

АМОРФИЗАЦИЯ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ ПРИ ОБРАТИМОМ ВНЕДРЕНИИ ЛИТИЯ

© 2020 г. А. М. Скундин^а, А. А. Мироненко^б, А. С. Рудый^{б, *}, И. С. Федоров^а,
С. В. Васильев^б, Л. А. Мазалецкий^а, Ю. С. Торцева^{а, **}, О. Е. Кузнецов^а

^аЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150003 Россия

^бЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской АН,
ул. Университетская, 21, г. Ярославль, 150007 Россия

*E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

**E-mail: tortseva.julia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 19.03.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

Приведены результаты исследования структуры и фазового состава тонкопленочных положительных электродов литий-ионного аккумулятора на основе оксидов ванадия. Показано, что изначально поликристаллические пленки содержат высшие оксиды V_2O_5 и V_3O_7 , доля которых растет по мере увеличения времени кислородного отжига. В результате циклирования заряд-разряд происходит аморфизация высших оксидов ванадия, тогда как содержание фаз VO_2 и V_2O_3 уменьшается незначительно, а доля оксида VO остается без изменений. Эти данные хорошо согласуются с изменением емкости пленок в процессе их циклирования, что позволяет утверждать, что основной причиной снижения емкости пленок является аморфизация высших оксидов ванадия, обладающих наибольшей удельной емкостью.

DOI: 10.31857/S0544126920050099

ВВЕДЕНИЕ

Ряд оксидов ванадия представляет значительный интерес для разработчиков литий-ионных аккумуляторов благодаря их способности в больших количествах обратимо внедрять литий. Из них наиболее перспективным материалом является пентоксид ванадия V_2O_5 , теоретическая удельная емкость которого составляет $883 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Это существенно выше, чем емкость традиционно ис-

пользуемых материалов, таких как $LiCoO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$ и др. Однако процесс контролируемого формирования пленок оксидов ванадия требуемого состава осложняется тем, что на диаграмме состояния двухфазной системы ванадий-кислород присутствуют около 25 соединений [1]. Из них в пленках, полученных магнетронным распылением, чаще всего наблюдаются:

- V_2O , $VO_{0.9} - VO_{1.3}$, VO_2 ;
- V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} с общей формулой V_nO_{2n+1} ;
- V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} с общей формулой V_nO_{2n-1} .

В интервале температур, при которых производится технологический отжиг пленок, в составе образцов, кроме перечисленных соединений, могут образоваться помимо прочего твердые растворы кислорода в ванадии, что значительно усложняет исследования подобного рода систем. Поэтому создание положительного электрода определенной пористости и фазового состава, обеспечивающего транспорт ионов лития к перколяционному кла-

стеру и электронов к металлической подложке, является сложной технологической задачей.

Второй причиной, затрудняющей практическое использование электродов на основе оксидов ванадия является их деградация в процессе заряда-разряда. Причины и механизмы деградации катодных материалов на основе оксидов ванадия в литературе рассмотрены недостаточно полно. Так изменение вида циклических вольт-амперограмм (ЦВА) [2]

может указывать на разрушение кристаллической фазы оксидов ванадия в процессе циклирования. Ли с соавторами [3] исследовали изменение фазового состава пленок ксерогеля V_2O_5 отожженных на воздухе и в атмосфере азота при 300°C после 20 и 50 циклов внедрения и деинтеркаляции ионов лития и показали, что отжиг на воздухе приводит к ускоренной кристаллизации, в результате чего пленки, отожженные на воздухе теряют свою емкость при циклировании гораздо быстрее, чем пленки, отожженные в атмосфере азота, и более аморфные.

Эти и другие результаты послужили поводом для исследования изменения морфологии и фазового состава пленок оксидов ванадия при циклировании заряд-разряд. Ниже приведены результаты таких исследований, полученные после 60–70 циклов в режимах 3С и 1С.

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Пленки оксидов ванадия были получены методом распыления ванадиевой мишени в плазме аргона с кислородом и осаждения паров на титановую фольгу, в основном так же, как описано в [4]. Процесс напыления проводился на установке “Оратория 22”, оснащенной четырьмя магнетронами постоянного тока и планетарной системой перемещения подложек для равномерного осаждения частиц. Процесс нанесения проводился при следующих параметрах: расход O_2 – 3.4 ссст; расход Ar – 123 ссст; общее давление в камере – 1.24 Па; мощность магнетрона – 630 Вт; время нанесения – 150 мин. При этом толщина пленки составила 3.65 ± 0.15 мкм при средней скорости нанесения $V = 24.3$ нм/мин. Далее проводилось доокисление полученных образцов в атмосфере O_2 при температуре 420°C . В диффузионной печи СДОМ-3 в течение 40, 80 и 120 мин. Температура и время отжига отражены в маркировке образцов.

Толщины пленок оксидов ванадия, морфология скола и поверхности пленки исследовались на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) SUPRA-40 и Quanta 3D 200i. Исследование структуры и фазового состава пленок осуществлялось методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре ARL X'TRA. Для исследования зарядно-разрядных характеристик пленок использовался зарядно-разрядный комплекс АЗРИВК – 0.05А-5В.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Для определения удельных значений зарядно-разрядной емкости пленок образцы электродов испытывались в макетах полуэлементов. Для удаления адсорбированной воды образцы были предва-

рительно просушены под вакуумом при температуре 120°C в течение 4 ч. Далее в боксе с атмосферой сухого аргона были собраны макеты полуэлементов с дополнительным электродом сравнения. Рабочим электродом служил оксид ванадия, противоэлектродом – металлический литий, электродом сравнения – металлический литий. Последний имел толщину около 100 мкм и был накатан на подложку из никелевой сетки с приваренным к ней токовыводом из никелевой фольги. Электроды были разделены сепаратором из нетканого полипропилена. Макеты аккумуляторов заливались электролитом LP-71 (1 М $LiPF_6$ в эквиобъемной смеси этилен карбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. Площадь рабочего электрода составляла 2.25 см². Макеты испытывались на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК – 0.05А-5В компании “НТЦ Бустер”. Ток заряда-разряда составлял 300 мкА (~3С) и 100 мкА (~1С). Циклы заряд-разряд происходили в диапазоне напряжений 1.0–4.5 В. Количество циклов заряда-разряда составляло от 60 до 70.

На рис. 1 представлена зависимость разрядной емкости электрода от количества циклов заряда-разряда при токе 300 и 100 мкА. Анализируя графики можно отметить увеличение удельной емкости образцов с увеличением времени отжига. Однако, это справедливо лишь для первых 35–40 циклов заряда-разряда. Далее все образцы пленок показывают примерно одинаковую емкость 20 мкА · ч/см². Причиной такого поведения разрядной емкости в процессе циклирования может быть изменение фазового состава пленок. После проведения циклирования электрохимические ячейки с образцами были разобраны для исследования их морфологии и фазового состава методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Измерение толщин слоев V–O и морфологии поверхности и скола пленок V–O после напыления и высокотемпературного отжига производилось на СЭМ Quanta 3D 200i. На рис. 2 представлена морфология поверхности и скола пленки V–O на титановой фольге до проведения процессов высокотемпературного отжига. На рис. 3 представлена морфология поверхности и скола пленки V–O на титановой фольге после проведения высокотемпературного отжига.

На изображениях поверхности и скола пленок V–O можно видеть, что пленки оксидов ванадия имеют структуру в виде глобул. Между глобулами образуются практически сквозные поры с эффек-

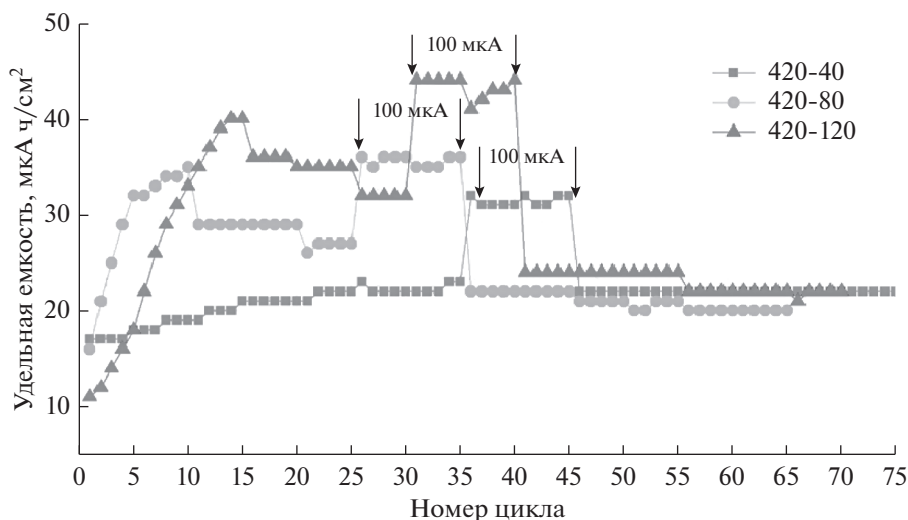


Рис. 1. Результаты циклирования образцов 420-40 (420 — температура отжига, 40 — время отжига), 420-80 и 420-120 при токе 300 мкА, площадь электрода 2.25 см². Границы участков при токе 100 мкА показаны стрелками.

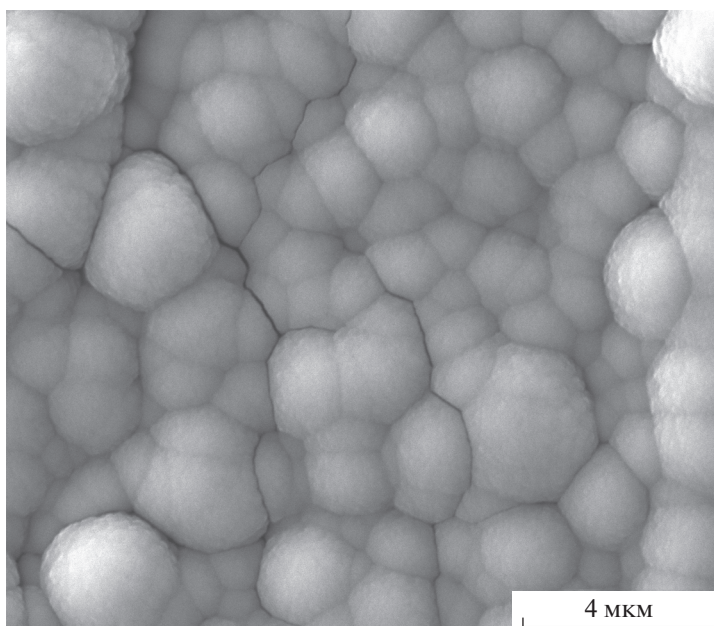


Рис. 2. Морфология поверхности образца пленки V-O до отжига.

тивным размером около 10 нм. Толщина пленок после высокотемпературного отжига увеличилась до значений 4.4–4.7 мкм. Отметим, что структура полученных пленок мало зависит от времени отжига в выбранном временном диапазоне.

Измерение толщины пленок V-O, морфологии поверхности и скола пленок после гальваностатического циклирования производилось на СЭМ SUPRA 40. Electrodes 420-40AC (AC — после циклирования) представлены на рис. 4. Средняя толщина пленки составляет 4.5 мкм. Поверхность пленки после циклирования становится

более гладкой, на ней отсутствуют поры, но появляются трещины. Сглаживание рельефа поверхности происходит за счет нарастания слоя SEI в процессе циклирования.

Морфология поверхности и скола образца 420-80AC пленки после циклирования представлена на рис. 5. Толщина пленки составляет примерно 4.7 мкм. Поверхность этого образца после циклирования выглядит более развитой, чем поверхность образца 420-40AC. При этом увеличивается контраст SEI как на поверхности пленки так и на ее сколе.

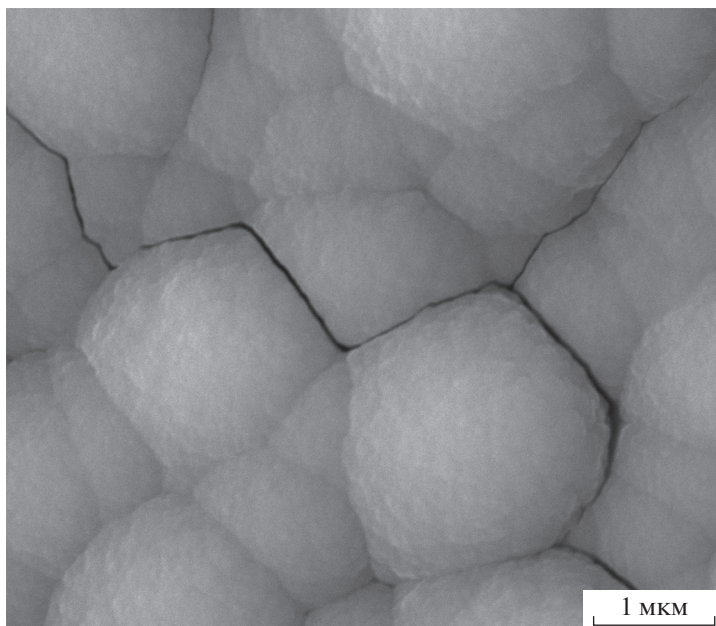


Рис. 3. Морфология поверхности и скола образца пленки V–O после отжига.

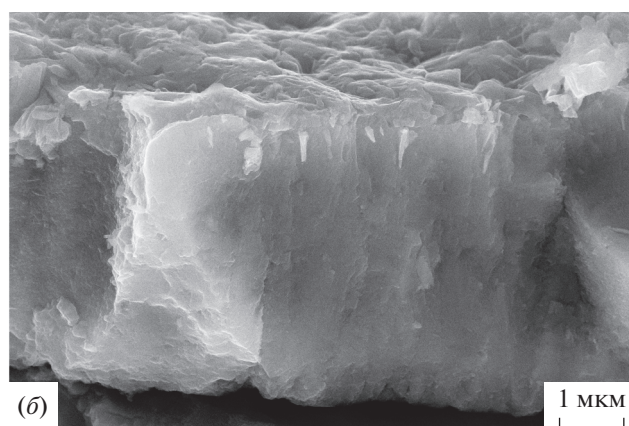
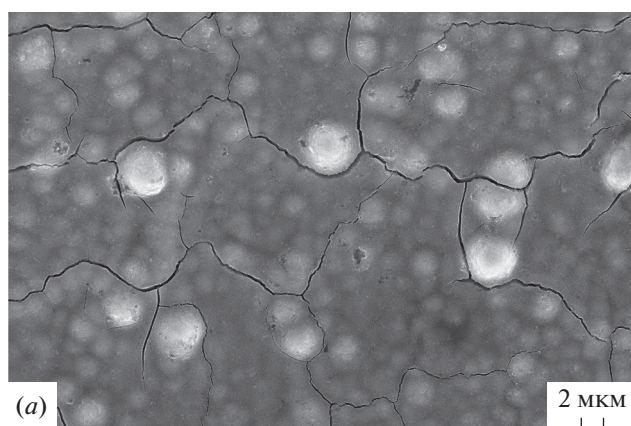


Рис. 4. Морфология поверхности и скола образца пленки 420-40АС.

Морфология поверхности и скола пленки 420-120АС после циклирования представлены на рис. 6. Толщина пленки составляет примерно 4.3 мкм. Поверхность пленки похожа на поверхность образца 420-40АС так же сглажена за счет образования SEI, покрыта трещинами и не столь контрастна, как пленка 420-80АС.

4. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Пленки оксидов ванадия, нанесенные на титановую фольгу, исследовались на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA компании Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Использовалось $K\alpha$ излучение меди с длиной волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ при напряжении 30 кВ и токе

30 мА. Съемка проводилась в фокусировке Брэгга–Брентано. Идентификация пиков осуществлялась по базе данных ICDD PDF-2 Release 2019. Первая задача исследования состояла в определении зависимости фазового состава пленок оксидов ванадия от времени отжига при температуре 420°C. Второй задачей являлось определение изменений в фазовом составе пленок оксидов ванадия в результате циклирования заряд-разряд.

На рис. 7 представлены дифрактограммы трех пленок с различными временами отжига при температуре 420°C, полученные до циклирования.

Пленки V–O после магнетронного напыления не содержали окристаллизованных фаз оксидов ванадия. Дифрактограммы таких пленок не при-

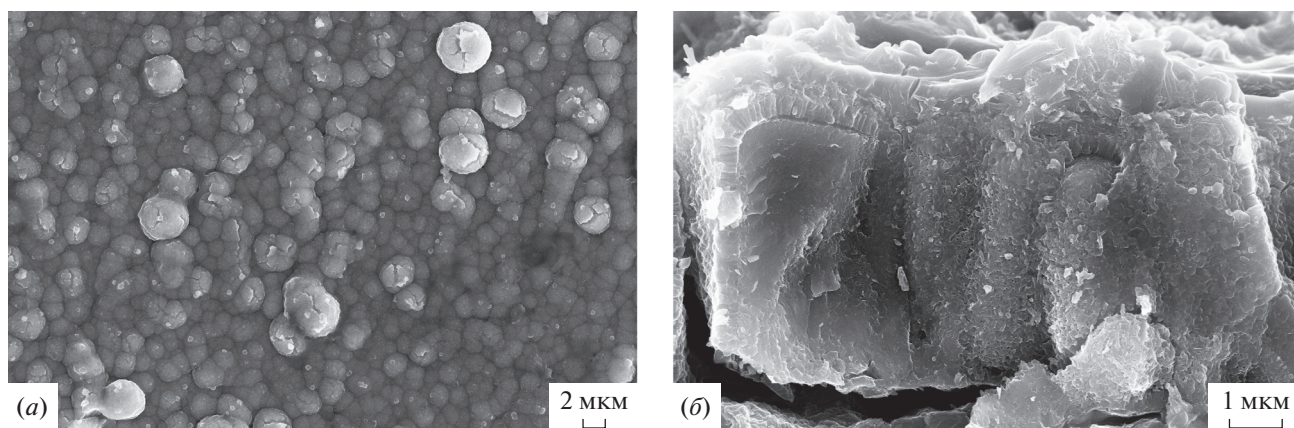


Рис. 5. Морфология поверхности и скола образца пленки 420-80АС. На правом СЭМ изображении показан SEI.

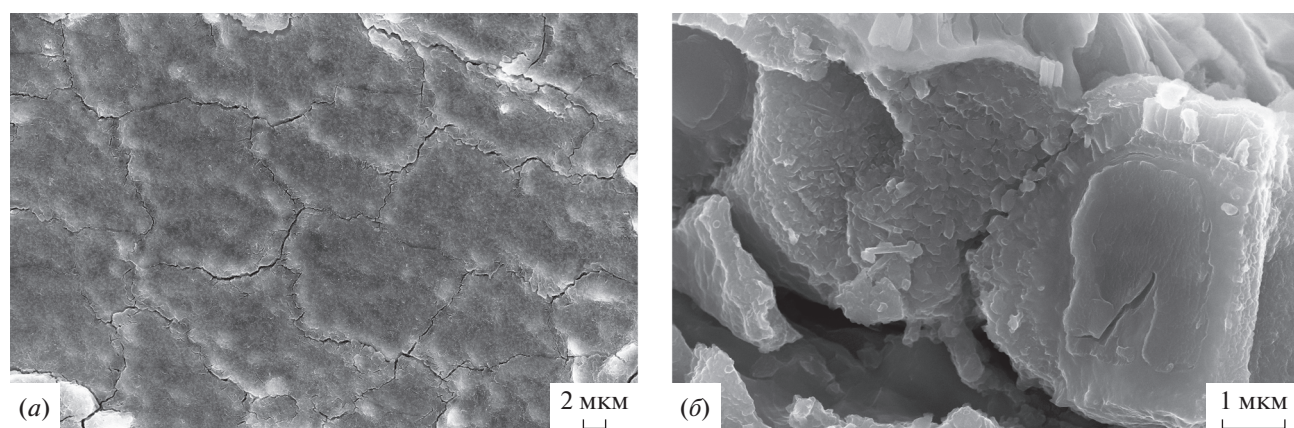


Рис. 6. Морфология поверхности и скола образца пленки 420-120АС. На правом СЭМ изображении показан скол SEI.

водятся, поскольку не несут никакой информации кроме той, что эти пленки рентгеноаморфны. Пленки, прошедшие отжиг, содержат кристаллические фазы V_2O_5 (ICDD #01-075-0457), V_3O_7 (ICDD #01-071-0454), VO_2 (ICDD #01-072-0514), V_2O_3 (ICDD #01-034-0187), VO (ICDD #01-071-6420). Таким образом, в пленках присутствуют оксиды ванадия со степенью окисления ванадия от 2^+ до 5^+ . Наибольшую емкость относительно интеркаляции и деинтеркаляции лития имеет V_2O_5 , следующим по емкости идет V_3O_7 и так далее до VO , который имеет наименьшую емкость.

На рис. 8 представлены сводные дифрактограммы пленок с разной длительностью отжига при $420^\circ C$ после циклирования.

Для оксидов ванадия, прошедших циклирование, картина сильно меняется. Содержание высших оксидов ванадия V_2O_5 и V_3O_7 в кристаллической форме резко падает. Содержание оксидов VO_2 и V_2O_3 остается соизмеримым для циклиро-

ванных и не циклированных образцов. Содержание VO остается практически неизменным.

Динамика изменения количества оксидов ванадия в результате циклирования представлена в табл. 1. Для каждого из оксидов ванадия в таблице приведены интегральные интенсивности пиков и соответствующие им межплоскостные расстояния. Нормировка интегральной интенсивности всех пиков оксидов ванадия проводилась по интегральной интенсивности пика титана, соответствующего межплоскостному расстоянию 2.24 \AA .

На основе полученных результатов для нециклированных пленок можно констатировать следующее:

- доля высших оксидов ванадия V_2O_5 и V_3O_7 в пленках растет при увеличении времени отжига;
- доля низшего оксида ванадия VO в пленках падает при увеличении времени отжига;
- доля оксидов ванадия VO_2 и V_2O_3 остаются в соизмеримых количествах при всех временах отжига.

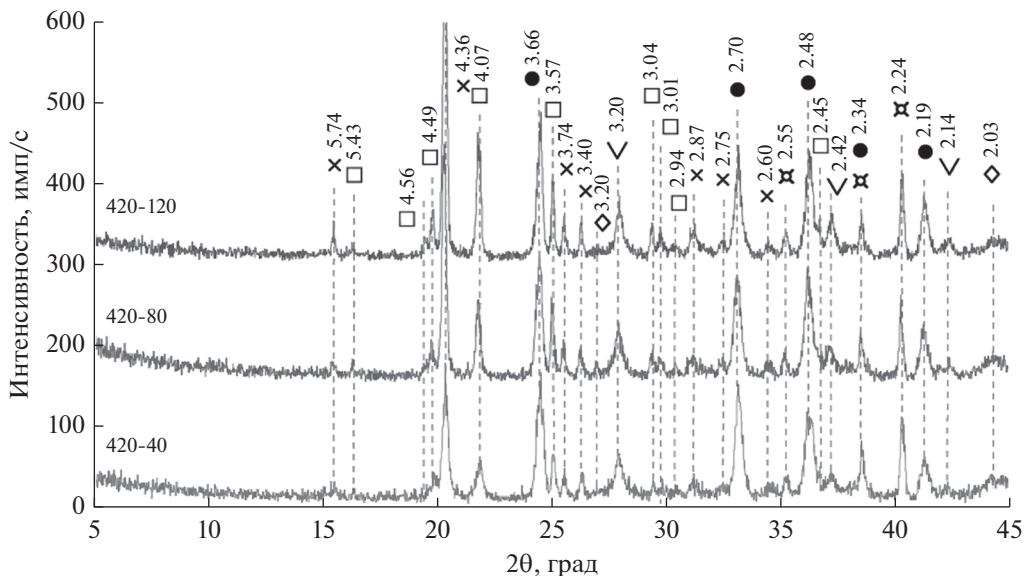


Рис. 7. Дифрактограммы трех образцов пленок (снизу-вверх: 420-40, 420-80, 420-120) до циклирования. \diamond – VO; $<$ – VO₂; \bullet – V₂O₃; \times – V₂O₅; \square – V₃O₇; \boxtimes – Ti.

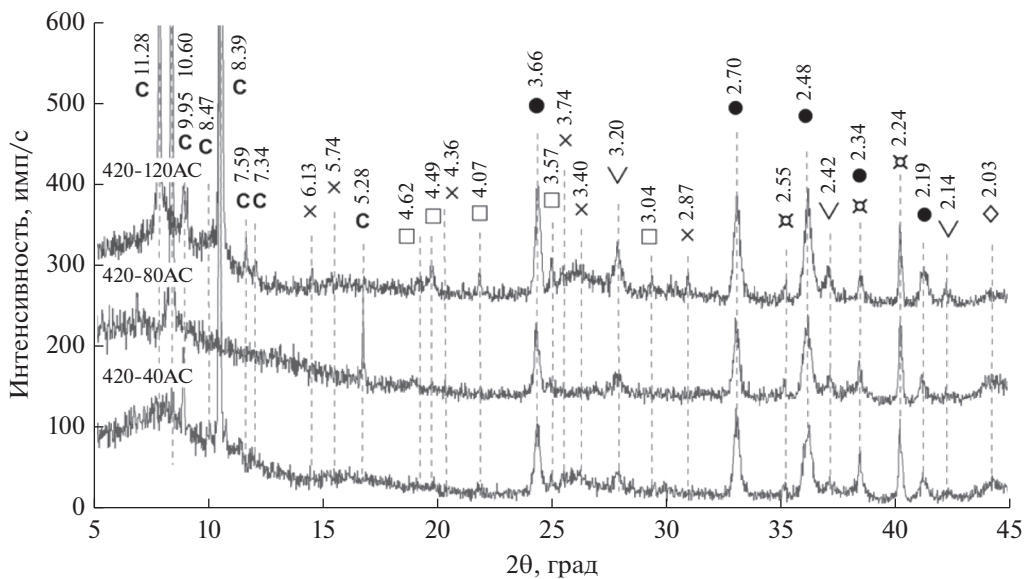


Рис. 8. Дифрактограммы трех образцов пленок (снизу-вверх: 420-40AC, 420-80AC, 420-120AC) после циклирования. \diamond – VO; $<$ – VO₂; \bullet – V₂O₃; \times – V₂O₅; \square – V₃O₇; \boxtimes – Ti.

В образцах, прошедших циклирование, наблюдается:

- аморфизация высших оксидов ванадия V₂O₅ и V₃O₇;
- доля фаз VO₂ и V₂O₃ незначительно уменьшилась;
- доля оксида VO осталась практически неизменной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение емкости пленок оксидов ванадия в процессе их циклирования хорошо согласуется с динамикой изменения фазового состава пленок. На первых 30–40 циклах увеличение разрядной емкости связано с участием в процессах литирования-делитирования высших оксидов ванадия V₂O₅ и V₃O₇ в кристаллической фазе. Аморфизация указанных оксидов в процессе циклирования

Таблица 1. Сравнение содержания оксидов ванадия в пленках до и после циклирования по интегральной интенсивности пиков

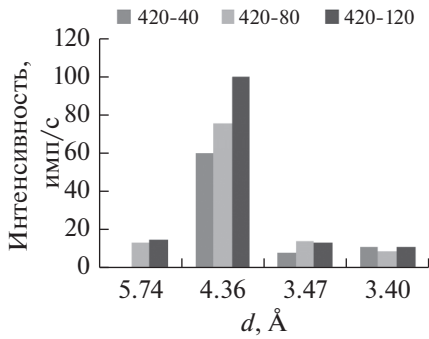
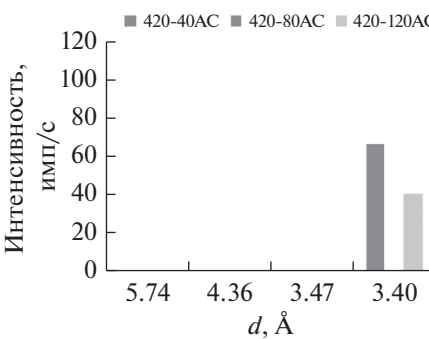
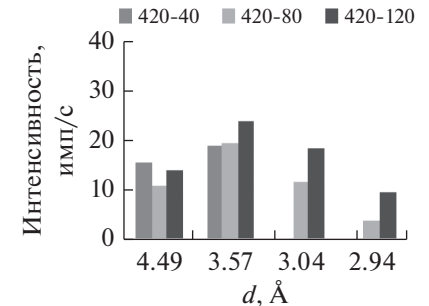
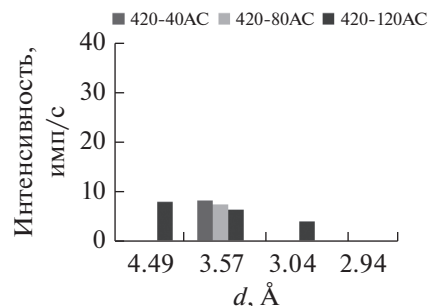
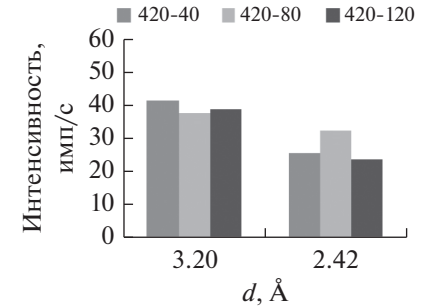
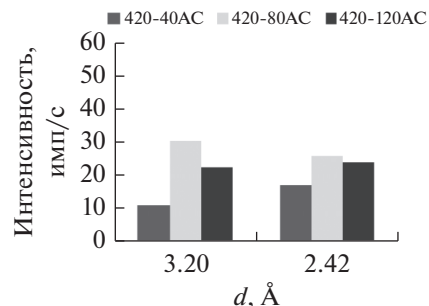
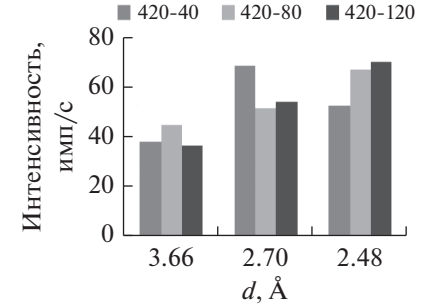
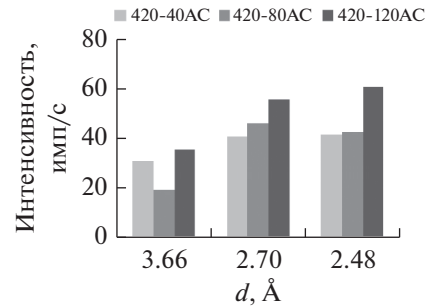
Оксид ванадия	Интегральные интенсивности пиков оксидов ванадия для нециклированных образцов	Интегральные интенсивности пиков оксидов ванадия для циклированных образцов
V_2O_5	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>
V_3O_7	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>
VO_2	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>
V_2O_3	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>	 <p>Интенсивность, имп/с</p> <p>$d, \text{Å}$</p>

Таблица 1. Окончание

Оксид ванадия	Интегральные интенсивности пиков оксидов ванадия для нециклированных образцов	Интегральные интенсивности пиков оксидов ванадия для циклированных образцов																
VO	<p>Legend: 420-40 (dark grey), 420-80 (light grey), 420-120 (black)</p> <table border="1"> <caption>Approximate data for non-cycled samples</caption> <thead> <tr> <th>Sample</th> <th>Intensity (imp/c)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>420-40</td> <td>~65</td> </tr> <tr> <td>420-80</td> <td>~25</td> </tr> <tr> <td>420-120</td> <td>~18</td> </tr> </tbody> </table>	Sample	Intensity (imp/c)	420-40	~65	420-80	~25	420-120	~18	<p>Legend: 420-40AC (dark grey), 420-80AC (light grey), 420-120AC (black)</p> <table border="1"> <caption>Approximate data for cycled samples</caption> <thead> <tr> <th>Sample</th> <th>Intensity (imp/c)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>420-40AC</td> <td>~62</td> </tr> <tr> <td>420-80AC</td> <td>~28</td> </tr> <tr> <td>420-120AC</td> <td>~16</td> </tr> </tbody> </table>	Sample	Intensity (imp/c)	420-40AC	~62	420-80AC	~28	420-120AC	~16
Sample	Intensity (imp/c)																	
420-40	~65																	
420-80	~25																	
420-120	~18																	
Sample	Intensity (imp/c)																	
420-40AC	~62																	
420-80AC	~28																	
420-120AC	~16																	

приводит к уменьшению емкости. В итоге, при дальнейшем циклировании работают в основном кристаллические оксиды ванадия с валентностью менее 4⁺ и аморфизированные высшие оксиды ванадия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 05.604.21.0230, УИ RFMEFI60419X0230

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Диагностика микро- и наноструктур”.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wriedt H.A.* The O–V (Oxygen–Vanadium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagramm.* June 1989. V. 10. Issue 3. P. 271–277.
2. *Tânia M. Benedetti, Emily Redston, Willian G. Menezes, Dayane M. Reis, Jaísa F. Soares, Aldo J.G. Zarbin, Roberto M. Torresi.* Lithium intercalation in nanostructured thin films of a mixed-valence layered vanadium oxide using an ionic liquid electrolyte // *J. Power Sources.* 2013. V. 224. P. 72–79.
3. *Dawei Liu, Yanyi Liu, Betzai da Batalla Garcia, Qifeng Zhang, Anqiang Pan, Yoon-Ha Jeong.* V₂O₅ xerogel electrodes with much enhanced lithium-ion intercalation // *J. Materials Chemistry.* 2009. V. 19. P. 8789–8795.
4. *Васильев С.В., Геращенко В.Н., Кулова Т.Л., Лебедев М.Е., Мазалецкий Л.А., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Московский С.Б., Никольская Н.Ф., Пухов Д.Э., Рудый А.С., Скундин А.М., Сологуб В.А., Федоров И.С., Чурилов А.Б.* Тонкопленочный положительный электрод на основе оксидов ванадия для литий-ионных аккумуляторов // *Микроэлектроника.* 2016. Т. 45. № 5. С. 365–375.