



УДК 544.6.076.324.4

## CHANGE IN CRYSTAL STRUCTURE AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE CATHODE MATERIAL NMC AT THE STAGES OF TECHNOLOGICAL PROCESS FROM THE INITIAL POWDER TO THE CATHODE FILM

### ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА NMC НА СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОТ ИСХОДНОГО ПОРОШКА ДО КАТОДНОЙ ПЛЕНКИ

Kurbatov S.V. / Курбатов С. В.

postgraduate student / аспирант

Yaroslavl Demidov State University, Yaroslavl, Sovetskaya St. 14

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова,

Ярославль, ул. Советская 14

Naumov V.V. / Наумов В. В.

с.р.-м.с., leading researcher / к.ф.-м.н., с.н.с.

Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch,

Yaroslavl, University St. 21

Ярославский филиал Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН,

Ярославль, ул. Университетская 21

**Аннотация.** В данной работе приведены результаты рентгеноструктурного и элементного анализа катодного материала  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) на основных этапах технологического процесса начиная с изготовления мишени, до окончательного отжига катодной пленки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что осажденная пленка имеет аморфную структуру и частично кристаллизуется в процессе отжига. Элементный состав определялся с помощью методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и времяпролетной вторичной ионной масс спектроскопии (TOF-SIMS). Результаты показывают уменьшение содержания лития относительно состава исходного порошка. Изменение массовой доли Ni, Co, Mn и кислорода незначительны.

**Ключевые слова:** технология, катод NMC, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, твердотельные тонкопленочные литий ионные аккумуляторы.

#### 1. Вступление

Соединения с общей формулой  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) являются перспективными материалами для катодов твердотельных тонкопленочных литий ионных аккумуляторов (ТТЛИА). Соединения NMC обладает высокой стабильностью при больших токах заряда-разряда, теоретической удельной емкостью ( $280 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и большим рабочим напряжением (до 4,8 В), а также более безопасны для окружающей среды, по сравнению с традиционным  $\text{LiCoO}_2$  [1]. Однако, применение NMC материалов на практике затруднено из-за высокой кулоновской неэффективности первого цикла, уменьшения емкости во время циркулирования и нестабильностью напряжения, которые связаны с различными необратимыми электрохимическими процессами, включая потерю кислорода, удаление ионов лития и реакции электрод/электролит [2]. Поэтому оптимизация технологии изготовления NMC материалов является актуальной задачей.

Свойства катодных пленок NMC сильно зависят от количества лития в



катодном материале, степени кристалличности и преимущественной ориентации кристаллитов. После нанесения катодные пленки обычно являются аморфными. Для улучшения кристалличности пленки NMC наносятся на разогретую до 120-200 °С подложку и отжигаются после напыления при температуре 400-700 °С [3]. Количество лития в катодном материале непосредственно влияет на электрохимические характеристики аккумулятора. В процессе изготовления катодной пленки, литий будет мигрировать за счет диффузии. Коэффициент диффузии для NMC при 300 К равен  $D_{Li} \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  [4]. Для компенсации потери лития в исходный порошок катодного материала добавляется карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) [5]. Карбонат лития диссоциирует на  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  при температуре 800 °С, причем значительная часть  $\text{CO}_2$  удаляется в интервале температур 800–850 °С.

Целью данной работы является исследование кристаллической структуры и элементного состава катодного материала NMC на технологических этапах от исходного порошка до готовой пленки, с целью нахождения оптимальных параметров изготовления катода для ТТЛИА.

## 2. Эксперимент

### 2.1 Изготовление мишени

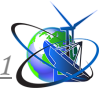
Мишень для установки ВЧ-магнетронного распыления была изготовлена из порошка NMC методом прессования с последующим отжигом на воздухе при температуре  $1000 \pm 10$  °С в течении 48 часов. Перед прессованием, исходный порошок был измельчен в шаровой мельнице в течении 3 часов. Размер зерен после измельчения составлял от 0.5 до 10 мкм. В процессе отжига, скорость нагрева и остывания составляла 100°С/час. Температура контролировалась термопарой ПР30-6 и визуальным пирометром «Проминь». Толщина полученной мишени составляла 4 мм, диаметр 100 мм. Мишень была обжата по периметру медной оправой для предотвращения ее разрушения при растрескивании.

### 2.2 Нанесение пленки

Тонкопленочные катоды NMC наносились на титановую фольгу через маску диаметром 100 мм с отверстием 60x60 мм<sup>2</sup> методом ВЧ магнетронного распыления на установке SCR-651 «Tetra» (Alcatel). Перед процессом напыления фольга обрабатывалась в течение 30 с при комнатной температуре в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 1 : 1 : 20 с целью очистки и получения рельефной поверхности. Нанесение пленки осуществлялось в атмосфере Ar с добавкой  $\text{O}_2$ . Давление измерялось при протоке Ar 20 ст. куб.см.мин и составляло 0,2 Па, затем добавлялся проток  $\text{O}_2$  2 ст.куб.см.мин. Чтобы очистить поверхность мишени и уменьшить образование трещин, мишень предварительно распылялась с увеличением мощности через каждые 5 минут на 50 Вт от 50 Вт до 150 Вт. Пленка напылялась без дополнительного нагрева подложкодержателя в течении 3 часов, мощность на мишени была 150 Вт. Толщина полученной пленки составляла  $660 \pm 10$  нм.

### 2.3 Отжиг пленок

После нанесения пленки титановая фольга была разрезана на 6 частей. Пленки независимо друг от друга были отожжены на воздухе при 500 С (1 час),



500 С (2 часа) и 600 С (1 час). В процессе отжига, скорость нагрева составляла 200°С/час, скорость остывания - 30°С/час. Температура контролировалась термопарой ПР30-6.

#### 2.4 Методы исследования

Измерение толщины и исследование морфологии пленок NMC проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra-40. Элементный состав образцов без учета лития определялся с помощью приставки рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCAx-act к микроскопу Supra-40.

Степень кристалличности и фазовый состав пленок изучался с помощью рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (30 кВ, 30 мА, CuK $\alpha$ ). Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных ICDD PDF-2.

Относительное содержание лития в исходном порошке, мишени и пленках NMC определялось с помощью времяпролетной вторичной ионной масс-спектропии (TOF-SIMS) на установке IONTOF SIMS5. Распыление материала проводилось ионами O<sup>2+</sup> при ускоряющем напряжении 2 кВ, длительность импульсов 0,982 сек. Ранее метод вторичной ионной масс-спектропии применялся для определения концентрации лития в оливине [6] и определения коэффициента диффузии Li в LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [7].

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Структура и морфология

На рисунке 1 представлены дифрактограммы исходного порошка и пленки без отжига. Дифрактограмма исходного порошка содержит набор дифракционных пиков, который соответствует NMC (карточки 01-074-8965, 00-056-0293 в базе данных ICDD-PDF2). Пленка без отжига содержит только дифракционные пики титана (Ti) от подложки, что указывает на ее аморфную структуру.

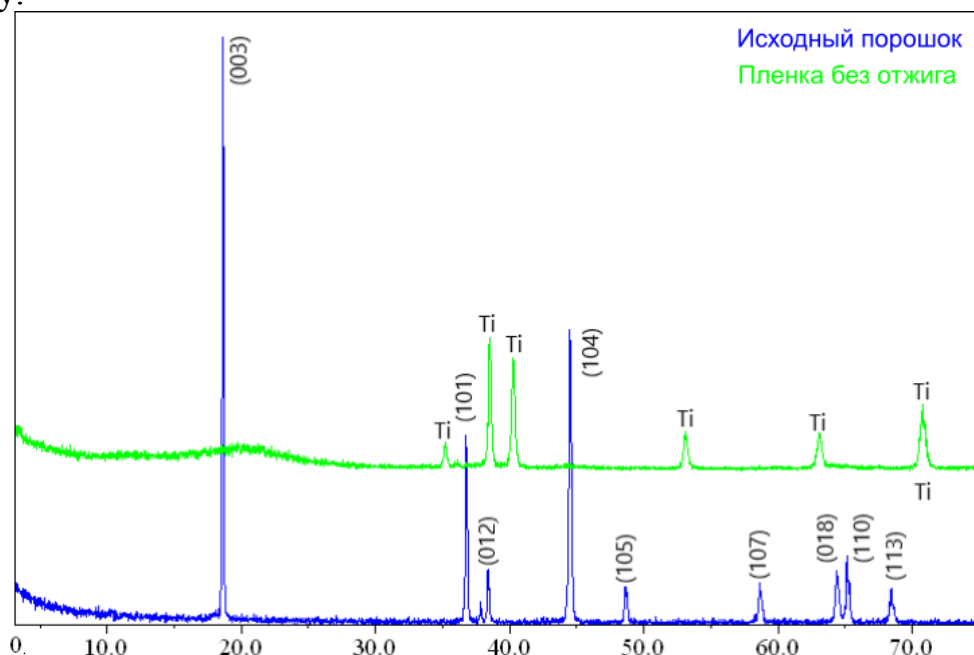
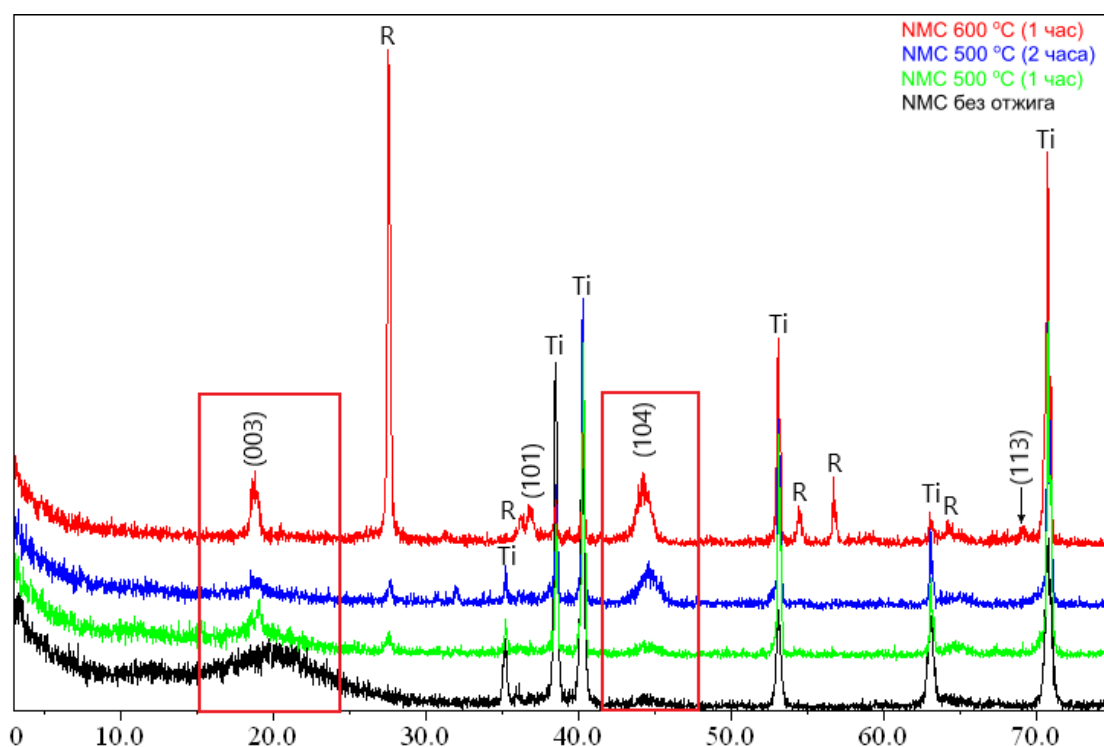


Рис.1. Дифрактограммы исходного порошка и пленки без отжига



На рисунке 2 представлены дифрактограммы пленок до отжига, после отжига 500°C (1 час), 500°C (2 часа) и 600°C (1 час).



**Рис.2. Дифрактограммы пленок до отжига и после отжига 500°C (1 час), 500°C (2 часа) и 600°C (1 час)**

На дифрактограммах пленок после отжига присутствуют дифракционные пики титана (Ti) и оксида титана в форме рутила (R) от подложки, карточки 00-044-1294 и 00-021-1276, соответственно.

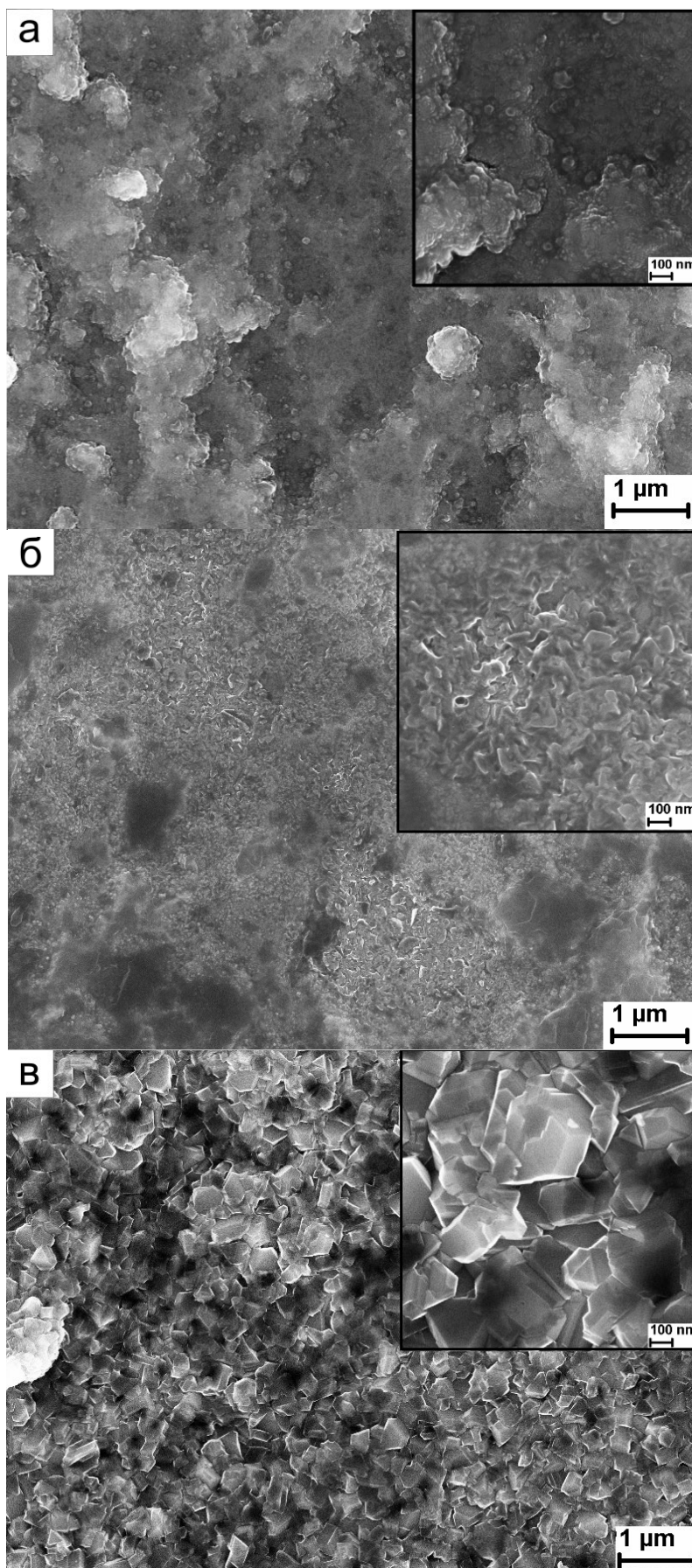
После отжига при 600 °C наблюдается четкий пик (003) от NMC. Появляются и другие, более слабые, пики (101) и (113) от NMC. У всех пленок в области 45° наблюдается высокий и широкий пик, который, вероятно, принадлежит оксидам Ni, Mn, Co. Эти оксиды образуют слои, между которыми встраивается Li. Большая ширина пика (104) связана с тем, что в рассматриваемом материале образуются оксиды не от одного, а от трех металлов Co, Ni, Mn.

Отсутствие четко выраженного пика (003) при отжиге 500°C (1 час), 500°C (2 часа) означает, что оксидные слои образовались, но полностью решетка не сформировалась. Сужение и увеличение пика (003) сигнализирует о начале формирования решетки NMC.

Наиболее предпочтительной для диффузии лития является ориентация (110), которая образуется из (104) при температуре выше 700°C из-за тенденции к минимизации энергии объемной деформации, развиваемой в пленках во время отжига [3].

На рисунке 3 представлены СЭМ изображения поверхности пленок до отжига, после отжига 500°C (1 час) и 600°C (1 час). После отжига при температуре 500 °C (рис. 3 б) морфология поверхности пленки почти не





**Рис.3. СЭМ изображения поверхности пленок: а) без отжига; б) 500 °С (1 час); в) 600 °С (1 час).**



изменилась, что свидетельствует о ее аморфной структуре. Напротив, после отжига при температуре 600 °С (рис. 3 в) на поверхности пленки наблюдаются четко различимые грани микрокристаллов.

### 3.2 Элементный состав

В таблице 1 приведены результаты количественного энергодисперсионного анализа исходного порошка и мишени. Спектры были получены при ускоряющем напряжении 10 кВ в течении 200 секунд. В таблице  $W$  – массовая доля элемента в %,  $\sigma$  – относительная погрешность  $W$  в % и  $At$  – атомная доля элемента в %. Сумма долей всех элементов, кроме лития, который не регистрируется данным методом, приведена к 100 %.

**Таблица 1.**

#### Результаты энергодисперсионного анализа исходного порошка и мишени без учета Li.

Элемент и линия	Исходный порошок		Мишень	
	$W \pm \sigma$ , %	$At$ , %	$W \pm \sigma$ , %	$At$ , %
O K	$16,8 \pm 0,2$	54,3	$22,1 \pm 0,2$	62,4
Mn K	$17,2 \pm 0,5$	16,2	$17,3 \pm 0,5$	14,2
Co K	$17,2 \pm 0,8$	15,1	$15,4 \pm 0,9$	11,8
Ni K	$16,5 \pm 1,3$	14,5	$15,2 \pm 1,4$	11,7
Химическая формула (NMC)	$Li_x(Ni_{0.31}Mn_{0.35}Co_{0.33})O_{1.17}$		$Li_x(Ni_{0.31}Mn_{0.37}Co_{0.31})O_{1.64}$	

Из формулы  $Li(Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33})O_2$  (NMC333) видно, что атомная доля кислорода должно быть в 6 раз больше, чем каждый из металлов Mn, Co и Ni. Для исходного порошка по данным таблицы 1 наблюдается недостаток кислорода, который частично компенсируется при отжиге мишени на воздухе. В таблице 2 приведены результаты количественного энергодисперсионного анализа пленок до и после отжига 500°C (1 час) и 600°C (1 час).

**Таблица 2.**

#### Результаты энергодисперсионного анализа пленок NMC без учета Li.

Элемент и линия	без отжига		500 (1 час)		600 (1 час)	
	$W \pm \sigma$ , %	$At$ , %	$W \pm \sigma$ , %	$At$ , %	$W \pm \sigma$ , %	$At$ , %
O K	$36,7 \pm 0,3$	70,1	$37,5 \pm 0,3$	70,1	$31,0 \pm 0,3$	61,0
Mn K	$15,5 \pm 0,5$	8,6	$13,1 \pm 0,4$	7,2	$14,9 \pm 0,5$	8,6
Co K	$18,8 \pm 0,9$	9,8	$26,2 \pm 0,9$	13,3	$28,0 \pm 1,1$	14,9
Ni K	$22,0 \pm 1,5$	11,5	$18,5 \pm 1,4$	9,4	$28,9 \pm 1,7$	15,5
Химическая формула (NMC)	$Li_x(Ni_{0.38}Mn_{0.28}Co_{0.33})O_{2.32}$		$Li_x(Ni_{0.31}Mn_{0.24}Co_{0.44})O_{2.32}$		$Li_x(Ni_{0.39}Mn_{0.22}Co_{0.38})O_{1.55}$	

Пленка NMC нанесенная методом ВЧ магнетронного распыления в



атмосфере  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (10 : 1) имеет состав  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.38}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.33})\text{O}_{2.32}$ . Атомная доля  $\text{O}_2$  и  $\text{Ni}$  в пленке увеличилась, по сравнению с составом мишени, напротив  $\text{Mn}$  в пленке стало меньше. После отжига пленки при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (1 час) атомная доля  $\text{O}_2$  не изменилась, а после отжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  уменьшилась в 1,5 раза, по сравнению с пленкой без отжига.

Для оценки изменения количества лития на этапах технологического процесса, образцы: исходный порошок, мишень, пленки до и после отжига при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  были исследованы методом времяпролетной ионной масс-спектрологии. Относительное содержание лития определялось по отношению интенсивностей  ${}^6\text{Li}/\text{Mn}$  без учета матричных эффектов и потери  $\text{Mn}$  при напылении, поэтому величина содержания лития носит оценочный характер. Отношение  ${}^6\text{Li}/\text{Mn}$  для исходного порошка принято за 1. Значения  ${}^6\text{Li}/\text{Mn}$  для мишени, пленок до и после отжига нормированы по исходному порошку. Результаты оценки показаны на рисунке 4.

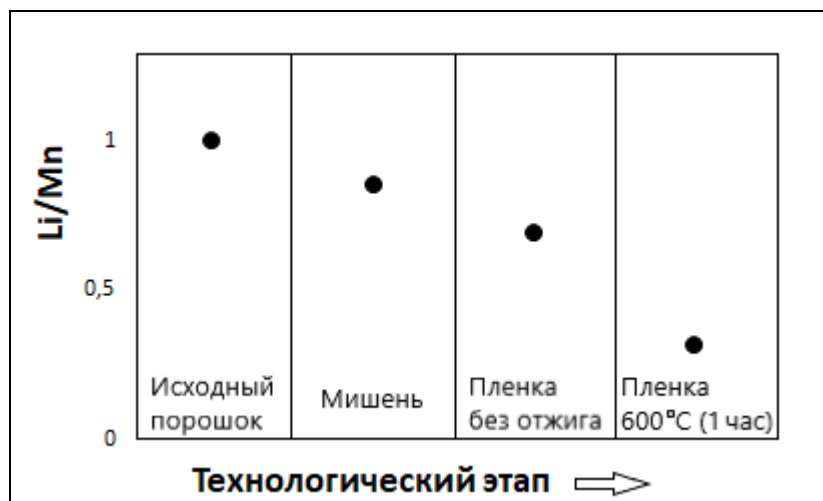


Рис.4. Изменение количества лития на разных технологических этапах.

Из графика (рис.3) видно, что содержание лития уменьшается на всех технологических этапах. После отжига в мишени остается 80% лития, после напыления 60% и после отжига пленки 30 % от исходного количества  $\text{Li}$  в порошке.

#### Заклучение

В работе приведены результаты рентгеноструктурного и элементного анализа катодного материала  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) на основных этапах технологического процесса начиная с изготовления мишени, до окончательного отжига катодной пленки. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что осажденная пленка имеет аморфную структуру и частично кристаллизуется в процессе отжига при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Количественный энергодисперсионный анализ выявил нехватку кислорода в мишени  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.37}\text{Co}_{0.31})\text{O}_{1.64}$ , которая полностью компенсируется при магнетронном напылении пленки в атмосфере  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (10 : 1). По данным TOF-SIMS установлено, что литий уменьшается на всех стадиях технологического процесса. Наиболее сильное уменьшение лития зафиксировано при отжиге





пленки 600 (1 час) на воздухе.

Полученные данные будут использоваться для оптимизации технологического процесса изготовления катодов для ТТЛИА.

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

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Диагностика микро и наноструктур».

### Литература:

1. N. Nitta, E. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future // *Materials Today*. – 2015. Vol. 18, N.5. – P. 252-264
2. F. Lin, I. M. Markus, D. Nordlund, Tsu-Chien Weng, M. D. Asta, H. L. Xin, M. M. Doeff, Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries // *Nature Communication*. – 2014. – P. 1-9
3. G. Tan, E. Wu, J. Lu, R. Chen, L. Li, K. Amine, Controllable crystalline preferred orientation in Li–Co–Ni–Mn oxide cathode thin films for all-solid-state lithium batteries // *Nanoscale*. – 2014. Vol. 6. – P. 10611–10622
4. Y. Wei, J. Zheng, S. Cui, Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered Li(NixMnyCoz)O2 // *American Chemical Society*. – 2015. Vol. 137. – P. 8364–8367
5. H. Yim, W. Y. Kong, Y. C. Kim, Seok-Jin Yoon, Ji-Won Choi, Electrochemical properties of Li[Li0.2Mn0.54Co0.13Ni0.13]O2 cathode thinfilm by RF sputtering for all-solid-state lithium battery // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. Vol.196. – P. 288–292
6. D. R. Bell, R. L. Hervig, P. R. Buseck, Aulbach Sonja, Lithium isotope analysis of olivine by SIMS: Calibration of a matrix effect and application to magmatic phenocrysts // *Chemical Geology*. – 2009. Vol. 258. – P. 5–16
7. T. Okumuraa, T. Fukutsukaa, Y. Uchimotoa, Determination of lithium ion diffusion in lithium–manganese-oxide-spinel thin films by secondary-ion mass spectrometry // *Journal of Power Sources*. – 2009. Vol. 189. – P. 643–645

**Abstract:** *The results of X-ray diffraction and elemental analysis of the cathode material  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) at the main stages of the process from the manufacture of the target to the final annealing of the cathode film are presented. The results of X-ray diffraction analysis showed that the deposited film has an amorphous structure and partially crystallizes during annealing. The elemental composition was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). The results show a decrease in lithium content relative to the composition of the starting powder. Changes in the mass fraction of Ni, Co, Mn, and oxygen are insignificant.*

**Key words:** *technology, NMC cathode, X-ray diffraction analysis, elemental analysis, All-Solid-State thin-film lithium-ion batteries.*