

06

Внедрение лития в тонкие пленки оксидов ванадия

© Е.И. Теруков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев,
Т.Л. Кулова, А.М. Скундин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва
E-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2009 г.

Тонкопленочные электроды на основе оксидов ванадия получены термическим окислением вакуумно-осажденных пленок ванадия. Показано, что такие электроды обладают способностью к обратимому внедрению лития из апротонных электролитов и имеют начальную емкость более 250 mAh/g. Такие электроды перспективны для использования в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах.

PACS: 82.45.Mр

Тонкие пленки пентаоксида ванадия в последнее время привлекают внимание исследователей как перспективный материал для положительных электродов малогабаритных литий-ионных аккумуляторов [1–4]. По сравнению с традиционно используемыми для этой цели материалами (литированными оксидами кобальта, никеля и марганца) они отличаются повышенной удельной емкостью и обеспечивают более высокую безопасность эксплуатации аккумуляторов. В настоящей работе исследован процесс электрохимического внедрения и обратный процесс экстракции лития в тонких пленках оксидов ванадия, полученных термическим окислением пленок ванадия. Для получения образцов на подложки из нержавеющей стали X18H10T с размерами $50 \times 10 \times 0.1$ mm методом термического вакуумного испарения осаждались слои ванадия. Слои ванадия одновременно осаждались на подложки-„свидетели“, на которых после окисления с помощью интерференционной методики измерялась толщина слоя оксида d ($d \approx 500$ nm). В качестве подложек-„свидетелей“ использовались полированные ситалловые пластины с размерами $50 \times 10 \times 1.0$ mm. Такие подложки химически инертны, и

V_2O_5 обладает хорошей адгезией к ним. Размер области, на которую осаждался ванадий, составлял 1.0×1.2 см. Для получения слоев V_2O_5 образцы окислялись на воздухе при температуре 800 К. Внедрение лития в пленку V_2O_5 сопровождается изменением степени окисления ванадия от +5 до +4 и даже до +3 [5]. Поэтому слой, целиком состоящий из V_2O_5 , теоретически должен обладать максимальной емкостью для внедрения лития.

Поскольку V_2O_5 является предельным оксидом, то при достижении стехиометрии его электропроводность перестает зависеть от времени отжига. Это обстоятельство позволяет контролировать достижение стехиометрии V_2O_5 с помощью измерения проводимости образца при комнатной температуре в зависимости от времени окисления. Измерения электропроводности слоев оксидов ванадия на металлических подложках невозможны, поэтому подбор времени окисления проводился на слоях ванадия, осажденных на изолирующие ситалловые подложки. Методика получения и контроля образцов состояла в их окислении при температуре 800 К за различные времена (5–40 min) с последующим измерением электропроводности образцов-„свидетелей“ при комнатной температуре. Измерения электропроводности проводились по стандартной четырехзондовой методике. В случае полного окисления слоя ванадия до V_2O_5 (35 min) удельное сопротивление образцов-„свидетелей“ ρ составляло $\approx 5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ и не менялось с увеличением времени окисления. Для обеспечения совпадения режимов окисления ванадия на подложках из нержавеющей стали и ситалла образцы помещались в тонкостенный контейнер из нержавеющей стали. Поскольку масса контейнера была несравнимо больше массы образцов, то режимы окисления ванадия на подложках из нержавеющей стали и ситалла были близкими. Время достижения температурного плато при 800 К составляло 3 min. Время окисления отсчитывалось с момента достижения температурной полки. Однако попытки получить слой стехиометричного V_2O_5 на нержавеющей стали путем увеличения времени окисления приводили к отслаиванию пленок от подложки в процессе окисления или при охлаждении. Основной причиной отслаивания является большая разница в коэффициентах теплового расширения (КТР) между V_2O_5 и нержавеющей сталью. Для стали X18H10T $\text{КТР} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для V_2O_5 тепловое расширение чрезвычайно анизотропно и при 773 К составляет $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $52 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ по осям a , b и c соответственно [6]. Одним из способов улучшения прочностных свойств электрода может быть создание промежуточного

слоя — интерфейса между слоем V_2O_5 и подложкой. Такой слой должен обладать достаточной адгезией к нержавеющей стали и V_2O_5 и согласовываться с ними по КТР. Особенности структуры нержавеющей стали—оксиды ванадия создают благоприятные возможности для формирования такого переходного слоя. Отметим, что ванадий может образовывать ряд оксидов VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 , а также фазы Магнели с общей формулой V_nO_{2n-1} ($n = 4-8$) [7]. Поэтому окисление слоя ванадия до V_2O_5 представляет собой последовательное формирование многослойных структур, в которых степень окисления ванадия меняется от +5 у поверхности до 0 вблизи подложки. В то же время на поверхности нержавеющей стали находится химически стойкий слой оксида. Поэтому подбором времени окисления ванадия можно сформировать переходный слой V_xO_y , обладающий указанными свойствами. Низшие оксиды ванадия удовлетворительно согласуются с нержавеющей сталью по КТР (для V_2O_3 $\alpha = (12-13) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [8]. Кроме того, низшие оксиды ванадия обладают существенно более высокой электропроводностью по сравнению с V_2O_5 [9]. Поэтому существование промежуточного слоя можно регистрировать с помощью измерения электропроводности образцов-„свидетелей“ при комнатной температуре. При временах окисления меньше 35 min сопротивление образцов было существенно меньше $5 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ и, следовательно, существовал слой — интерфейс. При временах отжига меньше 10 min сопротивление образцов-„свидетелей“ было низким ($\rho < 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$) и, следовательно, оксидные слои в значительной степени состояли из низших оксидов ванадия. На таких образцах электрохимические измерения не проводились. При временах отжига 15 и 30 min удельное сопротивление образцов-„свидетелей“ было $4 \cdot 10^1$ и $3 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Электрохимические измерения проводились на образцах, полученных на подложках из нержавеющей стали и окисленных в течение 15 и 30 min.

Методика электрохимических исследований внедрения и экстракции лития подробно описана в [10]. Гальваностатические измерения проводились в тefлоновых ячейках с плотной сборкой электродов. Площадь видимой поверхности рабочих электродов составляла 1.2 cm^2 . В качестве электролита был использован 1 М раствор $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (ПК-ДМЭ) в соотношении (7:3). Ячейки собирались и заполнялись электролитом в боксе в атмосфере аргона.

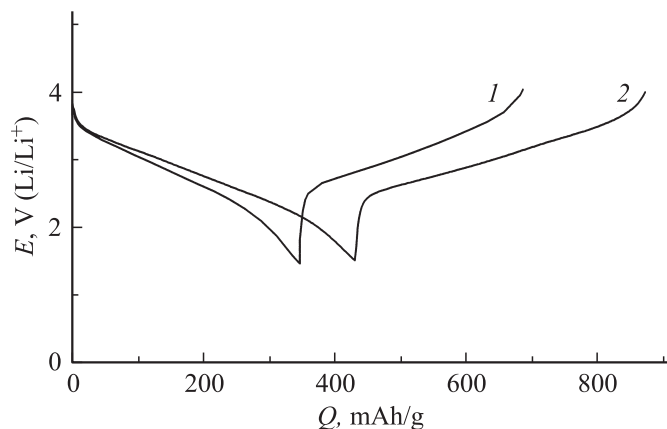


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые электродов на основе тонких слоев оксидов ванадия для 70-го цикла. Ток $60 \mu\text{A}$ (300 mA/g , 0.016 mA/cm^2). Электролит 1 M LiClO_4 в ПК-ДМЭ (7:3). 1 — окисление 15 min, 2 — окисление 30 min.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировались с помощью многоканальной компьютеризированной установки. Ток заряда и ток разряда составляли 0.02 mA (0.016 mA/cm^2) на первых 40 циклах и 0.06 mA (0.048 mA/cm^2) на последующих циклах.

На рис. 1 показаны зарядно-разрядные кривые на электродах с оксидными пленками, полученными окислением в течение 15 и 30 min. Показаны кривые для семидесятого цикла. Форма этих кривых типична для образцов с аморфным оксидом. При катодной поляризации потенциал вначале быстро смещается примерно до 3.5 V , а затем почти линейно изменяется до 2.2 V ; после этого вновь начинается быстрое смещение потенциала. На последующей анодной кривой можно выделить участок почти линейного возрастания потенциала до 3.5 V и последующий более быстрый рост потенциала до конечного значения 4.0 V . Такой характер кривых, в общем, совпадает с литературными данными и может свидетельствовать о катодном внедрении и анодной экстракции лития.

Емкость обоих образцов на первом цикле была несколько завышена, что связано с обычными для такого материала необратимыми потерями емкости. Емкость на втором цикле (которую можно считать начальной

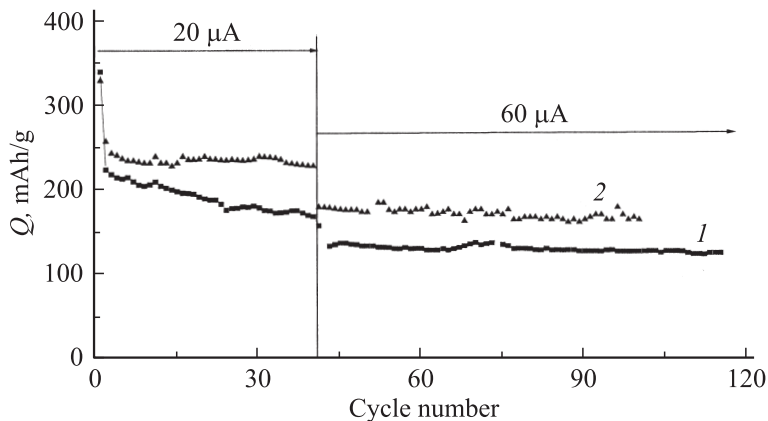


Рис. 2. Изменение разрядной емкости тонких слоев оксидов ванадия при циклировании. Электролит 1 М LiClO₄ в ПК-ДМЭ (7:3). Токи 20 μА (100 mA/g, 0.016 mA/cm²) и 60 μА (300 mA/g, 0.048 mA/cm²). 1 — окисление 15 min, 2 — окисление 30 min.

обратимой емкостью) составляла 224 mAh/g для образца, окисленного в течение 15 min, и 258 mAh/g для образца, окисленного в течение 30 min. При внедрении 2 ионов лития на формульную единицу V₂O₅, т.е. при понижении валентности ванадия с +5 до +4, теоретическая емкость составляет 294.5 mAh/g. Можно предполагать, что некоторая часть оксидной пленки отслаивалась уже на первом цикле.

На рис. 2 приведены данные об изменении разрядной емкости для обоих образцов в процессе длительного циклирования. Как видно, в начальный период циклирования (при плотности тока 100 mA/g) разрядная емкость образца, окисленного в течение 30 min, снижается примерно на 0.13% за цикл. Дegradация образца, полученного при окислении в течение 15 min, была больше и составила 0.54% за цикл. Во втором периоде (при циклировании с плотностью тока 300 mA/g) скорость деградации обоих образцов составляла около 0.1% за цикл. Такая стабильность электродов при циклировании соответствует лучшим литературным данным для тонкопленочных электродов на основе оксидов ванадия [1,11–13].

Работа выполнена при поддержке ФАНИ ГК № 02.740.11.0051.

Список литературы

- [1] Lindström R., Maurice V., Groult H., Perrigaud L., Zanna S., Cohen C., Marcus Ph. // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 5001–5011.
- [2] Światowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Marcus Ph. // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 52. P. 5644–5653.
- [3] Światowska-Mrowiecka J., Maurice V., Zanna S., Klein L., Emrick Briand, Vickridge I., Philippe Marcus // *J. Power Sources*. 2007. V. 170. P. 160–172.
- [4] Światowska-Mrowiecka J., Maurice V., Klein L., Marcus Ph. // *Electrochemistry Communications*. 2007. V. 9. P. 2448–2455.
- [5] Mege S., Levieux Y., Ansart F., Savariault J.M., Rousset A. // *J. Appl. Electrochem.* 2000. V. 30. P. 657–664.
- [6] Habel D., Görke O., Tovar M., Willinger M., Ziemann M., Schwarz O., Schomäcker R., Schubert H. // *J. European Ceramic Society*. 2009. V. 29. N 6. P. 1093–1099.
- [7] Schwingenschloegl U., Ewart V. // *Ann. der. Phys.* 2004. V. 13. N 9. P. 475–510.
- [8] Eckert L.J., Bradt R.C. // *J. Appl. Phys.* 1973. V. 44. P. 3470–3474.
- [9] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл–полупроводник и его применения. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [10] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Теруков Е.И., Коньков О.И. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. P. 414–420.
- [11] Navone C., Pereira-Ramos J.P., Baddour-Hadjean R., Salot R. // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 327–330.
- [12] Le Van K., Groult H., Mantoux A., Perrigaud L., Lantelme F., Lindström R., Baddour-Hadjean R., Zanna S., Lincot D. // *J. Power Sources*. 2006. V. 160. P. 592–601.
- [13] Fleutot B., Martinez H., Pecquenard B., Ledeuil J.B., Levasseur A., Gonbeau D. // *J. Power Sources*. 2008. V. 180. P. 836–844.