля при получении никелатов лития. Чистый никелат лития он наиболее энергоемкий, но в процессе электрохимического циклирования происходит замена мест лития и никеля, Li^+ и Ni^{2+} они схожи по атомному радиусу, поэтому происходит катионное перемешивание в решетки, сопровождаемое разупорядочиванием решетки, которое в дальнейшем приводит к деградации материала. Классическими приемами служат допирование марганцем, кобальтом и алюминием. Сейчас системы доходят до того, что соотношение никеля-кобальта-марганца 811 – это уже промышленно применяемые. Сейчас встречаются никелаты лития, с содержанием никеля 0,95, кобальта 0,03, марганца 0,02, которые используют при микролегировании для того чтобы по максимуму использовать емкость. Кроме того, не только к данным процессам прибегают, но и к созданию покрытий, в том числе и молекулярным наслаиванием. Так порошковые материалы наносят твердые тонкопленочные электролиты для того чтобы стабилизировать структуру поверхности. И в нашей работе тоже показано, что без твердоэлектролитного слоя наблюдается разрыхление поверхности, потому что происходит переход переходных металлов из твердого состояния в раствор. Если мы померяем концентрацию переходных металлов в растворе электролита при длительном циклировании, то обнаружим значительные их количества. Соответственно не защищенная поверхность деградирует.

2. Изначально использовали подложки кремния для отработки режимов синтеза, потому что они удобны к использованию: на них можно провести рентгеновскую рефлектометрию, эллипсометрией можно измерить толщины и на основании этих измерений установить технологические параметры и в дальнейшем эти параметры перенести на стальную подложку. В частности, почему нельзя применять кремниевую подложку, потому что кремний обладает электрохимической емкостью. Он растрескивается, поэтому необходима стальная подложка. Для анодных материалов – это медь, для катодных материалов – это алюминий, можно применять никель, сталь тоже инертна, что подтверждается нашими экспериментальными данными. Поэтому сталь может быть использована в качестве подложки. Что касается анодных материалов, можно перенести параметры, но там есть коэффициенты, из-за шероховатости поверхности, наличия различных функциональных групп есть некие отличия в среднем приросте за цикл, но химический состав он сопоставим на кремнии и на стали. При дальнейшем использовании стальных подложек для мультислойного подхода обнаружено, что происходит диффузия. Мы убрали литиевый реагент, который содержит кремний, дальше поняли, что происходит диффузия железа, что уменьшает удельные характеристики катодного материала. Экспериментальным

путем выяснили, что хром не входит в структуру катодного материала, что позволило нам нанести покрытие металлического хрома порядка 50 нм и в дальнейшем использовать его в качестве подложки.

3. Да, действительно, это схематический вид, который показывает идеальное соотношение. Но, к сожалению, у нас за один технологических цикл образования монослоя оксида никеля не происходит. Это мы связываем со стерическими ограничениями, потому что сам циклопентадиенил – он большой, он может часть поверхности перекрывать. Тут синергия. Сам никелоцен, его реакционная способность она не высокая. Если мы сравним, например, никелоцен и кобальтоцен, то средний прирост за цикл в значениях, у никелоцена – 0,12 Å за технологический цикл, а у кобальтоцена – 0,22 Å за цикл. Уже увеличивается. Плюс ко всему, в данном случае была использована удаленная кислородная плазма. Поскольку эксперименты проводились на установки Пикосан, там достаточно высокое давление 600-800 Па, что не является оптимальным для плазмы, если честно признаться. Поэтому концентрация кислородсодержащих реагентов, мы считаем, что это все таки атомарный кислород, она низкая, то есть эффективность самого процесса она действительно не высокая при применении общих условий.

4. Мы предполагаем, что взаимодействие идет по протонному замещению, то есть наличие гидроксильных групп на поверхности. Конечно, шероховатость разная и на самой стали фазовый состав на поверхности достаточно сложный. Поэтому здесь механизмы очень сложно изучать и для этого нужны прицельные эксперименты. В частности, наличие -Ni-OH и -Ni-O-OH связей оно косвенными методами подтверждено рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Мы видим 2-х валентный никель связанный с кислородом и небольшие количества гидроксильных групп.

5. Электрохимические исследования были проведены с добавками жидкого электролита. Жидкий электролит – это 1 М раствор соли LiPF_6 в органических карбонатах. На 36 плакате мы видим наличие связи C-C, которая характеризует карбонаты, а фтор из соли. Да, это образца после электрохимического циклирования.

6. 10 секунд. Мы пробовали несколько значений и остановились на 10 секундах. У нас было 5, 10 и 15 секунд. Конкретной зависимости мы не нашли. Толщина не зависит от времени удаления в диапазоне значений от 5 до 15 секунд.

7. Что касается анодных материалов, рекомендация – это использование оксидов никеля с добавками алюминия. Дополнительный слайд, если посмотреть на правый рисунок, то циклическая зависимость заряд-разряд от плотности тока при разных составах никеля и алюминия, то для оксида никеля мы видим рост, что указывает, соответственно на деградацию. То есть взаимодействие с образованием

побочного конверсионно-емкостного слоя. Для составов с алюминием этого роста практически не происходит, рост от 10 и до 2%. Поэтому для анодных материалов, мы бы рекомендовали применять никельсодержащие слои с алюминием. Что касается катодных материалов, то вот на такой бы схеме я остановился (слайд 34). Необходимо использовать буферный слой, мультислойный подход, термообработка и нанесение твердоэлектролитных слоев.

8. Если мы переходим к материалам катодов то ниже (слайд 29) таблица, тех материалов, которые получены с использованием метода молекулярного наслаивания. Никелатов лития и их исследование получены нами впервые. Электрохимическая активность оксидов переходных металлов в тонкопленочном исполнении в зависимости от химического состава никеля при различном соотношении никель-кобальта и никель-алюминия для тонких пленок тоже получены впервые. Фактически эти материалы были разработаны нами. Это зафиксировано в публикациях. Если мы переходим к современному состоянию вопроса, то есть полученные физическими методами. Достаточно много (дополнительный слайд) микроэлектронных устройств, которые имеют встроенные источники питания, но, в основном, они получены физическими методами. То есть это все таки микроустройства, микроаккумуляторы. В данном случае мы получаем наноразмерные слои, и возможность их использования. Далее если мы сравниваем с ведущими научными группами, то группа Фраунгофера пытается получать системы обогащенные никелем. Мы находимся в соответствии с мировыми тенденциями, но в плане наноразмерности мы пока впереди.

9. Сейчас работаем с АО «РЕНЕРА». Это компания, которая входит в группу компаний ГК Росатом. В частности, одно из ближайших внедрений – это как раз таки нанесение функциональных слоев на катодные материалы. Наноразмерные тонкопленочные источники питания, это немного далекое будущее. То, что запатентовано и то что может быть применено сегодня, это нанесение покрытий, есть и компании, и стартапы, за рубежом, которые применяют метод молекулярного наслаивания. Именно наш опыт, по нанесению покрытий данного состава на порошковые катодные материалы и электроды уже готовых литий-ионных аккумуляторов.

10. Мы сначала получали покрытия на кремнии, отработывали режимы, смотрели химический состав, толщину, технологические параметры. Далее мы переходили к стали, так как сталь может быть использована в качестве токосъема. Мы проверяли и химический состав, и фазовый, и средние приросты за цикл. У нас в рамках 10-20 % сходятся значения. По химическому составу очень хорошо сходится. По средним приростам немного повыше значения.

11. Критерий выбора до 50 нм. Экспериментальным путем, 27 нм оксида никеля получается за 5 рабочих дней (2300 циклов). Поэтому мы ограничились вот этим временным промежутком по получению слоев и дальнейшем их изучении. Отработку именно технологических параметров проводили от 500 до 1000 технологических циклов, порядка 10 нм получают слои. Рекомендую до 50 нм – это обосновано временем. Именно размерный эффект, после которого происходит разрушение анодных материалов мы не исследовали. Нами показана возможность для определенных толщин. Толщина влияет на электрохимическую емкость, в зависимости от того, какая емкость конечного источника Вам необходима. Вы можете прогнозировать толщину и дальше ее использовать, то есть какая энергоемкость конечного устройства Вам необходима, плюс если Вы будете осаждать на высокоаспектные структуры, на развитую поверхность Вас зазор между столбиками, будет лимитировать. Да, можем запрограммировать энергоемкость.

12. В классическом представлении это все молекулярное наслаивание. Это технологический момент, который определяет дальнейшую последовательность реагентов в процессе формирования. Это соотношение напусков металлоорганика-продувка, кислородсодержащий реагент-продувка относительно 2-х металлоорганических соединений. Задание закономерности получения слоя с определенным химическим составом. Далее эта последовательность воспроизводится циклически. Это технологический момент, которым удобно оперировать при задании программы синтеза.

13. РФЭС давал химический состав, плюс связь никеля с определенными группами: кислородом, гидроксидом и супероксидом (-Ni-O-OH). РФЭС используем после выноса конечной пленки на воздух. Соответственно, поверхностный состав изменяется. Далее мы стравливаем поверхность для того, чтобы убрать загрязнения. У нас не *in-situ*, не *in-operando*, у нас постобработка. Фактически анализ химического состава после получения. Даже в этом случае мы находим -ОН группы и их соответствие связям, которые могут характеризовать косвенным методом механизмы. Ни весов, ни *in-situ* РФЭС у нас нет, поэтому оценочные суждения.

14. Вы имеете ввиду исходную подложку. Фактически мы брали их «с воздуха», только очистка от пыли, удаление оксида не проводили, в кислотах тоже не травили.

15. Это физические методы, мы магнетроном нанесли или электронным лучом. Это физические методы, не молекулярное наслаивание.

Диссертация Максимова Максима Юрьевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, имеющую значительную научную и практическую ценность для химии твердого тела, полностью соответствует

критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 24 сентября 2024 года диссертационный совет принял решение за разработку новых научно обоснованных технических и технологических решений, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии твердого тела, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие литий-ионных аккумуляторов и микроэлектронных технологий РФ, присудить Максимову М.Ю. ученую степень доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, участвовавших в заседании, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела (технические науки), из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета



Малыгин Анатолий Алексеевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Малков Анатолий Алексеевич

24 сентября 2024 года