На правах рукописи

Marchin

МАКСИМОВ Максим Юрьевич

УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

1.4.15. Химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Санкт-Петербург – 2024

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

Научный консультант Попович Анатолий Анатольевич, доктор технических наук, профессор

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 образования учреждение высшего «Московский физикотехнический институт (национальный исследовательский ведущий научный университет)», сотрудник центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Защита состоится 24 сентября 2024 года в 15.45 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.03 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), https://technolog.edu.ru/filecat/489

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Учёный совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «___» ____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук, доцент

ARL

Малков Анатолий Алексеевич

исследования. Мировой твердотельных Актуальность темы рынок тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) усиленно развивается. В последнее время появились новые применения подобному типу источников питания: гибкие электронные устройства, чипы, микродатчики, биосенсоры и др. Потребность по созданию микроэлектронных устройств со встроенным источником питания, который может быть получен в одном технологическом процессе в рамках создания способствует твердотельной микроэлектронной техники, развитию данного направления. Для увеличения автономной работы устройств требуются новые материалы и подходы к их получению. Основным направлением повышения энергоемкости катодных материалов является переход к литированным оксидам переходных металлов с повышенным содержанием никеля (никелатам лития). Ввиду проблем, связанных со стабилизацией структуры и повышенной окислительной способностью в процессе электрохимического циклирования, никелат лития долгое время не имел широкого применения. Сегодня порошковые катодные материалы с повышенным содержанием никеля применяются в электротранспорте, что позволяет рассматривать применение никелатов лития для тонкопленочных источников тока при условии их получения в тонкопленочном исполнении. Использование в качестве анодных материалов ТТЛИА соединений на базе оксида никеля, имеющего высокие удельные емкости, будет способствовать увеличению длительности автономной работы конечных устройств. Указанные никельсодержащие оксидные системы могут быть получены с использованием технологии, распространённой в мировой микроэлектронной промышленности – метода молекулярного наслаивания (МН) в англоязычной литературе известного как «Atomic Layer Deposition» (ALD, атомнослоевое осаждение, АСО). Принципы метода МН основаны на проведении самозавершающихся на уровне монослоя гетерогенных реакциий с функциональными группами поверхности подложки, что позволяет наносить равномерные тонкие пленки на пористые материалы и высокоаспектные структуры с прецизионной точностью по толщине. С учетом вышеизложенного, актуальным является разработка подходов к получению тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов с использованием метода молекулярного наслаивания и исследование ИХ электрохимических характеристик для дальнейшего применения в ТТЛИА.

Актуальность выбранной темы исследований также подтверждается реализацией ряда проектов в составе научной группы (государственное задание № 0784-2020-0022 в 2020-2022 гг.) и под руководством соискателя: грант Президента Российской Федерации № МК-2961.2018.3 (2018-2019 гг.); грант СПбПУ в рамках программы Приоритет 2030 по организации лаборатории «Покрытия, материалы и технологии для литиевых источников тока» (Соглашение № 075-15-2021-1333 в 2022 г. и Соглашение № 075-15-2023-380 в 2023 г.); грант Минобрнауки РФ на проведение международного многостороннего сотрудничества (Россия-Индия-Китай, Соглашение № 075-15-2022-1246 на 2022-2024 г.); гранты Российского научного фонда № 18-73-10015 (2018-

2021 гг., научные группы под руководством молодых ученых) и № 23-13-00134 (2023-2025 гг., отдельные научные группы).

Степень разработанности темы исследования

Работа выполнена с использованием экспериментальных и теоретических исследований. Аналитический обзор работ зарубежных авторов и ведущих отечественных ученых позволил выявить новое направление в рамках применения метода молекулярного наслаивания для создания материалов твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, потребность изучения которого и определила цель работы и круг задач.

Цели и задачи

Цель работы – разработка научно-технологических подходов к управлению составом и свойствами тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания, для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Установить влияние технологических параметров синтеза на состав покрытий *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O и выявить способы управления фазовым и химическим составами.

2. Изучить влияние состава *анодных материалов* на электрохимические свойства. Выявить особенности межфазных взаимодействий на границе электрод-электролит для различных составов тонкопленочных никельсодержащих оксидных систем *анодных материалов*.

3. Установить влияние технологических параметров синтеза на состав тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития.

4. Изучить влияние состава *катодных материалов* на базе никелата лития на электрохимические характеристики.

5. Разработать процесс получения *твердого электролита* на базе системы Li-Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания и выявить его влияние на электрохимические характеристики тонкопленочных *катодных материалов*.

Научная новизна работы

1. Установлена взаимосвязь между последовательностью проведения технологических операций молекулярного наслаивания (суперциклов) составом, структурой и свойствами тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O. Установлено увеличение среднего прироста за цикл оксидного слоя металла на свежеосажденном слое оксида никеля. Определено влияние состава тонкопленочных *анодных материалов* никельсодержащих оксидов на электрохимические свойства.

2. Показано увеличение емкости в процессе электрохимических испытаний для *анодных материалов* наноразмерных покрытий систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O, которое связано с образованием побочного конверсионно-емкостного слоя (ПКС). Установлено влияние состава анодного материала на образование ПКС и его вклада в электрохимическую емкость системы. Показано, что присутствие алюминия в пленках оксида никеля, в отличии от кобальта, существенно замедляет рост побочной удельной

емкости и как следствие снижает деградацию электродов при незначительном уменьшении общей емкости анодных материалов.

3. Разработан подход к получению тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания, заключающийся в необходимости синтеза мультислойных покрытий и их последующей термической обработке (TO) с использованием диффузионного барьерного покрытия между материалами катода и подложки. Установлены структурно морфологические особенности формирования *катодных материалов* на кремниевой и стальной подложках, показано влияние химического состава подложки на химический состав *катодного материала* после TO.

4. Подтверждена электрохимическая работоспособность тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания. Значения удельной емкости для катодных материалов соответствуют 20-26 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (при токах разряда 5-7С), что сопоставимо с промышленными порошковыми катодными материалами. Снижение количества примесей из реагентов и подложки, а также уменьшение времени термической обработки положительно влияют на обратимость электрохимических процессов, в том числе и при повышенных токах разряда.

5. На примере тонкопленочного *катодного материала* никелата лития, допированного кобальтом, установлено положительное влияние слоя *твердого* электролита Li-Ta-O на эффективность работы электрохимической системы: пассивирующая пленка образуется на твердом электролите в меньшем объеме, чем на чистом катодном материале, что позволяет снизить сопротивление; циклические электрохимические испытания выявили сохранение разрядной емкости на уровне 95% и меньшую деградацию поверхности при использовании покрытия твердого электролита.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении знаний по созданию новых материалов, выявлении и обобщении особенностей и закономерностей получения многокомпонентных никельсодержащих оксидных систем металлов с использованием метода молекулярного наслаивания при применении суперциклов и мультислойном подходе с последующей термической обработкой.

Практическая значимость работы

1. Результаты исследований вносят вклад в область прикладного применения молекулярного наслаивания как метода по получению различных наноструктурированных тонкопленочных многокомпонентных никельсодержащих оксидных систем.

2. Предложенные подходы могут быть использованы в качестве основы технологии по получению твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов в планарном исполнении, а также применительно к высокоаспектным структурам.

3. Применение предложенных подходов в сочетании с технологиями получения микроэлектронных материалов и устройств обеспечит создание автономных чипов, имеющих встроенный твердотельный источник питания.

4. Полученные в работе результаты позволили разработать способ по модификации поверхности катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

Методология и методы исследования

Методология. В работе были апробированы подходы к получению тонкопленочных электродных материалов с применением метода МН, заключающиеся в использовании суперциклов и термической обработкой мультислойных покрытий. Показана возможность управления составом и структурой никельсодержащих *анодных* и *катодных материалов* путем варьирования технологических параметров синтеза. На основании электрохимических характеристик сделаны выводы о взаимосвязи состава и свойств полученных материалов.

Методы исследования. Для установления влияния технологических параметров синтеза и особенностей получения тонкопленочных систем использовали следующие методы анализа: спектральную эллипсометрию (СЭ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновскую рефлектометрию (РР), атомно-силовую микроскопию (ACM), (РФЭС), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), дифракцию электронов (ДЭ), спектроскопию характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), импедансной спектроскопии и циклических зарядно-разрядных испытаний в жидких карбонатных электролитах относительно металлического лития.

Положения, выносимые на защиту:

1. Подход суперциклов, который обеспечил получение и контроль химического состава тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O.

2. Результаты экспериментальных исследований по установлению влияния состава тонкопленочных *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O на электрохимические характеристики.

3. Подход к получению тонкопленочных систем *катодных материалов* на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания, заключающийся в необходимости синтеза мультислойных покрытий и проведении последующей термической обработки с применением диффузионного барьерного покрытия между материалами пленки и подложки.

4. Результаты электрохимических исследований тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелатов лития. Изменение состава межфазных границ катодэлектролит тонкопленочных катодных материалов с покрытием твердого электролита и без.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и электрохимических

6

свойств изучаемых материалов, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью выводов с опубликованными в научной литературе данными.

Результаты работы апробированы и обсуждены при регулярном участии в периодических международных конференциях: Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах, годы участия – 2014, 2016, 2018, 2021, 2022 гг.; Международный семинар по атомно-слоевому осаждению (ALD Russia), годы участия – 2015, 2017, 2021, 2023 гг.; Фундаментальные проблемы ионики твердого тела, годы участия – 2020 и 2022 гг.; International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD), годы участия – 2014 и 2016 гг.; Теория и практика современных электрохимических производств, годы участия – 2014, 2016, 2023 гг.; International conference on nanomaterials - Research & Application (NANOCON), годы участия – 2016, 2018, 2019, 2020, 2021 гг. И на международных конференциях: Машиностроение, Новосибирск, Электротехника. Энергетика. 2014 г.; Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16), Санкт-Петербург, 2016 г.; Современные металлические материалы и технологии, Санкт-Петербург, 2017 г.; 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2018), Япония, 2018 г; 1st International Online Conference on Nanomaterials (MDPI), 2018 r.; 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019), Алматы, Казахстан, 2019 г.; 21-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019 г.; The Battery Show Digital Days, online, 2020 г.; Solid-State Battery Summit online, 2021 г.; Huawei Webinar on Battery Technologies, online, 2021 г.; 7th BRICS Young Scientist Forum, при поддержке Минобрнауки РФ, Xiamen, China, 2022 г.; The 4th International Conference on Applied Surface Science (ICASS), online, 2022 г.; XATU-SPbPU Forum on New Materials and New Forming Technology, online, 2022 г.; Химия твердого тела и функциональные материалы, Екатеринбург, 2022 г.; Workshop on advanced energy materials & devices, India, online, 2022 г.; РУСБАТ, Москва, 2023 г.

По результатам диссертационной работы опубликовано 41 статья в рецензируемых журналах, в том числе 38 научных публикаций, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 12 из которых относится к 1-ому квартилю по данным Scimago Journal & Country Rank на 2023 год. Получено 8 патентов.

Диссертационная работа изложена на 275 страницах, включая 97 рисунков и 45 таблиц, состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 379 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и определены цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В разделе представлена актуальность работы, заключающаяся в разработке новых подходов по получению материалов ТТЛИА для улучшения и широкомасштабного внедрения новых устройств, таких как беспроводные датчики со встроенными источниками питания, гибкие устройства, биосенсоры и др. Представленный анализ современной научно-технической

литературы в области создания тонкопленочных материалов для литий-ионных аккумуляторов с использованием молекулярного наслаивания показывает два основных подхода получения сложных тонкопленочных систем: циклическое получение слоев оксидов металлов с контролем соотношения оксидов в цикле и соблюдением технологических особенностей метода молекулярного наслаивания -«суперциклов»; последовательное наращивание нескольких подход простых наноразмерных покрытий с проведением последующей термообработки «мультислойный» подход. На основании анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены материалы, оборудование, экспериментальные методы и подходы, разработанные в данной работе для получения тонкопленочных материалов с использованием метода молекулярного наслаивания применительно к твердотельным тонкопленочным литий-ионным аккумуляторам и литиевым источникам тока.

В третьей главе исследованы физико-химические закономерности получения тонкопленочных *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O с использованием метода молекулярного наслаивания и установлено влияние химического состава на электрохимические свойства.

С учетом результатов исследований по изучению влияния температуры испарителя и времени напуска NiCp₂, для определения температурного интервала синтеза с использованием бис(циклопентадиенил)никеля (никелоцен, Ni(C₅H₅)₂, NiCp₂) и удаленной кислородной плазмы были изучены зависимости среднего прироста толщины покрытия за технологических цикл (СПЩ) от температуры (рисунок 1).

При повышении температуры со 150 до 200 °С наблюдается увеличение СПЦ, который при 200-300 °С практически не меняется и равен 0,012 нм/цикл. Дальнейшее повышение СПЦ при увеличении температуры связано с низкой термической стабильностью никелоцена. Температурный интервал 200–300 °С оптимален для проведения последующих исследований.



Рисунок 1 – Зависимость СПЦ от температуры синтеза

По литературным данным значения СПЦ оксида никеля находятся в интервале от 0,004 нм/цикл (второй реагент – H₂O) до 0,12 нм/цикл (второй реагент – O₃). Таким образом, в ряду кислородсодержащих реагентов – H₂O, O₂/Ar удаленная плазма, O₂/Ar плазма, озон, СПЦ увеличивается. Предположительно из-за влияния стерических ограничений на СПЦ формирования монослоя оксида никеля не происходит за один технологический цикл.

На основании результатов исследований и анализа литературных данных получение оксида никеля на поверхности кремниевой подложки с естественным оксидом кремния представлено в виде схем реакций (1)-(2):

$$\equiv Si - OH + Ni(C_5H_5)_2 \rightarrow \equiv Si - O - Ni - C_5H_5 + C_5H_6$$
(1)

$$\equiv Si - O - Ni - C_5 H_5 + 13O^{\bullet} \rightarrow \equiv Si - O - Ni - OH + 5CO_2 + 2H_2O$$
⁽²⁾

Реакция (1) проходит по механизму протонного замещения с последующим окислением органических лиганд (реакция (2)), образующаяся вода способствует восстановлению функциональных групп на поверхности. Представленные схемы реакций подтверждены РФЭС.

Покрытия оксида никеля толщиной порядка 28 нм, синтезированные на кремниевой подложке с использованием NiCp₂ и кислородной плазмы при 300 °C, имеют кубическую структуру Fm-3m. Параметр решетки (а = 0,4161 нм) близок к табличному значению NiO (0,418 нм, ICSD file no. 61324 (2006)). По данным PP пленки обладают шероховатостью менее 1 нм и плотностью близкой к плотности объемного NiO. Анализ спектров РФЭС оксида никеля показал наличие примеси углерода из никелоцена в составе покрытий.

Форма катодных и анодных кривых ЦВА покрытий на стальной подложке характерна для электрохимической активности оксида никеля (рисунок 2). Усиление тока наблюдалось в областях: 0,05–1,5 В (катодный полуцикл) и 1,3–2,7 В (анодный полуцикл). Во время первого цикла ЦВА на кривой катодного полуцикла электрода с покрытием NiO наблюдалось увеличение тока с максимумом 0,42 В, которое вызвано частичным восстановлением органических растворителей и функциональных добавок электролита, а также реакцией NiO с ионами лития по конверсионному механизму. Стоит отметить, что процесс восстановления составляющих электролита на первом цикле необратим и приводит к образованию на поверхности раздела электродэлектролит пленки «Solid Electrolyte Interphase» (SEI), в русскоязычной литературе применяется термин: изолирующий полифункциональный слой (ИПС).



Рисунок 2 – а) – Вольтамперограммы и б) – зарядно-разрядные кривые NiO

Во время второго цикла ЦВА на кривой катодного полуцикла электрода с покрытием NiO максимум сместился от 0,42 В до 1,00 В с уменьшением интенсивности от 2,5 мА до порядка 1 мА. Во время последующих циклов ЦВА, с 3 по 5 цикл, формы кривых катодных полуциклов были аналогичны, что указывает на обратимость электрохимических процессов, характеризующих взаимодействие электролита и NiO.

На вольтамперограммах анодного полуцикла наблюдалось два пика: наиболее интенсивный с максимумом 2,2 В характеризует электрохимическую активность оксида никеля и второй максимум при потенциале 1,6 В отражает дополнительную побочную емкость, что не характерно для ИПС. Для дальнейшего развития представлений о формировании новых компонентов в результате электрохимических процессов и уточнения некоторых их функций, касающихся побочной емкости наноразмерных оксидов переходных металлов, введен термин – побочный конверсионно-емкостной слой (ПКС). Под ПКС понимается компонент электрода, образующийся в результате электрохимических процессов, имеющий обратимую конверсионную емкость и сложный химический состав, предположительно, состоящий продуктов карбонатного электролита, ИЗ восстановления продуктов электрохимического превращения с участием ионов лития и переходных металлов. В случае с пленками оксида никеля, ПКС вносит значительный вклад в общую емкость системы и формируется на межфазных границах.

Полученная на первых десяти зарядно-разрядных циклах разрядная емкость электрода с покрытием оксида никеля была порядка 50 мкА·ч, удельная массовая емкость составила 1336–1379 мА·ч/г. Полученные значения удельной емкости для NiO выше теоретических (718 мА·ч/г), что наблюдалось ранее в других работах. Превышение теоретической удельной емкости связано с электрохимическими процессами с участием ПКС. Кроме того, факт увеличения емкости подтверждает циклическими зарядно-разрядными испытаниями: с увеличением числа циклов заряда/разряда с 6 до 223 форма зарядно-разрядных кривых меняется, емкость увеличивается (рисунок 26).

При сравнении 5 и 224 анодных полуциклов кривых ЦВА можно отметить следующее: максимумы пиков изменили свои положения незначительно; интенсивность максимума при потенциале 1,6 В превысила значение максимума при потенциале 2,2 В; соотношение площадей пиков существенно изменилось, процессы, связанные с ПКС, стали преобладающими (рисунок 2а).

Для получения пленок оксида кобальта использовали бис(циклопентадиенил)кобальта (кобальтоцен, Co(C₅H₅)₂, CoCp₂) и удаленную кислородную плазму. СПЦ при температурах реактора 300 °C и испарителя 160 °C составил порядка 0,022 нм/цикл на кремнии с естественным оксидом. Согласно РФЭС пленки состоят преимущественно из CoO, содержание углерода составляет порядка 4,0 ат.%. РФА показал наличие кубической структуры оксида кобальта. Методом РР было установлено, что наращиваемые пленки обладают низкой шероховатостью порядка 1 нм и плотностью (6,33 г/см³), близкой к плотности компактного оксида кобальта (6,44 г/см³).

Для управления соотношением никеля и кобальта в оксидном покрытии был использован подход суперциклов, который для системы Ni-Co-O в схематическом виде представлен уравнением (3):

 $Ni_x Co_y O = x \times (Ni(C_5H_5)_2/продувка + O'/продувка) + y \times (Co(C_5H_5)_2/продувка + O'/продувка)$ (3) где х и у – количество синтезируемых слоев оксидов никеля и кобальта в одном суперцикле соответственно.

Получение смешанных оксидов никеля и кобальта на поверхности кремниевой подложки с естественным оксидом кремния по аналогии со схемами реакций (1)-(2) представлены в виде схем реакций (4)-(7):

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \rightarrow \equiv \text{Si-O-Ni-C}_5\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_6 \tag{4}$$

$$\equiv Si - O - Ni - C_5 H_5 + 13O^{\bullet} \rightarrow \equiv Si - O - Ni - OH + 5CO_2 + 2H_2O$$
(5)

$$-O-Ni-OH + Co(C_5H_5)_2 \rightarrow -O-Ni-O-Co-C_5H_5 + C_5H_6$$
(6)

$$-O-Ni-O-Co-C_5H_5 + 13O^{\bullet} \rightarrow -O-Ni-O-Co-OH + 5CO_2 + 2H_2O$$

$$\tag{7}$$

При планировании составов NCO (Ni_xCo_yO) предполагалось сохранение СПЦ отдельных оксидов никеля и кобальта при использовании подхода суперциклов из-за схожести исходных металлоорганических соединений, а также их валентности. В результате сравнения ожидаемых и фактических значений средних приростов толщин покрытий за суперцикл (СПСЦ) было выявлено, что ожидаемые СПСЦ на 10-20 % меньше полученных экспериментально (таблица 1).

| Покрытие | Co | оотн. | | СЭ | | | PP | | | Ожидаемые значения | | |
|----------|-----|-------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|--------------------|---------|--|
| | NiO | CoO | h, | СПСЦ, | СПЦ, | h, | СПСЦ, | СПЦ, | h, | СПСЦ, | СПЦ, | |
| | | | HM | нм/цикл | нм/цикл | HM | нм/цикл | нм/цикл | HM | нм/цикл | нм/цикл | |
| NO | 1 | 0 | 27,2 | - | 0,012 | 28,0 | - | 0,012 | - | - | - | |
| NCO-5/1 | 5 | 1 | 28,4 | 0,092 | 0,015 | 26,1 | 0,084 | 0,015 | 25,4 | 0,082 | 0,014 | |
| NCO-3/1 | 3 | 1 | 33,8 | 0,072 | 0,018 | 30,0 | 0,064 | 0,016 | 27,3 | 0,058 | 0,015 | |
| NCO-1/1 | 1 | 1 | 34,6 | 0,038 | 0,019 | 32,2 | 0,036 | 0,018 | 30,6 | 0,034 | 0,017 | |
| СО | 0 | 1 | 11,0 | - | 0,022 | 17,4 | - | 0,034 | - | - | - | |

Таблица 1 – Параметры роста покрытий смешанных оксидов никеля и кобальта

Примечание: образцы NO - NiO; CO - CoO; NCO - x/y - оксид никеля и кобальта с соотношением напусков никелоцена x икобальтоцена у в суперцикле; h – толщина покрытия; СПСЦ – средний прирост за суперцикл; СПЦ – средний прирост за цикл.

При исследовании пленок методом РФЭС (таблица 2) было установлено, что фактическое соотношение Ni/Co отличается от запланированного. При соотношении числа напусков NiCp₂/CoCp₂ = 5/1, 3/1 и 1/1 ожидаемое соотношение Ni/Co в пленке – 2,7, 1,6 и 0,5 соответственно. На основании результатов РФЭС можно заключить, что СПЦ оксида никеля при получении NCO ниже, чем для NO; значения СПЦ оксида кобальта при синтезе NCO

превышают СПЦ для СО. Ввиду того, что наращивание пленок по методу МН чувствительно к составу поверхности, возможно происходит стимулирование роста слоя СО на поверхности NO.

| Покрытие | С | 0 | Ni | Co | Ожид. | Факт. |
|----------|-----|------|------|------|-------|-------|
| | | | ат.% | | Ni/Co | Ni/Co |
| NO | 1,7 | 43,3 | 55,0 | 0 | | _ |
| NCO -5/1 | 3,8 | 43,4 | 35,1 | 17,6 | 2,7 | 1,99 |
| NCO-3/1 | 3,2 | 42,9 | 23,1 | 30,8 | 1,6 | 0,75 |
| NCO-1/1 | 3,5 | 47,1 | 7,5 | 41,9 | 0,5 | 0,18 |
| СО | 3,9 | 45,3 | 0 | 50,7 | — | — |

Однородность химического состава по толщине пленки была подтверждена методом РФЭС с использованием разных времен травления ионным пучком.

Фазовый состав пленок характеризовался однофазной системой $Ni_xCo_{1-x}O$ с кубической структурой Fm-3m (рисунок 3). С увеличением содержания Ni в пленках параметр элементарной ячейки *a* 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.

На пленках оксидов никеля и кобальта видны пятна яркого контраста. Размер поверхностных включений увеличивается по мере увеличения шероховатости пленок. На поверхности *NCO-1/1* имеются разнонаправленные нитевидные структуры (таблица 3).



Таблица 3 – Параметры элементарной ячейки, плотность и шероховатость тонких пленок оксидов переходных металлов

| Покрытие | <i>a</i> , Å | ρ, | Шероховат., |
|----------|--------------|---------------|-------------|
| | | Γ/cM^3 | HM |
| NO | 4,161 | 6,60 | 0,63 |
| NCO-5/1 | 4,196 | 6,40 | 1,78 |
| NCO-3/1 | 4,198 | 6,32 | 2,38 |
| NCO-1/1 | 4,232 | 6,19 | 3,23 |
| СО | 4,245 | 6,31 | 1,12 |

Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы пленок *NCO* на кремнии

Электрохимические исследования покрытий оксидов переходных металлов на стальных подложках показали, что при увеличении тока разряда с 10 мкA/см² (~0,3C)

до 800 мкА/см² (~33С) удельная емкость электродов снизилась с 909–967 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (1441 -1460 мА.ч/г) 625 до 706 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (990 -1140 мА·ч/г), 4. рисунок Умеренное снижение емкости (относительно промышленных образцов) на 21-33 % при увеличении тока разряда в 80 раз обусловлено форм-фактором (наноразмерной электродов толщиной покрытий). На вставке рисунка 4 показаны зарядноразрядные кривые при плотности тока 40 мкА/см² (~1С).



Рисунок 4 – Удельная разрядная емкость и зарядноразрядные кривые для выделенной области

Полученные удельные емкости тонкопленочных электродов выше теоретических значений и найденных в литературе. Отличия между измеренной и теоретической емкостями связаны с появлением дополнительной обратимой емкости ПКС, увеличивающейся в процессе электрохимических испытаний и зависящей от природы материала анода.

На циклах ЦВА в диапазоне напряжений от 0 до 3 В на анодном полуцикле наблюдались пики при следующих потенциалах – 1,6–1,7 В и 2,0–2,3 В, характеризующие процессы формирования ПКС и электрохимическую активность оксидов переходных металлов (рисунок 5 а). При анализе формы ЦВА кривых для анодного полуцикла видно, что с увеличением содержания никеля в составе пленок происходит постепенное смещение максимумов усиления тока, характерных для электрохимической активности переходных металлов от 2,04 В (СоО) до 2,23 В (NiO), а также изменение положений максимумов, характерных для образования пленки на границе электрод-электролит от 1,6 до 1,7 В. Стоит отметить, что после циклических испытаний интенсивность максимумов, характеризующих электрохимическую активность ПКС, увеличилась и стала больше, чем интенсивность максимумов оксидов никеля и кобальта (рисунки 56). Для определения вклада отдельных компонентов электродов в общую электрохимическую емкость была проведена обработка и детальный анализ кривых (рисунок 6).



Рисунок 5 – Кривые анодных полуциклов ЦВА для электродов *NCO*: (а) – до циклических зарядно-разрядных испытаний, (б) – после 200 циклов

Удельная емкость на начальных циклах в основном определяется емкостью переходных металлов в оксиде, наименьший вклад ПКС в общую электрохимическую емкость наблюдался для покрытий состава *NCO-3/1*, где порядка 80 % емкости приходилось на электрохимические процессы с участием оксидов никеля и кобальта. Для других составов этот показатель был ближе к 60 % (рисунок 6а). После вычитания емкости ПКС из общей рассчитанные значения для первых циклов приблизились к теоретическим.

После 200 циклов заряд/разряд можно заметить, что электрохимическая активность оксида никеля уменьшилась, но более сильное снижение электрохимической активности наблюдается для оксида кобальта на протяжении всех составов покрытий. Доля емкости ПКС значительно увеличилась и стала сопоставима с электрохимической активностью оксидов переходных металлов (рисунок 6б). Для электродов с чистыми оксидами металлов (CoO и NiO) после 200 циклов было зафиксировано наибольшее увеличение побочной емкости. Стоит отметить, что для электродов NCO-1/1 также наблюдалось значительное увеличение побочной емкости, предположительно связанное с морфологией поверхности пленок, а именно наличием нитевидных нанокристаллов. Из всех серий образцов у электродов NCO-3/1 и NCO-5/1 наблюдался наименьший вклад ПКС в общую электрохимическую емкость.



Рисунок 6 – Вклад отдельных компонентов электродов *NCO* в общую электрохимическую емкость системы: (а) – на первом цикле, (б) – после 200 циклов

Для получения смешанных оксидов никеля и алюминия использовали подход суперциклов. Расчет ожидаемых значений СПЦ покрытий системы Ni-Al-O был произведен на основе данных для отдельных оксидов металлов (таблица 4). Ожидаемые значения СПЦ для Ni-Al-O составили 0,015, 0,014 и 0,013 нм/цикл для пленок *NAO-25/1*, *NAO-50/1* и *NAO-75/1* соответственно.

| | СЭ | | | РР | | | СЭМ | | |
|----------|------|---------|---------|------|---------|---------|------|---------|---------|
| Образец | h, | СПСЦ, | СПЦ, | h, | СПСЦ, | СПЦ, | h, | СПСЦ, | СПЦ, |
| | HM | нм/цикл | нм/цикл | HM | нм/цикл | нм/цикл | HM | нм/цикл | нм/цикл |
| NO | 27,2 | 0,012 | 0,012 | 28 | - | 0,012 | 27 | - | 0,012 |
| AO | 35,6 | 0,089 | 0,089 | 30 | - | 0,075 | 32 | - | 0,08 |
| NAO-25/1 | 16,5 | 0,79 | 0,030 | - | - | - | 18,6 | 0,89 | 0,034 |
| NAO-50/1 | 27,4 | 1,3 | 0,026 | - | - | - | 25,8 | 1,23 | 0,024 |
| NAO-75/1 | 28 | 1,33 | 0,018 | 25,1 | 1,19 | 0,016 | 26 | 1,24 | 0,016 |

Таблица 4 – Толщины пленок, измеренные методами спектральной эллипсометрии, СЭМ, РР

Примечание: образцы *NO* – NiO; *AO* – Al₂O₃; *NAO*-*x/y* – смешанный оксид никеля и алюминия с соотношением напусков никелоцена *x* и TMA *y* в суперцикле; h – толщина покрытия.

Наслаивания оксидов никеля и алюминия при получении пленок *NAO* с использованием суперциклов можно представить в виде схем реакций (8)-(11):

$$-OH + Ni(C_5H_5)_2 \rightarrow -O - Ni - C_5H_5 + C_5H_6$$
(8)

$$-O-Ni-C_5H_5 + 13O \rightarrow -O-Ni-OH + 5CO_2 + 2H_2O$$
(9)

$$-O-Ni-OH + Al(CH_3)_3 \rightarrow -O-Ni-O-Al(CH_3)_2 + CH_4$$
(10)

$$-O-Ni-O-Al(CH_3)_2 + 8O \rightarrow -O-Ni-O-Al(OH)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
(11)

Ожидаемые значения СПЩ оказались меньше фактических на 50, 46 и 28 % для *NAO-25/1, NAO-50/1* и *NAO-75/1* соответственно (таблица 4). Увеличение количества напусков никелоцена с 25 до 75 в суперцикле для пленок *NAO* увеличивает содержание никеля с 20,8 до 33,2 ат.%, а содержание алюминия снижается с 17,6 до 11,7 ат.% (таблица 5) по данным ЭДС. Доля никеля оказалась значительно ниже ожидаемых значений.

| _ | | | | | | | | |
|---------|----------|------|------|-----------|-----------|--------------|------------|------|
| Образец | ат.% | | | NI; / A 1 | Расчетное | \mathbf{N} | Расчетное | |
| | 0 | Al | Ni | INI/AI | Ni/Al | INI/(INI+AI) | Ni/(Ni+Al) | |
| | NAO-25/1 | 61,6 | 17,6 | 20,8 | 1,19 | 4,44 | 0,54 | 0,93 |
| | NAO-50/1 | 58,6 | 12,4 | 29,9 | 2,33 | 8,88 | 0,7 | 0,90 |
| | NAO-75/1 | 55,1 | 11,7 | 33,2 | 2,84 | 13,32 | 0,74 | 0,82 |

Таблица 5 – Химический состав пленок NAO по ЭДС

Наблюдается фактическое увеличение СПЦ_{Al2O3} в 4,7–5,3 раза и СПЦ_{NiO} в 1,2–1,4 раза по сравнению с ожидаемыми значениями (таблица 6). Ввиду того, что СПЦ чувствителен к составу поверхности, возможными причинами повышенных СПЦ Al-O могут быть: разная плотность функциональных групп на поверхностях Ni-O и Al-O; образование алюмината никеля; стерические ограничения; каталитическое разложение TMA на слое Ni-O и др.

| Образец | СПЦ, нм/цикл | СПЦ _{NiO*} , нм/цикл | СПЦ _{Аl2O3*} , нм/цикл | СПЩ _{NiO*} /СПЩ _{NiO} | СПЩ _{А1203} */СПЩ _{А1203} |
|----------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|---|---|
| NAO-25/1 | 0,030 | 0,015 | 0,415 | 1,2 | 4,7 |
| NAO-50/1 | 0,026 | 0,017 | 0,471 | 1,4 | 5,3 |
| NAO-75/1 | 0,018 | 0,012 | 0,421 | 1,0 | 4,7 |

Таблица 6 – Индивидуальный прирост компонентов в пленке NAO за цикл

* - ожидаемые значения

Фазовый состав образцов *NO*, *NAO-75/1* и *NAO-50/1* соответствует кубической (Fm-3m) модификации оксида никеля с параметром решетки a = 4,182 Å, 4,101 Å и 4,089 Å соответственно. Увеличение содержания алюминия приводит к уменьшению параметра кубической решетки. Образцы *NAO-25/1* и Al₂O₃ рентгеноаморфны. Чистый NiO имеет слой с однородной плотностью 6,6 г/см³, которая сравнима с плотностью компактного материала. Введение в состав покрытия алюминия (*NAO-75/1*) приводит к увеличению шероховатости и снижению плотности пленки до 5,12 г/см³, изменение плотности может быть связано с образованием алюмината никеля ($\rho_{Ni(AlO2)2} = 4,50$ г/см³).

ЦВА покрытий оксида алюминия показала наличие усилений тока около 1,9 В на анодной и 1,34 В на катодной кривых ЦВА, которое связано с электрохимической активностью соединений алюминия, интенсивность обнаруженных пиков мала по сравнению с NiO и NAO (рисунок 7). На кривых анодного полуцикла NAO наблюдается три пика 1,6, 1,9 и 2,23 В. Максимумы в области 2,23-2,29 В связаны с электрохимической активностью оксида никеля. Увеличение концентрации никеля в сопровождается усилением интенсивности пика. Интенсивность пленках И расположение пика при 1,9 В остается без видимых изменений для всех образцов *NAO*, скорее всего, данный пик может быть вызван непосредственным участием соединений алюминия в электрохимических процессах. Пик при 1,55 В смещается в область больших потенциалов при увеличении содержания никеля в пленке и связан с образованием электрохимически активного ПКС.

Пленки NAO при плотности тока 10 мкA/см² ($\approx 0,5$ С) имеют удельную 850–950 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻². С емкость увеличением содержания никеля наблюдается рост емкости пленок в ряду NAO-50/1, *NAO-75/1* NiO. И При увеличении плотности тока в 60 раз (≈50C) наблюдается умеренное снижение 30-43%. емкости на Наименьшее снижение емкости проявляется у образца *NAO-75/1* (≈30%). При этом кулоновская эффективность для всех покрытий в среднем превышает 100%. Покрытия





оксида алюминия, в сравнении с серией образцов *NAO*, имеют низкую удельную емкость во всем диапазоне разрядных плотностей тока.

Ha основании экспериментально полученных емкостей отдельных оксидов никеля и алюминия и химического состава образцов, предполагалось, что ожидаемая емкость NAO должна быть меньше, чем у чистого оксида никеля. Однако экспериментальные емкостей значения на первых зарядно-разрядных циклах оказались выше, что связано с электрохимической активностью соединений алюминия, возможно, алюмината никеля. (рисунок 8).





После 75 зарядно-разрядных циклов при плотности тока 125 мкА/см² пленки NiO показали увеличение удельной емкости на 30%, в то время как для *NAO-75/1* и *NAO-25/1* рост удельной емкости составил порядка 10%, а у *NAO-50/1* не более 2%. Таким образом, наличие в пленках алюминия замедляет рост ПКС и, как следствие, деградацию анода.

В четвертой главе рассмотрены подходы с применением суперциклов и получением мультислойных пленок методом молекулярного наслаивания для формирования тонкопленочного *катодного материала* на базе никелата лития. Выявлены физико-химические особенности формирования *катодных материалов* на кремниевой и стальной подложках.

Для получения тонкопленочных катодных материалов никелата лития на базе системы Li-Ni-O (LNO) по методу МН были проанализированы литийсодержащие соединения, среди которых В настоящее время активно используются: бис(триметилсилил)амид лития (C₆H₁₈LiNSi₂, LiHMDS) и трет-бутоксид лития ((CH₃)₃COLi, LiO^tBu). Отличительной чертой перечисленных металлоорганических реагентов лития является низкое давление насыщенного пара. LiHMDS обладает более высокой летучестью, что позволяет применять более низкие температуры испарителя. В качестве источника никеля использовался никелоцен по ранее разработанным методикам.

При исследовании подхода суперциклов для получения системы Li-Ni-O состав контролировали за счет варьирования числа напусков оксидов лития и никеля в суперцикле (*LNO-1/1, LNO-1/2, LNO-1/3* и *LNO-1/10*). СПЦ у оксида никеля составляет порядка 0,012 нм/цикл, что на порядок меньше, чем у оксида лития (0,122 нм/цикл). СПЦ_{LNO} уменьшается, а СПСЦ_{LNO} увеличивается с увеличением числа напусков NiCp₂ (рисунок 9). Полученные фактические значения близки к ожидаемым.



Поверхность пленок преимущественно состоит из лития, кислорода и углерода. Следует отметить, что образцы серии Li-Ni-O характеризуются большой концентрацией углерода на поверхности (выше 50 ат.%), наличие углеродных загрязнений связано с взаимодействием покрытий с воздушной атмосферой. Концентрация лития варьировалась в пределах 20-30 ат.%, никель был обнаружен только в образцах LNO-1/3 и LNO-1/10, его содержание не превышало одного процента. Также было обнаружено небольшое количество кремния (1-2 ат.%) и азота (<0,5 ат.%), что указывает на присутствие примесей из LiHMDS.

Пленки LNO-1/3 и LNO-1/10 после синтеза не содержат кристаллических фаз, а после отжига на воздухе в течение 10 мин при 800 °С (LNO-1/3-800 и LNO-1/10-800) появляются фазы силикатов лития (Li₂SiO₃ и Li₂Si₂O₅). Никельсодержащих фаз не обнаружено.

Поскольку применение суперциклов подхода для получения никелата лития оказалось безрезультативным, в последующем использовали подход для получения мультислойных структур оксидов никеля и лития (LNO-M) с последующей термической обработкой (ТО) в течение 10 минут при 800 °C (LNO-M-800). Для этого была реализована схема синтеза, представленная на рисунке 10а. Использование слоя LNO-1/3 обеспечивало большую устойчивость К атмосфере воздуха. Анализ химического состава LNO-M по толщине пленки показал соответствие программе (рисунок 10б). синтеза Для LNO-M-800 образцов химический состав по



Рисунок 10 – Схема синтеза *LNO-М* и химический состав (РФЭС) по глубине образца *LNO-М*

толщине практически не меняется: кислород, литий, кремний, никель и железо равномерно распределены по всей толщине пленки. Концентрация хрома увеличивается по мере увеличения времени травления. Углерод в основном присутствует на поверхности, но его концентрация значительно ниже, чем до ТО. Присутствие железа и хрома в пленке, очевидно, вызвано диффузией элементов из стальной подложки.

Фазовый состав образцов *LNO-M* до и после ТО характеризуется интенсивными рефлексами NiO. Параметры кубической решетки составили 0,417 и 0,419 нм для *LNO-M* и *LNO-M-800* соответственно, данные значения близки к параметру решетки для

образца оксида никеля (0,416 нм). После отжига интенсивность пика (111) увеличилась и появились несколько новых рефлексов, соответствующих силициду лития (Li₂₂Si₅) и силикату лития (Li₂Si₂O₅).

19

На микрофотографиях поверхности *LNO-M-800* на подложке из стали (рисунок 11а) наблюдается неоднородное покрытие из двух типов структур: (1) кристаллы размером 50-250 нм (см. вставку 1 на рисунке 11а), которые образуют «рыхлую» поверхность; (2) кристаллы треугольной формы размером 250-500 нм (см. вставку 2 на рисунке 11а). Кристаллы второго типа образуют «ступенчатую» поверхность, а их агломераты распространяются на несколько десятков микрон. «Ступенчатая» поверхность (вставка 2 на рисунке 11а) была выбрана для изготовления ламел, поскольку она содержит крупные кристаллиты с острыми гранями.



Рисунок 11 – а) – СЭМ морфологии и б) – ПЭМ поперечного скола образца LNO-M-800

Карты распределения Ni, O, Fe, Cr и Si с использованием ПЭМ представлены на рисунке 12. Равномерное распределение элементов в объеме кристалла соответствует

ПЭМ

200 нм

Fe

Cr

результатам РФЭС. Слой 2 на рисунке 11б преимущественно состоит из О, Si и Cr. Высокие концентрации кислорода, железа и хрома связаны с диффузией элементов из подложки. Высокое содержание кремния обусловлено его наличием в пленке *LNO-M* до TO.

На рисунке 13 с ПЭМ (область, обозначенная стрелкой на Рисунок 12 – ПЭМ LNO-M-800 и карты распределения рисунке 11б) после обработки с элементов преобразования Фурье отчетливо наблюдается многослойная помощью кристаллическая структура без дефектов. С использованием дифракции электронов (ДЭ) был произведен анализ параметров решетки (рисунок 136). Для трех наиболее наборов рефлексов ((003), (101) и (104)) были определены интенсивных межплоскостные расстояния (4,78, 2,47 и 2,06 Å соответственно), которые соответствуют структуре никелата лития (LiNiO₂).

С интенсивностью меньшей наблюдаются И другие атомные LiNiO₂. плоскости Слоистые структуры наблюдались не на всех изображениях с ПЭМ. ДЭ не помогла идентифицировать посторонние фазы. Так как присутствие атомов Fe, Cr и др. искажает параметры в структуре решетки усложняет процесс И идентификации фазового состава.



Рисунок 13 – а) – изображение с ПЭМ; б) – ДЭ

30

Образцы LNO-M посте ТО 700, 800 и 900 °С (LNO-M-700, LNO-M-800 и LNO-M-900 соответственно), Ni-O и стальная подложка были исследованы с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 14а). По сравнению с чистой стальной подложкой и NiO образцы LNO-M посте ТО показали большие интегральные площади для анодного и катодного полуциклов с положениями максимумов усилений тока 4,3 В (20-26 мкА) и 3,75 В (5-10 мкА) соответственно, что свидетельствует о протекании процессов, характерных для катодных материалов никелатов лития.



Для образцов LNO-1/10 с ТО при 700 °С (LNO-1/10-700) характерно резкое падение емкости (синяя кривая, рисунок 14б). Наблюдаемый эффект может быть вызван недостаточной температурой ТО. Повышение температуры до 800 °С сопровождается изменением вида разрядных кривых и повышением разрядной емкости. Последующее повышение температуры ТО до 900 °С не привело к значительному увеличению разрядной емкости, но снизило кулоновскую эффективность (до 80%) И циклическую стабильность. Таким образом, электрохимически активная фаза никелата лития, вероятно, образуется при температурах ТО около 800 °C, время ТО для всех температур было 10 минут.

Для образцов катодного материала наблюдается типичное снижение разрядной емкости с увеличением тока разряда (рисунок 14в), при максимальной силе тока разряда (80 мкА) разрядная емкость варьировалась в диапазоне 10-17 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (20-30С). Последующее уменьшение разрядного тока до 20 мкА приводило к увеличению разрядной емкости, хотя наблюдаемые значения были меньше, чем в начале циклирования. Результаты удельных электрохимических характеристик (20-26 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻²) хорошо соотносятся с литературными данными для катодных материалов, полученных с использованием АСО (таблица 7).

| Образцы | Сабс, мкА·ч | C_0 , мкА·ч·мкм ⁻¹ ·см ⁻² | Толщина, нм | I _p , мкА/С _p | | | | | |
|--|-------------|---|-------------|-------------------------------------|--|--|--|--|--|
| Расчетные значения на базе порошков катодов | | | | | | | | | |
| LiCoO ₂ | 15,30 | 78,3 | | -//0,2C | | | | | |
| LiFePO ₄ | 10,58 | 54 | 100 | -//0,1C | | | | | |
| LiMn ₂ O ₄ | 10,07 | 51,4 | 100 | -//1,0C | | | | | |
| LiNiO ₂ | 20,1 | 103 | | -//0,5C | | | | | |
| | | Тонкие пленки АСО | | | | | | | |
| LiCoO ₂ | 3,2 | 27 | 60 | 0,5//0,35C | | | | | |
| LiFePO ₄ | 0,57 | 10,9 | 55 | 1//- | | | | | |
| Li _x Mn ₂ O ₄ | 9,06 | 53,75 | 86 | 200//14C | | | | | |
| LNO-M-800 | 3,6 | 20,7 | 88 | 20//5,3C | | | | | |
| LNO-M-900 | 4,5 | 26 | 88 | 20//5,5C | | | | | |

Таблица 7 – Характеристики тонкопленочных катодов

Примечание: C_{abc} – абсолютное значение емкости; C_0 – емкость пленки толщиной 1 мкм и площадью 1 см²; I_p – сила тока разряда; $1C_p$ – сила тока, необходимая для полного разряда аккумулятора за один час; C – удельная емкость;

В составе катодных материалов, полученных с использованием LiHMDS, в объеме пленки присутствует кремний, после ТО появляются фазы силикатов лития, что может снижать эффективность электрохимических процессов и занижать удельные емкостные показатели. В случае использования LiO^tBu необходимо нагревать испаритель до максимально возможной температуры (218 °C). При температуре синтеза 300 °C СПЦ_{LO} составляет порядка 0,11 нм/цикл, что меньше, чем при использовании LiHMDS (0,16 нм/цикл). При попытках получения никелата лития с использованием подхода суперциклов и применением LiO^tBu значимого количества никеля в объеме пленки не обнаружено. Таким образом, можно заключить, что при использовании подхода суперциклов наслаивание никельсодержащего слоя на поверхности литийсодержащего отсутствует для обоих литийсодержащих реагентов,

что может быть связано с взаимодействием функциональных групп поверхности с одновалентным литием и протеканием поверхностных реакций по затухающему механизму.

Для получения никелата лития, в том числе и допированного кобальтом, необходимо использовать мультислойный подход с последующей термообработкой. Таким образом, на пленки смешанного оксида никеля-кобальта наносили оксид лития с использованием LiO^tBu, пассивировали слоем оксида кобальта (100 циклов) для улучшения устойчивости к воздушной атмосфере, а затем отжигали при температуре 800 °C в течение 1-5 минут.

Полученные пленки на кремнии до ТО равномерные и сплошные. Распределение элементов по глубине пленки (анализ РФЭС) соответствует программе синтеза. Внешние слои пленки включают углеводородные загрязнения и примесь карбоната лития. Спектры, полученные после травления, характеризуют область оксида лития с небольшой примесью оксида кобальта.

Анализ микрофотографий поверхности покрытий на кремнии показал, что до ТО присутствуют светлые единичные включения размером 10–20 нм (рисунок 15а). Снимки поперечного разреза позволяют судить о неоднородной плотности верхнего литийсодержащего слоя (рисунок 15в) с перепадами по высоте до 30 нм. Нижний слой *NCO* однороден и имеет толщину порядка 40 нм. Максимальная фактическая толщина пленки составляет порядка 60 нм. После ТО на поверхности и в верхнем слое наблюдаются кристаллиты округлой формы с линейными размерами 50–150 нм (рисунок 15б, г). Ярко выраженный контраст слоёв после ТО не наблюдается, что свидетельствует о перераспределении элементов и перестроении кристаллической структуры в целом. Граница пленки и кремниевой подложки становится «криволинейной», что свидетельствует о взаимном проникновении элементов и сходной плёнки в кремниевую подложку и наоборот. Толщина пленки после ТО остается в пределах 60 нм.



Рисунок 15 – а, б) СЭМ микрофотографии во вторичных электронах образца до и после ТО; в, г) микрофотографии поперечного среза с ПЭМ

В случае образца до ТО карты химических элементов поперечного среза плёнок свидетельствуют о равномерном распределение Ni и Co в слое оксидов переходных металлов с атомным соотношением Ni/Co равным 1,22 (рисунок 16а). В слое *NCO* распределение кислорода однородное, в слое *LO* интенсивность сигнала кислорода слабая ввиду низкой плотности слоя.

После ТО наблюдается значительное перераспределение Ni по толщине пленки Элементное картирование количественный (рисунок 16б). И микроанализ часть никеля перераспределилась свидетельствуют O TOM, ЧТО основная В микрокристаллах в верхней части покрытий, где его содержание составляет 21 ат.% (обогащенные никелем области, атомное соотношение Ni/Co – 1,65). Незначительные количества никеля диффундировали в подложку кремния (светлые клиновидные включения в подложке кремния). При этом распределение кобальта после отжига осталось равномерным по объёму пленки. Кремний диффундирует в объём пленки, в областях с преобладанием кобальта его содержание составляет порядка 17 ат.%, в микрокристаллах порядка 6 ат.% (рисунок 16б). Анализ спектров СХПЭЭ совместно с данными РФА и ПЭМ позволяет подтвердить присутствие Li в сферических кристаллитах путем сдвига низкоэнергетического фронта на энергиях 57-62 эВ в сравнении с промежуточным слоем (рисунок 16в).



Рисунок 16 – ЭДС карты – а) до и б) после ТО; в) СХПЭЭ областей после ТО

Фазовый состав покрытия до отжига характеризуется фазой NiO·CoO со структурой Fm-3m. Кристаллической структуры литийсодержащего слоя не наблюдается. После термообработки также наблюдается наличие фаз NiO·CoO, Li₂NiO₃ с моноклинной структурой типа Li₂MnO₃ (C2/*m*) и низкоинтенсивные пики слоистой структуры катодных материалов LiNi_xCo_{1-x}O₂ (R $\overline{3}$ m). Кроме того, имеются слабые рефлексы CoSi₂/NiSi₂ (Fm-3m).

На микрофотографиях образцов с ПЭМ до ТО видны области аморфноподобного контраста литийсодержащего слоя и хорошо упорядоченного слоя *NCO* с поликристаллической структурой (рисунок 17а). ДЭ кристаллического слоя *NCO* показала наличие кубической фазы оксида переходных металлов со структурным типом Fm-3m (рисунок 17в) и межплоскостными расстояниями 2,43 Å и 2,10 Å.

ПЭМ изображения после ТО для слоев, обогащенных Ni и Co, показывают упорядоченный контраст атомных плоскостей (рисунок 17б). На пленке после ТО видно исчезновение малоугловых границ и присутствие преобладающей ориентации кристаллитов. Преобразование Фурье изображений области с повышенным содержанием Ni показывает наличие межплоскостных расстояний равных 4,02–4,08 Å и 2,65–2,71 Å, что хорошо соотноситься с плоскостями (110) и (111) фазы Li₂NiO₃ (C2/m) (рисунок 17г). Предположительно, фазовый состав пленки после ТО представляет собой твердые растворы Li₂NiO₃ (моноклинная структура) и LiNi_xCo_{1-x}O₂ (слоистая структура) с различным соотношением никеля и кобальта. Полученные кристаллические структуры аналогичны шире изученным катодным материалам с высокой энергоёмкостью (xLi₂MnO₃·(1–x)LiMO₂, где M = Ni, Co, Mn).



Рисунок 17 – Микрофотографии с ПЭМ а) – до ТО, в) – после ТО и электронная дифракция с ПЭМ б) – до ТО, г) – после ТО

Анализ микрофотографий после ТО на стали показал, что формируется равномерная кристаллическая структура по всей площади поверхности (рисунок 18). В результате ТО происходит изменение химического состава пленки, в составе покрытия появляется железо (до 14 ат.%,), диффундирующее из подложки. Стоит отметить, что хром, в отличии от железа, в меньшей степени диффундирует в синтезируемый катодный материал, что может быть использовано для предотвращения диффузии железа путем создания барьерного слоя хрома.

Электрохимические исследования показали, что на кривых ЦВА (анодных и катодных) присутствует характерные для никелата лития усиления тока.

Циклирование при токах разряда от 20 до 80 мкА показало изменение емкости от 3,2 до 2,0 мкА.ч. Кулоновская эффективность при циклировании разными токами выросла до 95%. Циклические испытания в течение 50 циклов заряд/разряд током 20 мкА показали стабильность характеристики емкости от 3,0 до 2,7 мкА.ч.



Рисунок 18 – Карты распределения элементов после ТО

Пятая глава посвящена исследованию процесса формирования слоя *твердого* электролита, получению системы катод-твердый электролит и оценке эффективности работы электрохимической системы.

В рамках получения системы Та-О были определены условия синтеза тонких пленок оксида тантала (V) с использованием этоксида тантала (Ta(OEt)₅) и удаленной кислородной плазмы по методу МН. При температуре испарителя 190 °C и температурах реактора 250-300 °C постоянная роста 0,049 нм/цикл.

Исследование пленок оксида тантала методами РФЭС и ЭДС показало, что пленки не содержат непрореагировавших углеродсодержащих остатков реагента, стехиометрическое соотношение тантала и кислорода близко к Ta₂O₅. Пленки имеют однородную морфологию, низкую шероховатость и высокую плотность (7,98 г/см³), близкую к объемному оксиду тантала (V) (8,18 г/см³). Покрытия являются рентгеноаморфными, ТО при 800 °С приводит к образованию орторомбической структуры. СПЦ на нержавеющей стали составляет 0,061 нм/цикл. Поверхность неоднородна и состоит из плотно расположенных частиц размером от нескольких десятков до ста нанометров.

В рамках получения твердого электролита системы Li-Ta-O (*LTO*) использовали подход суперциклов с применением Ta(OEt)₅, LiO^tBu и удаленной кислородной плазмы, соотношение напусков LiO^tBu/Ta(OEt)₅ в суперцикле было 1 к 2. Соотношения были выбраны на основании СПЦ отдельных оксидов металлов и опирались на литературные данные, в которых показано, что с увеличением содержания лития в Li_xTaO₃ от 0,32 до 0,98 происходит улучшение литий-ионной проводимости на два порядка, а при более высокой концентрации лития происходит снижение проводимости.

Исследование пленок твердого электролита *LTO*, полученных с использованием метода MH, показало, что наращивание при заданных условиях соответствует ожидаемому и составляет 0,21 нм/суперцикл. Пленки являются рентгеноаморфными. Согласно РФЭС на поверхности образцов обнаружены: литий, тантал, кислород и углерод. После травления углерод не обнаружен. В пленках имеется небольшой градиент химических элементов: содержание лития в объеме меньше, чем на поверхности, а доля тантала возрастает с увеличением времени травления. СЭМ

поверхности пленок на кремнии свидетельствует об однородности толщины и гомогенности покрытия. Анализ кривых ЦВА для *LTO* на стали показывает отсутствие усилений тока в исследуемой области потенциалов (3,0-4,3 В).

Получение и исследование тонкопленочной системы катод-функциональный слой электролита: при разработке экспериментальных образцов твердого положительных электродов использовали подложку из нержавеющей стали с покрытием металлического хрома (для предотвращения диффузии железа в катодный материал). Для получения катодного материала была реализована многослойная программа синтеза. Мультислойная структура представляла собой слой Ni-Co-O (NCO) толщиной 40 нм, на который наносили покрытие (15 нм) системы Li-O с небольшим напуском никелевого реагента по программе суперциклов. ТО проводили в воздушной атмосфере при 800 °C в течение 1 мин, после этого на поверхность катодной структуры (LNCO) наносили слой Li-Ta-O (LTO), рисунок 19. Пленка катодного материала имеет ярко выраженную поликристаллическую структуру, которая образуется на этапе термообработки. Фазовый состав LNCO, определенный методом ДЭ, соответствует кристаллической структуре R3m. Согласно ЭДС и РФЭС элементы равномерно распределены по поперечному сечению пленки, соотношение переходных металлов составляет Ni:Co=7:3. Таким образом, тонкопленочный катодный материал представляет собой слоистую структуру типа LiNiO₂ со стехиометрическим составом близким к LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂. Сокращение времени отжига и введение буферного слоя хрома положительно влияют на однородность структуры и состава.

Пленка *LTO* толщиной порядка 4 нм равномерно покрывает поверхность катода (рисунок 19). Отсутствие полос дифракционного контраста на ПЭМ позволяет сделать вывод об аморфности покрытия, что согласуется с результатами на кремниевых подложках.



Рисунок 19 – Микрофотография поперечного среза тонкопленочной системы

Для *LTO* слоя наблюдается градиент концентрации Li, Ta и O на поверхности и после травления (РФЭС). Изменение концентрации лития по толщине *LTO* покрытия вызвано его диффузией к поверхности во время синтеза ввиду его высокой

подвижности. На поверхности состав близкий к Li₃Ta_{1.1}O₄ (без учета C), что хорошо соотноситься с соединением Li₃TaO₄. На границе с катодом соотношение элементов становиться Ta_{1.7}O₅, что близко к Ta₂O₅.

После электрохимического циклирования фазовый состав соответствует исходной слоистой структуре катодного материала согласно ДЭ (рисунке 20).

наблюдается Для LNCO небольшое размытие межфазных границ, что говорит о протекании побочных реакциях на поверхности тонкопленочного катода с образованием пассивационного (ПC), зарубежной слоя В обозначаемого литературе Electrolyte «Cathode Interphase» (CEI). Толщина ПС варьируется от 5 до 10 нм. По литературным данным ПС представляет собой гетерогенную систему ИЗ элементов катода и электролита с нерастворимых образованием соединений Ni(Co)F, Ni(Co)O, LiF, Li₂O и др.



Рисунок 20 – ПЭМ изображения и электронная дифракция после циклирования *LNCO* и *LTO/LNCO*

Для *LTO/LNCO* видно, что шероховатость поверхности увеличилась и произошло утолщение поверхностного слоя. Для оценки состава пленки функционального слоя *LTO* после циклирования было исследовано изменение его химического состава методом РФЭС до и после травления. В поверхностном слое присутствуют следы углерода преимущественно в составе C-C, C-H и C-O. Тантал в поверхностном слое отсутствует, но хорошо заметен при более длительном травлении. Спектры Ta4f и O1s позволяют предположить, что тантал находится в смешанной степени окисления, преимущественно в виде оксидов Ta_2O_5 и TaO_2 . Сравнительный анализ спектров O1s и Li1s указывает, что литий в поверхностных слоях находится в виде фторида и частично в составе LiOH и/или Li_2O_2 . В поверхностном слое содержится значительное количество фторида никеля, однако после стравливания хорошо заметен никель в нулевой степени окисления и NiO_x. Заметное количество кобальта в виде Co/CoO_x детектируется только после стравливания поверхностного слоя. Таким образом, можно заключить, что неконтролируемое образование ПС меньше на *LTO/LNCO*, чем на *LNCO*.

На основании ЦВА показано, что на первых циклах обе системы имеют схожий характер поведения анодного и катодного полуциклов (рисунок 21). Рассматривая далее анодный полуцикл, можно отметить усиление тока 8,2 мкА при 3,8 В для

LTO/LNCO и при 4 В для LNCO, которое при последующем циклировании снижается для катодов без покрытий. Для LNCO тенденция к снижению электрохимической активности сохраняется с ростом числа циклов, зависимость становится менее симметричной, что отражается в снижении разрядной емкости. Для макетов LTO/LNCO после 3 цикла происходит расщепление анодного пика при 3,8 В на пики с максимумами 4,04 В и 3,63 В. Вероятно это связано с упорядочением структуры и появлением ступенчатого параллельного процесса окисления/восстановления Ni и/или Co. Основной вклад LTO заключается в стабилизации поверхностных процессов.



Результаты импедансной спектроскопии были описаны эквивалентной схемой из предположения, что сопротивления и механизм работы одних и тех же слоев должны быть схожими, а различия проявляются только при наличии пленки *LTO* или ПС. Оба образца имеют одинаковое низкое значение сопротивления электродов и контактов порядка 1,8 Ом. Для обоих систем значения сопротивлений, отражающих вклад катода в полное сопротивление электрода, и параметры, характеризующие диффузию, имеют близкие значение. Сопротивление переносу заряда для пленки *LTO* меньше вследствие наличия механизма проводимости самой пленки, что подтверждают данные ЦВА и РФЭС. Проводимость пленки ПС на порядок ниже и прослеживается появление емкостной составляющей, которая повышает сопротивление переносу заряда.

Исследование влияния силы тока на разрядную ёмкость и сохранение разрядной ёмкости в процессе циклирования (рисунок 22) показало, что покрытие *LTO* способствует сохранению разрядной емкости катода и препятствует прямому взаимодействию катода и электролита, снижает скорость образования ПС и осуществляет защитные функции для катода. Стабилизация поверхности катод-электролит отражается и на кулоновской эффективности, повышая ее значение до 95%.





Заключение

1. Разработаны научно-технологические подходы, заключающиеся В целенаправленном управлении составом И свойствами наноразмерных тонкопленочных анодных материалов на основе никельсодержащих оксидов металлов и тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, с использованием метода молекулярного наслаивания.

2. Установлены физико-химические закономерности по получению пленок оксида никеля методом молекулярного наслаивания с использованием NiCp₂ и удаленной кислородной плазмы: оптимальный температурный диапазон синтеза составил 200–300 °C со средним приростом толщины покрытия за технологических цикл (СПЦ) порядка 0,01 нм/цикл; пленки оксида никеля имеют кубическую структуру Fm-3m с плотностью близкой к компактному NiO и шероховатостью менее 1 нм; в составе оксида никеля присутствуют примеси углерода.

3. Тонкие пленки твердого раствора оксида никель-кобальта получены с использованием никелоцена, кобальтоцена и удаленной кислородной плазмы с применением метода молекулярного наслаивания. На основании анализа химического состава сделан вывод о стимулировании СПЦ слоя СоО на поверхности NiO. Полученные пленки имеют кубическую структуру Fm-3m и однородный химический состав по толщине. Шероховатость пленок с увеличением содержания кобальта увеличивается до единиц нм, на поверхности покрытий с наименьшим содержанием никеля наблюдаются разнонаправленные нанопроволоки.

4. При получении пленок системы Ni-Al-O установлено, что СПЦ системы Ni-Al-О значительно выше, чем для чистых оксидов металлов. Показано стимулирование наращивания слоя оксида алюминия на слое оксида никеля с образованием алюмината никеля. При увеличении содержания алюминия до 45 ат.% структура становится аморфной.

5. Показана электрохимическая активность тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов (анодные материалы), удельная емкость которых составила более 1400 мА·ч/г, что превышает известные из научной литературы значения (на $\sim 20\%$). Продемонстрирована высокая обратимость электрохимических процессов, в том числе и при высоких плотностях тока (до 50С). Выявлена тенденция к увеличению емкости с увеличением числа зарядно-разрядных циклов, которая была связана с образованием побочного конверсионно-емкостного слоя (ПКС). На примере системы Ni-Co-O показано влияние отдельных компонентов (оксида никеля, оксида кобальта и ПКС) на емкость. Большее увеличение побочной электрохимическую емкости при электрохимических испытаниях происходит с увеличением содержания никеля в составе пленок. Для системы Ni-Al-O показано, что присутствие алюминия замедляет рост ПКС, в целом, не меняя общую емкость.

6. Для получения тонкопленочных катодных материалов никелатов лития с использованием метода молекулярного наслаивания обоснована необходимость применения мультислойного подхода с последующей термической обработкой (TO) и использование диффузионного барьерного покрытия между материалами катода и подложки. В отсутствии диффузионного барьера в процессе TO на кремнии формируются частицы округлой формы с линейными размерами 50–150 нм и наблюдается перераспределение Ni по толщине пленки, основная часть которого сосредотачивается в верхней части покрытия. При использовании стальной подложки без диффузионного барьера после TO обнаружены значительные примеси железа.

7. Показана электрохимическая активность тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелатов лития, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания. Снижение количества примесей из реагентов и подложки, а также уменьшение времени термической обработки положительно влияют на обратимость электрохимических процессов. Значения удельной емкости для катодных материалов соответствуют 20-26 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (при токах разряда 5-7С), что сопоставимо с промышленными порошковыми катодными материалами.

8. На примере тонкопленочного катодного материала никелата лития, допированного кобальтом (LiNi_{0,7}Co_{0,3}O₂) показано положительное влияние слоя *твердого электролита* системы Li-Ta-O на эффективность работы электрохимической системы: пассивирующая пленка образуется на твердом электролите в меньшем объеме, чем на чистом катодном материале, что позволяет снизить сопротивление тонкопленочной системы и повысить кулоновскую эффективность (до 95 %). Циклические электрохимические испытания выявили сохранение разрядной емкости (32 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻²) и меньшую деградацию поверхности при использовании покрытия твердого электролита.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Максимов М.Ю. Использование эквивалентного напуска реагентов при получении покрытий Ni-Mn-O методом молекулярного наслаивания/

Максимов М.Ю., Ежов И.С., Назаров Д.В., Вишняков П.С., Коштял Ю.М., Румянцев А.М., Кумар Р., Попович А.А.// Журнал прикладной химии – 2022. – Т. 95, № 3 – С.323–327.

2. Вишняков П.С. Синтез и электрохимические характеристики нанопокрытий твердого электролита литированного оксида тантала/ Вишняков П.С., Peng S., Максимов М.Ю.// Материаловедение. Энергетика – 2021. – Т. 27, № 4 – С.106–116.

3. Максимов М.Ю. Атомно-слоевое осаждение оксидной системы литийкремний-олово для твердотельных тонкопленочных литиевых источников тока/ Максимов М.Ю., Митрофанов И.В., Назаров Д.В., Попович А.А.// Технология металлов – 2019. – Т. 11 – С.47–48.

4. Попович А.А. Синтез и свойства катодного материала Li_{1.17}Ni_{0.12}Co_{0.13}Mn_{0.58}O₂ для литий-ионных аккумуляторов/ Попович А.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О., Новиков П.А., Коштял Ю.М., Румянцев А.М.// Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89, № 10 – С.1285–1289.

5. Новиков П.А. Исследование структурных изменений катодного материала LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ для литий-ионных аккумуляторов с помощью рентгеновской дифрактометрии в режиме in situ/ Новиков П.А., Ким А.Э., Пушница К.А., Циншэн В., **Максимов М.Ю.**, Попович А.А.// Журнал прикладной химии – 2019. – Т. 92, № 7 – С.920–926.

6. Попович А.А. Циклическая стабильность анодного материала на основе оксида олова (IV) для тонкопленочных источников тока/ Попович А.А., Максимов М.Ю., Новиков П.А., Силин А.О., Назаров Д.В., Румянцев А.М.// Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89, № 4 – С.539–544.

7. Попович А.А. Получение пленок оксида олова (IV) при низких температурах для тонкопленочных литиевых источников тока/ Попович А.А., **Максимов М.Ю.**, Назаров Д.В., Новиков П.А., Силин А.О., Шамшурин А.И.// Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89, № 5 – С.673–676.

8. Попович А.А. Применение метода атомно-слоевого осаждения для создания тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов на основе оксида олова IV/ Попович А.А., Максимов М.Ю., Никифорова О.В., Хайдоров А.Д.// НТВ СПбПУ – 2014. – Т. 195, № 2 – С.141-148.

9. Попович А.А. Повышение циклического ресурса электродов на основе LiCoO₂, применяемых в литий-ионных аккумуляторах/ Попович А.А., **Максимов М.Ю.**, Румянцев А.М., Новиков П.А.// Журнал прикладной химии – 2015. – Т. 88, № 5 – С.831–832.

Публикации в изданиях из списка SCOPUS и Web of Science:

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

11. Sui Y. Synergy of oxygen defects and structural modulation on titanium niobium oxide with a constructed conductive network for high-rate lithium-ion half/full batteries/ Sui

Y., Guan J., Li K., Feng Y., Peng S., Maximov M., Liu Q., Yang J., Geng H.// Inorganic Chemistry Frontiers -2023. - V. 10, No 8 - P.2304-2313.

12. Kandpal S. Plasma assisted atomic layer deposition NiO nanofilms for improved hybrid solid state electrochromic device/ Kandpal S., Ezhov I., Tanwar M., Nazarov D., Olkhovskii D., Filatov L., **Maximov M.**, Kumar R.// Optical Materials – 2023. – V. 136 – ID.113494. – 8 p.

13. 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, № 10 – ID.184. – 41 p.

14. Li G. Growth of the Cycle Life and Rate Capability of LIB Silicon Anodes Based on Macroporous Membranes/ Li G., Rumyantsev A., Astrova E., **Maximov M.**// Membranes – 2022. – V. 12, № 11 – ID.1037. – 13 p.

15. Chumak M. Influence of NiO ALD Coatings on the Field Emission Characteristic of CNT Arrays/ Chumak M., Filatov L., Ezhov I., Kolosko A., Filippov S., Popov E., Maximov M.// Nanomaterials – 2022. – V. 12, № 19 – ID.3463. – 9 p.

16. Parfeneva A. Influence of Fluoroethylene Carbonate in the Composition of an Aprotic Electrolyte on the Electrochemical Characteristics of LIB's Anodes Based on Carbonized Nanosilicon/ Parfeneva A., Rumyantsev A., Lozhkina D., **Maximov M.**, Astrova E.// Batteries – 2022. – V. 8, N_{2} 8 – ID.91. – 13 p.

17. Chernyavsky V. Structural features of complete and partial activation of Li-rich cathodes studied by in-situ XRD/ Chernyavsky V., Kim A., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// Electrochimica Acta – 2022. – V. 414 – ID.140237. – 13 p.

18. Khramenkova A. V. Synthesis, structure investigation and future prospects of transition metal oxides/carbon cloth hybrids as flexible binder-free anode materials for lithium- ion batteries/ Khramenkova A.V., Moshchenko V.V., Yakovenko A.A., Pushnitsa K.A., Pavlovskii A.A., **Maximov M.Y.**// Materials Letters – 2022. – V. 329 – ID.133250. – 4 p.

19. 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.

20. 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., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// Ionics – 2022. – V. 28. – P.1-13.

21. 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., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// Nanomaterials – 2021. – V. 11, N_{2} 4 – ID.907. – 18 p.

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

23. Fedorov P. Plasma enhanced atomic layer deposition of solid-state electrolyte Li-Ta-O for solid-state batteries/ Fedorov P., Olkhovskii D., Nazarov D., Chernyavsky V., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// NANOCON Conference Proceedings – 2021. – P.120–125.

24. Mitrofanov I. Electrochemical activity of lithium nickel oxide thin-film cathodes obtained by ALD/ Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Kim A., Rumyantsev A., Medvedev O., Lyutakov O., Popovich A., **Maximov M.**// NANOCON Conference Proceedings – 2021. – P.202–207.

25. Ezhov I. Application of manganese oxide thin-films obtained by ALD for Li-ion batteries anode/ Ezhov I., Vishniakov P., Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// NANOCON Conference Proceedings – 2021. – P.231–236.

26. Mitrofanov I. Nickel-cobalt oxide thin-films anodes for lithium-ion batteries/ Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Ezhov I., Fedorov P., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M.**// NANOCON Conference Proceedings – 2021. – P.196–201.

27. Maximov M. Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries/ **Maximov M.**, Nazarov D., Rumyantsev A., Koshtyal Y., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Medvedev O., Popovich A.// Energies – 2020. – V. 13, N_{0} 9 – ID.2345. – 24 p.

28. Kolchanov D. Inkjet Printing of Li-Rich Cathode Material for Thin-Film Lithium-Ion Microbatteries/ Kolchanov D., Mitrofanov I., Kim A., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Sergeeva E., Vinogradov A., Popovich A., **Maximov M.**// Energy Technology – 2020. – V. 8, N_{2} 3 – ID.1901086. – 11 p.

29. Mitrofanov I. Synthesis of lithium and cobalt oxides systems by the ALD method to obtain lithium cobalt oxide cathode for thin-film LIBs/ Mitrofanov I., Ezhov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Kim A., Rumyantsev A., Popovich A., **Maximov M**.// NANOCON Conference Proceedings – 2020. – P. 251-256.

30. Koshtyal Y. Electrochemical performance of lithium-nickel oxide thin films obtained with use of atomic layer deposition/ Koshtyal Y., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., **Maximov M**.// NANOCON Conference Proceedings – 2020. – P.238-243.

31. Nazarov D. Atomic layer deposition of lithium-silicon-tin oxide nanofilms for high performance thin film batteries anodes/ Nazarov D., Mitrofanov I., **Maximov M**.// Solid State Phenomena – 2020. – V. 299 – P.1058-1063.

32. 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, № 5 – ID.301. – 16 p.

33. Korobov D. Features of improved capacity at high discharge rate of K-doped Li-rich cathodes for LIBs/ Korobov D., Mitrofanov I., Pushnitsa K., Kim A., Koshtyal Y., Pechen L., Popovich A., **Maximov M.**// Materials Today: Proceedings – 2020. – V. 30 – P.778–783.

34. Maximov M. Features of the synthesis of lithium-based ternary oxide nanofilms by atomic layer deposition with LHMDS for thin-film LIBs/ **Maximov M.**, Koshtyal Y., Mitrofanov I., Ezhov I., Rumyantsev A., Popovich A.// Materials Today: Proceedings – 2020. – V. 25 - P.6-12.

35. 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.

36. Maximov M.Y. Atomic layer deposition of lithium oxide, tin oxide, and lithiated tin oxide nanofilms for high performance thin film batteries anodes/ **Maximov M.**, Nazarov D., Mitrofanov I., Koshtyal Y.// NANOCON Conference Proceedings – 2019. –P.169–174.

37. Makhonina E. Li-rich and Ni-rich transition metal oxides: Coating and core-shell structures/ Makhonina E., Maslennikova L., Volkov, V., Medvedeva A., Rumyantsev A., Koshtyal Y., **Maximov M.**, Pervov V., Eremenko I.// Applied Surface Science – 2020. – V. 91, N_{0} 1 – P.53-57.

38. Nazarov D. Atomic layer deposition of tin oxide using tetraethyltin to produce highcapacity Li-ion batteries/ Nazarov D., **Maximov M.**, Novikov P., Popovich A., Silin A., Smirnov V., Bobrysheva N., Osmolovskaya O., Osmolovsky M., Rumyantsev A.// Journal of Vacuum Science & Technology A – 2017. – V. 35, N_{2} 1 – ID.01B137. – 11 p.

39. Zhao Y. Facile Synthesis of SiO₂@C Nanoparticles Anchored on MWNT as High-Performance Anode Materials for Li-ion Batteries/ Zhao Y., Liu Z., Zhang Y., Mentbayeva A., Wang X., **Maximov M.**, Liu B., Bakenov Z., Yin F.// Nanoscale Research Letters – 2017. – V. 12, N_{2} 1 – P.1-7.

40. Maximov M. Characterization and Electrochemical Performance at High Discharge Rates of Tin Dioxide Thin Films Synthesized by Atomic Layer Deposition/ Maximov M., Novikov P., Nazarov D., Rymyantsev A., Silin A., Zhang Y., Popovich A.// Journal of Electronic Materials – 2017. – V. 46, No 11 – P.6571-6577.

41. Maximov M. Application of Atomic Layer Deposition in Li-ion Batteries/ **Maximov M**., Novikov P., Rymyantsev A., Koshtyal Y., Nazarov D., Silin A., Popovich A.// NANOCON Conference Proceedings – 2017. – P.296-302.

Патенты:

1. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю**., Силин А.О. Способ получения катодного материала на основе системы Li₂FeSiO₄. Патент RU 2615697 C1, 06.04.2017 г.

2. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О. Способ получения тонкопленочного анода. Патент RU 2622905 C1, 21.06.2017 г.

3. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О. Способ получения тонкопленочного катода. Патент RU 2623104 C1, 22.06.2017 г.

4. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О. Способ получения нанокомпозиционных порошковых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Патент RU 2634306 C1, 25.10.2017 г.

5. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О. Способ получения нанокомпозиционных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Патент RU 2634561 C1, 31.10.2017 г.

6. Попович А.А., Новиков П.А., **Максимов М.Ю.**, Силин А.О. Способ получения нанокомпозиционных порошковых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Патент RU 2638955 C1, 19.12.2017 г.

7. Максимов М.Ю., Ким А., Чернявский В.А. Электрохимическая ячейка для проведения рентгенофазного анализа in-situ. Патент RU 213510 U1, 14.09.2022 г.

8. Максимов М.Ю., Вишняков П.С., Ежов И.С., Ольховский Д.А. Способ модифицирования поверхности катода литий-ионного аккумулятора пленкой оксида титана. Патент, RU 2023114512 A, 03.07.2023 г.