

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
МАКСИМОВА Максима Юрьевича
на тему: «Управление составом и свойствами никельсодержащих оксидных
систем для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов
с использованием метода молекулярного наслаивания»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Разработка новых подходов к созданию материалов для химических источников тока является как никогда **актуальной** темой исследований, в связи с необходимостью повышения времени автономной работы электронных устройств и уменьшением их размеров. Применение современных методов модификации поверхности и создания электродных материалов для различных видов литий-ионных аккумуляторов может способствовать развитию направления в целом. Метод молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения), в связи с возможностью прецизионного контроля толщины слоя и его химического состава имеет ряд возможностей, которые отражены в диссертационной работе Максимова М.Ю.

Содержание работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, поставлены цели и задачи исследования, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, даны сведения о степени достоверности и апробации результатов.

В первой главе (обзорной) рассмотрены тонкопленочные аккумуляторы, электродные материалы литий-ионных аккумуляторов и их получение с использованием метода атомно-слоевого осаждения, а также синтез и влияние функциональных покрытий на свойства литий-ионной электрохимической системы. Представленный анализ текущего состояния исследований по теме диссертации, позволил сформулировать требования к разрабатываемым системам и постановке задач.

Во второй главе приведено описание используемой установки, представлен перечень реагентов и методов исследования состава, структуры и свойств синтезируемых тонкопленочных материалов.

Третья глава посвящена разработке подходов к получению тонкопленочных анодных материалов на базе оксида никеля. В разделе исследованы физико-химические закономерности получения тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O с использованием метода молекулярного наслаивания и установлено влияние химического состава на

электрохимические свойства. Продемонстрирована возможность получения требуемого состава покрытия. Выявлены интересные особенности морфологии поверхности для твердых растворов оксидов никеля и кобальта в зависимости от химического состава покрытия. В рамках электрохимических исследований показано влияние состава на емкостных и мощностные характеристики анодных материалов, которые превышают теоретические значения. Представлено обоснование данного явления, которое заключается в появлении побочного конверсионно-ёмкостного слоя (ПКС) и, в рамках анализа процессов на границе электрод-электролит, разработана методика расчета вклада отдельных компонентов в электрохимическую емкость. На основании представленных данных выявлены составы, которые менее подвержены неконтролируемым побочным процессам.

В четвертой главе рассмотрены подходы к получению тонкопленочного катодного материала на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания. Подход суперциклов при поочередном нанесении оксида никеля и литий-кислородного слоя при различном их соотношении выявил отсутствие существенного содержания никеля в пленках. При использовании многослойных пленок и последующей термической обработки были получены катодные материалы на базе никелата лития. Дальнейшие исследования, изложенные в разделе, демонстрируют варианты уменьшения примесей в катодном материале и возможности улучшения кристаллической структуры никелата лития, что важно для получения высоких электрохимических характеристик.

Пятая глава посвящена исследованию процесса формирования слоя твердого электролита, получению системы катод-твёрдый электролит и оценке эффективности работы электрохимической системы. Показана возможность получения конформных аморфных пленок оксида тантала (V), что позволило получить покрытия твердого электролита на базе танталата лития с аморфной структурой при применении подхода суперциклов. В дальнейшем покрытия твердого электролита наносили на тонкопленочный катодный материал и проводили сравнительную оценку электрохимических характеристик электродов с покрытиями и без. Проведенные импедансные исследования демонстрируют положительное влияние твердоэлектролитного покрытия, которое заключается в повышенной ионной проводимости около 10 раз. Исследования химического и фазового составов до и после электрохимических испытаний показывают изменение состава поверхности, объемная структура катодного материала осталась без видимых изменений, что отражается в улучшении кулоновской эффективности при проведении циклических электрохимических испытаний.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Научные положения,

связанные с разработкой подходов по получению катодных и анодных материалов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, представляются обоснованными на основании большого количества экспериментальных данных, полученных по существующим и вновь разработанным методикам.

Достоверность положений обосновывается использованием большого комплекса методов исследования состава, структуры и свойств. Результаты спектральной эллипсометрии дополняют результаты рентгеновской рефлектометрии, в сочетании с методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией позволили полностью характеризовать состав, структуру и морфологию тонкопленочных систем. Результаты исследований, представленные в диссертации, оригинальны, большая часть опубликована в высокорейтинговых журналах.

Научная новизна заключается в установлении взаимосвязи между последовательностью проведения технологических операций молекулярного наслаивания составом, структурой и свойствами тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O. Определено влияние состава тонкопленочных анодных материалов никельсодержащих оксидов на электрохимические свойства при повышении плотности тока разряда в 80 раз (до 30-40C), выявлено умеренное снижение емкости на 20-30% от первоначальной для ряда составов. Обнаруженное увеличение емкости в процессе электрохимических испытаний для анодных материалов было связано с образованием ранее не описанного в литературе слоя ПКС, определены составы анодных материалов, которые в меньшей степени подвержены образованию ПКС. Разработанный подход к получению тонкопленочных катодных материалов позволил впервые получить никелаты лития в тонкопленочном исполнении методом молекулярного наслаивания. Применение электронной дифракции позволило выявить структурные особенности фазового состава на различных подложках. Работоспособность тонкопленочных катодов была подтверждена электрохимическими исследованиями, в том числе и при повышенных токах разряда до 7C, емкостные характеристики превышают мировые аналоги.

Работа имеет высокую **практическую значимость** как для прикладного применения метода молекулярного наслаивания при получении покрытий оксидов переходных металлов, так и для формирования экспериментальных и макетных структур тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. Применение предложенных подходов в сочетании с технологиями получения микроэлектронных материалов и устройств обеспечит создание автономных чипов, имеющих встроенный твердотельный источник питания. Нанесение покрытий твердого электролита на катодные материалы может быть использовано также в классических литий-ионных аккумуляторах.

Замечания и вопросы по тексту диссертации:

1) В диссертации представлены новые технологические решения, экспериментальные данные по исследованию параметров оксида никеля с использованием циклопенталиенилов никеля (II). Для испарителя использовали температуру 115 °С, хотя на графиках показано, что при 145 °С средний прирост за цикл значительно выше. С чем это связано?

2) В работе показано, что на поверхности состава NCO-1/1 (с низким содержанием никеля) появляются игольчатые структуры. Каким образом морфология поверхности данного состава влияет на электрохимические характеристики электрода?

3) В диссертационной работе представлен большой объем исследований по получению литий-кислородных пленок с применением различных кислородсодержащих реагентов и применению пассивационных слоев оксида алюминия для предотвращения процесса взаимодействия пленок с воздушной атмосферой. Был бы полезным вывод, о степени пассивации поверхности литий-кислородных пленок?

4) В качестве замечания стоит отметить загруженность некоторых рисунков дополнительными сведениями.

Указанные замечания не являются принципиальными, не затрагивают существа выносимых на защиту положений, и не меняют общую высокую оценку диссертационной работы.

Заключение. Характеризуя диссертацию в целом, следует отметить высокий научно-технологический и методический уровень ее выполнения, разнообразие охваченных в работе материалов и их исследований, которые совместно позволяют разработать подходы к получению тонкопленочных материалов для литий-ионных аккумуляторов. В результате работы сформировано новое научно-технологическое направление в российском научном сообществе по применению метода Молекулярного для литий-ионных электрохимических систем. Работа написана качественным языком, количество опечаток и неточностей минимально. Автореферат достаточно полно и объективно отражает ее содержание. Основные результаты работы опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах. Публикации и патенты отражают основные положения работы и позволяют подтвердить личный вклад автора, который был определяющим при формировании цели и задач исследований, выборе и реализации методов анализа состава, структуры и свойств рассматриваемых в работе материалов.

Диссертационная работа Максимова М.Ю. соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от

24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Максимов Максим Юрьевич, заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент



Бобыль Александр Васильевич

доктор физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

тел. 8 (921) 348-06-49

bobyl@theory.ioffe.ru



Подпись Бобыль А.В. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

И.С. Бурдakov