

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование кафедры)

22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Материаловедение и технологии наноматериалов и наносистем

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Методика получения микролент олова методом электроосаждения»

Студент

И.О. Фролов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

М.В. Дорогов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультанты

Т.С. Анисифорова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

А.Г. Егоров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

И.о. заведующего кафедрой д.т.н., профессор Г. В. Клевцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа Фролова Ильи Олеговича на тему: «Методика получения микролент олова методом электроосаждения» содержит 48 страниц текста, рисунков – 11, формул – 2, использованных источников – 77.

Ключевые слова: электроосаждение, металлы, микроструктуры, литий-ионные аккумуляторы, олово, повышение производительности батарей, электроды, серная кислота, электронная сканирующая микроскопия, микроленты, структурирование, пористые аноды, электричество.

Цель работы – получение микрокристаллов олова заданной морфологии и структуры.

Теоретическое изучение вопроса проводилось методом анализа литературных источников. Практическая часть работы – методом проведения серии экспериментов по электроосаждению.

Как практическое применение в работе рассмотрена необходимость в повышении эффективности работы литий-ионных аккумуляторов, одним из способов является использование структурированного олова в качестве анода. По результатам литературного обзора выяснено, что одной из перспективных морфологических типов кристаллов олова являются ленты.

Практическая ценность выпускной работы заключается в том, что в ней представлена методика получения кристаллов олова типа «ленты». Представленные экспериментальные данные по зависимости выявляемых морфологических типов от технологических параметров очень хорошо воспроизводятся.

ABSTRACT

This graduation project deals with technique for producing tin microcrystals in the form of belts by electrodeposition.

The aim of the work is to obtaining tin microcrystals of a given morphology for their use in lithium-ion batteries.

The graduation work considers the need to improve the efficiency of lithium-ion batteries, one of the ways is to use structured tin as an anode. According to the results of the literature review, it was found out that tapes are one of the promising morphological types of tin crystals.

The first part of the work gives an idea about the materials used for the manufacture of anodes and cathodes of lithium-ion batteries, their advantages and disadvantages.

The second chapter describes the methods used to obtain tin crystals by electrodeposition and methods for their investigation.

In the final part of the work, the parameters of the experiments, the results of the experiments carried out are described and the technique for obtaining tin microcrystals in the form of belts by the electrodeposition method is compiled.

We examine how the morphology of tin crystals affects the electrochemical characteristics of lithium-ion batteries and how can it be used.

The graduation work consists of an explanatory note on 50 pages, introduction, including 11 figures, 2 formulas, the list of 77 references including 77 foreign sources.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Литературный обзор.....	6
1.1 Современные материалы для литий-ионных аккумуляторов	6
1.1.1 Свойства и применение LiB.....	6
1.1.2 Катоды для LiB.....	9
1.1.2 Аноды для LiB	12
1.2 Перспективы использования олова в LiB.....	14
2 Методы проведения экспериментов и исследования.....	20
2.1 Метод электроосаждения	20
2.2 Электронная сканирующая микроскопия.....	23
3 Получение и исследование электролитического осадка кристаллов олова.....	27
3.1 Технологические параметры электроосаждения	27
3.2 Морфология электролитического осадка	30
3.3 Методика получения микролент олова.....	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	39

ВВЕДЕНИЕ

Энергия является одной из самых важных тем 21 века. Из-за истощения ископаемого топлива и все более усугубляющейся ситуацией с загрязнением окружающей среды, вызванным огромным его потреблением, на сегодняшний день существует высокая потребность в способах эффективного использования энергии и поиске возобновляемых и чистых ее источников, которые смогут стать заменой традиционным энергоресурсам, чтобы обеспечить устойчивое развитие нашей экономики и общества.

Актуальность выбранной темы связана с тем, что аккумулярование энергии, являющееся промежуточным шагом к универсальному, чистому и эффективному ее использованию, вызывает большой интерес во всем мире и растущий темп исследований в этой области. Перспективным способом сохранения производимой электроэнергии является использование литий-ионных батарей (LiB), являющиеся перезаряжаемыми источниками питания. Они могут накапливать больше энергии на вес, чем их конкуренты: никель-металлогидридные, никель-кадмиевые или свинцово-кислотные батареи [1]. Изученных материалов для изготовления литий-ионных батарей большое количество и одним из перспективных материалов является олово при изготовлении анодов.

Проблема заключается в том, что потенциал использования олова в аккумуляторах падает ввиду способности олова увеличиваться в объеме, что может приводить к снижению электрохимических параметров и повреждению батареи. Одним из способов противодействию этому злокачественному явлению является управление ростом кристаллов олова, используемых для производства батарей.

Цель работы – получение микрокристаллов олова заданной морфологии и структурой.

Данная цель реализуется с помощью решения следующих задач:

1. Провести литературный обзор по материалам, используемым при изготовлении литий-ионных аккумуляторов;
2. Изучить способы контролировать морфологию кристаллов олова, в частности методом электроосаждения;
3. Выявить закономерность между видом получаемых кристаллов и технологическими параметрами процесса электроосаждения;
4. Описать методику получения кристаллов олова в виде лент.

Объектом работы являются кристаллы олова с установленным морфологическим типом.

Предмет работы – процесс электроосаждения с регулируемыми технологическими параметрами, работа над получаемыми кристаллами с помощью электронной сканирующей микроскопией, составление методики получения кристаллов в виде лент.

Новизна работы – характеризуется тем, что в выпускной квалификационной работе описана авторская методика получения микрокристаллов олова методом электроосаждения, которая, на основании литературного обзора, является достаточно эффективной и простой для практики.

Работа состоит из аннотации, введения, трех глав основной части, заключения и списка используемой литературы.

1 Литературный обзор

1.1 Современные материалы для литий-ионных аккумуляторов

1.1.1 Свойства и применение LiV

За последние три десятилетия литий-ионные аккумуляторы стали более популярными в различных сферах деятельности человека, особенно в портативной электронике, поскольку они предлагают гораздо более высокую плотность энергии, чем другие перезаряжаемые системы. Современная технология изготовления литий-ионных батарей основана на анодных и катодных материалах различного состава, который влияет на их емкость накопления заряда и плотность энергии.

Дальнейшее увеличение плотности энергии и термостойкости литий-ионных аккумуляторов может привести к еще более широкому их использованию в электромобилях. Идеальная литий-ионная ячейка могла бы пропускать большое число частиц лития обратимо между анодом и катодом при большой разности потенциалов. Исследования в этой области стремятся максимизировать это число, чтобы произвести аккумулятор с повышенной способностью аккумулировать энергию. Периодическая таблица учитывает много возможных материалов электродов, некоторые из которых были обнаружены и испытаны, но многие из которых еще не были опробованы.

В нынешнюю эпоху литий-ионных батарей постоянно возрастает потребность в еще более высоких плотностях энергии для питания портативных устройств с повышенным энергопотреблением и для увеличения дальности вождения электромобилей. Рост мирового рынка электромобилей был медленнее, чем первоначально предполагалось около 6 лет назад, что отражает проблему, с которой сталкивается индустрия аккумуляторов: клиенты очень чутко реагируют на дальность движения (и, следовательно, плотность энергии) и цену электромобилей. Поскольку плотность энергии перезаряжаемой батареи определяется главным образом удельными емкостями и рабочими напряжениями анода и катода, активные

материалы были в центре внимания исследований в последние годы. Другие компоненты ячейки, включая сепараторы, связующие вещества, наружные кожухи и, в некоторой степени, основные компоненты раствора электролита (то есть растворитель и соль), имеют мало места для дальнейшего улучшения. Другими словами, резкое увеличение плотности энергии требует новой окислительно-восстановительной химии между ионами-носителями заряда и материалами-хозяевами, выходящими в рамках традиционных механизмов интеркаляции [2].

Чтобы удовлетворить постоянные потребности в крупномасштабном аккумулировании энергии, общая производительность LiB должна быть улучшена за счет использования современных электродных материалов [3, 4].

Литий-ионные аккумуляторы имеют определенные фундаментальные преимущества перед своими аналогами. Во-первых, у Li самый низкий восстановительный потенциал из всех элементов, что позволяет батареям на основе Li иметь максимально возможный потенциал элемента. Кроме того, Li является третьим самым легким элементом и имеет один из самых маленьких ионных радиусов среди всех заряженных ионов. Эти факторы позволяют литиевым батареям иметь высокую гравиметрическую и объемную емкость и удельную мощность. Хотя многовалентные катионы допускают более высокую зарядную емкость на ион, дополнительный заряд значительно снижает их подвижность.

В ближайшем будущем значительный дефицит Li маловероятен [5]. Аналогичные высказывания есть и по отношению к нефти, ее мировые запасы продолжают расти с ростом средств, используемых для развития технологий разведки и добычи. С точки зрения абсолютных количеств, количество Li, доступного в земной коре, является достаточным для питания глобального парка автомобилей [6]. Тем не менее, Li не является основным фактором стоимости литий-ионных батарей в настоящее время. Li используется в катоде и электролите, которые составляют лишь небольшую

часть общей стоимости электролитической ячейки. Стоимость является основным фактором, сдерживающим его распространение в области использования возобновляемых источников энергии, поэтому растущие цены на производство батарей, связанные с остальными ее компонентами, затрудняют развитие LiB. К примеру, стоимость переработки и внедрения кобальта в качестве катода является основным ценообразующим фактором литий-кобальтовых аккумуляторов [7]. Но, учитывая фундаментальные преимущества, литий-ионные аккумуляторы, по всей вероятности, будут продолжать доминировать в портативном электрохимическом аккумуляторе в течение многих лет.

Поскольку литий-ионные аккумуляторы являются первоочередным портативным электрохимическим накопителем энергии, понижение их стоимости и повышение производительности может значительно расширить их применение и обеспечить разработку новых технологий, зависящих от накопления энергии. До настоящего времени большой объем исследований в области литий-ионных батарей проводился в области электродных материалов. Электроды с более высокими скоростными характеристиками, более высокой зарядной емкостью и, для катодов, достаточно высоким напряжением могут улучшить мощность и плотность энергии литиевых батарей и сделать их меньше и дешевле. Однако в настоящее время это верно только в тех случаях, когда сами материалы компонентов аккумуляторов не слишком дорогие или редкие.

Хотя электроды не изготавливаются из чистых металлических слитков, цены на их изготовления для аккумуляторов имеют относительные различия. Mn явно намного дешевле, чем Co, что объясняет разницу в стоимости катодных компонентов, изготовленных из этих двух металлов. P и S гораздо более распространены, чем более проводящие элементы в группах V и VI соответственно. Хотя истинная доступность также зависит от спроса и предложения, в реальности некоторые элементы имеют преимущество при выборе материалов для изготовления литий-ионных батарей.

1.1.2 Катоды для LiB

Интеркаляционный катод представляет собой твердый носитель, который может принимать и хранить ионы сторонних элементов. Эти ионы могут быть внедрены и удалены из носителя обратимо. В литий-ионном аккумуляторе Li^+ является переходящим ионом, а материалами-носителями могут выступать чистые металлы, их халькогениды, оксиды переходных металлов и соединения полианионов. Эти интеркалированные соединения можно разделить на несколько кристаллических структур, таких как слоистая, шпинельная, типа оливина и типа таворита. Слоистая структура является самой ранней формой интеркаляционных соединений для катодных материалов в литий-ионных батареях. Халькогениды металлов, в том числе SnS , TiS_3 и NbSe_3 , давно изучались как возможные интеркалирующие катодные материалы [8]. В то время как TiS_3 показал только частичную обратимость из-за необратимого изменения структуры от тригональной призматической к октаэдрической координации при литировании, NbSe_3 и SnS продемонстрировали обратимое электрохимическое поведение. Среди многих различных типов халькогенидов LiTiS_2 (LTS) широко изучался из-за его высокой плотности гравиметрической энергии в сочетании с длительным сроком службы (1000+ циклов) и в конечном итоге был коммерциализирован компанией Еххон [9]. Множество современных исследований по интеркалирующему катоду сфокусировано на соединениях оксидов переходных металлов и полианионов из-за их более высокого рабочего напряжения и, как следствие, более высокой способности аккумулировать энергию. Обычно интеркалирующие катоды имеют удельную емкость 100–200 мАч/г и среднее напряжение 3–5 В по сравнению с Li / Li^+ .

LiCoO_2 (LCO), представленный компанией Goodenough, является первой и наиболее коммерчески успешной формой слоистых катодов на основе оксида переходного металла. Первоначально он был реализован компанией SONY, и этот материал до сих пор используется в большинстве

коммерческих литий-ионных аккумуляторов. Co и Li, расположенные в октаэдрических местах, занимают чередующиеся слои и образуют гексагональную симметрию. LCO является очень привлекательным катодным [10] материалом из-за его относительно высокой теоретической удельной емкости 274 мАч/г, высокой теоретической объемной емкости 1363 мАч/см³, низкого саморазряда, высокого напряжения разряда и хороших циклических характеристик.

Основными ограничениями повсеместного использования этого катода являются высокая стоимость, низкая термостабильность и быстрое исчезновение емкости при высоких значениях тока или во время полного цикла зарядки и разрядки. Катоды LCO дороги из-за высокой стоимости Co. Низкая термостабильность относится к экзотермическому выделению кислорода, когда катод из оксида металлического лития нагревается выше определенной точки, что приводит к неконтролируемой реакции, при которой ячейка может загореться [11]. Тепловой разгон аккумуляторов является серьезной проблемой при применении литий-ионных батарей, что приводило, например, к препятствию полетов самолетов Boeing 787 в 2013 году [12]. Хотя эта проблема является общей для интеркалирующих катодов на основе оксидов переходных металлов, LCO обладает самой низкой термостабильностью среди всех коммерческих катодных материалов [13]. Хотя термостабильность также в значительной степени зависит от нематериальных факторов, таких как конструкция ячейки и размер ячейки, LCO обычно испытывает тепловой разгон после 200°C из-за экзотермической реакции между выделенным кислородом и органическими материалами. Длительная цикличность (делитирование выше 4,2 В, что означает извлечение около 50% и более Li) вызывает искажение решетки от гексагональной к моноклинной симметрии, и это изменение ухудшает характеристики циклирования. Многие различные типы металлов (Mn, Al, Fe, Cr) [14] были изучены как легирующие добавки/частичные заменители Co и продемонстрировали многообещающие, но ограниченные

характеристики. Покрытия из различных оксидов металлов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) [16] были более эффективными в улучшении стабильности и рабочих характеристик LCO даже во время глубокого цикла, потому что механически и химически стабильный оксидный материал мог уменьшить структурные изменения LCO и количество побочных реакций с электролитом.

LiNiO_2 (LNO) имеет такую же кристаллическую структуру с LiCoO_2 и аналогичную теоретическую удельную емкость 275 мАч/г. Его относительно высокая плотность энергии и более низкая стоимость по сравнению с катодами на основе Co являются основными движущими силами его исследований. Однако чистые катоды LNO не являются благоприятными, поскольку ионы Ni^{2+} имеют тенденцию замещать Li^+ во время синтеза и делитирования, блокируя пути диффузии Li [16]. LNO также еще более термически нестабилен, чем LCO, поскольку Ni^{3+} легче восстанавливается, чем Co^{3+} . Было обнаружено, что частичное замещение Ni на Co является эффективным способом уменьшения катионного разупорядочения. Низкая термостабильность при высоком заряде аккумулятора может быть повышена с помощью легирования Mg, а добавление небольшого количества Al может улучшить как термостабильность, так и некоторые электрохимические характеристики [17].

Фториды (MF) и хлориды (MCl) металлов в последнее время активно используются из-за промежуточных рабочих напряжений и высоких теоретических удельных и объемных мощностей. Однако MF и MCl обычно страдают от плохой проводимости, большого гистерезиса напряжения, объемного расширения, нежелательных побочных реакций и растворения активного материала. Большинство MF, включая FeF_3 и FeF_2 , известны своей плохой электронной проводимостью из-за большой ширины запрещенной зоны, вызванной высоким ионным характером металлогалогенной связи, их открытые структуры могут поддерживать хорошую ионную проводимость [18]. Хлориды также страдают от плохой электронной проводимости по той же причине. Все материалы MF и MCl демонстрируют очень высокий

гистерезис напряжения по таким причинам, как низкая электронная проводимость и подвижность ионов.

Сера обладает чрезвычайно высокой теоретической емкостью при 1675 мАч/г, а также является недорогой и распространенной в земной коре. Однако катоды на основе S характеризуются низким потенциалом по сравнению с Li/Li⁺, низкой электропроводностью, растворением промежуточных продуктов реакции (полисульфидов) в электролите и (в случае чистого S) очень низкой температурой испарения, что вызывает потери S при сушке электродов в вакууме. Сера также страдает от изменения объема в ~80% [19], что приводит к разрушению электрического контакта в стандартных угольных композитных электродах. Чтобы смягчить эффекты как растворения, так и объемного расширения, S может быть заключен в полую структуру с избыточным внутренним пустым пространством. Капсулы поливинилпирролидинового полимера, углерода и TiO₂ [20] были пропитаны серой с помощью инфльтрации и химического осаждения. При испытании в половинных ячейках в конфигурации с тонкими электродами эти композиты показывают хороший циклический ресурс, около 1000 циклов.

1.1.2 Аноды для LiB

Сторонние материалы в аноде необходимы в литий-ионных батареях, потому что в чистом виде металлический литий образует дендриты, которые могут вызвать короткое замыкание, запустить тепловую реакцию на катоде и вызвать возгорание батареи. Кроме того, металлический Li также страдает от плохого циклического ресурса.

Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) был успешно коммерциализирован, потому что он позволяет сочетать превосходную термическую стабильность [13], относительно высокую объемную емкость и длительный срок службы, несмотря на высокую стоимость Ti, пониженное напряжение элемента и его меньшую емкость (175 мАч/г и 600 мАч/см³ теоретические). Высокая стабильность проистекает из механизма интеркаляции «нулевой

деформации» в сочетании с высоким потенциалом литирования. LTO считается «нулевой деформацией», поскольку изменение фазы, вызванное литированием/делитированием, приводит только к небольшому (0,2%) изменению объема [21]. Электрохимически это проявляется в виде небольшого гистерезиса напряжения в его профиле заряда-разряда. Кроме того, высокий равновесный потенциал (1,55 В относительно Li/Li^+) позволяет использовать LTO в потенциальном окне выше 1 В, в значительной степени избегая образования и роста SEI на аноде, которая может замедлить внедрение Li и вызвать потери Li в графитовом аноде. Даже когда SEI сформирована, отсутствие изменения объема повышает стабильность SEI. Поскольку импеданс SEI не является проблемой, можно использовать наночастицы LTO, аналогичные материалу катода интеркаляции, которые могут привести к более высокой скорости работы за счет меньшей объемной емкости. Кроме того, LTO чрезвычайно безопасен, потому что его высокий потенциал предотвращает образование дендритов лития даже при высоких величинах тока. Таким образом, хотя LTO не обладает особенно высокой диффузионной способностью или электрической проводимостью Li, он является хорошим материалом для литий-ионных аккумуляторов с большим сроком службы.

Углеродный анод позволил литий-ионному аккумулятору стать коммерчески жизнеспособным более 20 лет назад и до сих пор является предпочтительным материалом анода. Электрохимическая активность в углероде происходит из-за интеркалирования Li между плоскостями графена, которые обеспечивают хорошую 2D механическую стабильность, электропроводность и перенос Li. Таким способом можно сохранить до 1 атома Li на 6 атомов C [22]. Углерод обладает рядом свойств: низкая стоимость, высокая доступность, низкий потенциал делитирования по сравнению с Li, высокая диффузионная способность Li, высокая электропроводность и относительно небольшого изменения объема во время литирования/делитирования. Таким образом, углерод имеет

привлекательный баланс относительно низкой стоимости, распространенности, умеренной плотности энергии, плотности мощности и срока службы циклирования по сравнению с любыми другими материалами анода интеркаляционного типа.

Графитовый углерод имеет крупные графитовые зерна и может достигать близкой к теоретической зарядную емкость. Однако графитовый углерод плохо сочетается с электролитом на основе пропиленкарбоната (PC), который является предпочтительным из-за низкой температуры плавления и быстрого переноса Li. PC интеркалирует вместе с Li⁺ между графитовыми плоскостями, заставляя графит отслаиваться и терять емкость [23]. Даже без интеркаляции растворителя, интеркаляция Li происходит в базальных плоскостях, и, таким образом, на этих плоскостях также преимущественно формируется интерфаза твердого электролита (SEI). Во время интеркаляции Li монокристаллические графитовые частицы испытывают одноосную 10%-ную деформацию вдоль краевых плоскостей. Такое большое напряжение может повредить SEI и сократить жизненный цикл ячейки. Графитовые углерод покрывается тонким слоем аморфного углерода [24] для защиты уязвимых краевых плоскостей от электролита и достижения высокой кулоновской эффективности. Графит в качестве материала анода для литий-ионных аккумуляторов имеет отличные показатели скорости из-за малых внутренних сопротивлений, а также кинетики переноса быстрых электронов и литий-ионных. [25, 26]. Однако его применение в накопителях энергии ограничено из-за низкой теоретической (372 мАч/г), учитывая высокие требования к плотности энергии от LiB.

1.2 Перспективы использования олова в LiB

Чтобы увеличить плотность энергии на уровне ячеек, одним из подходов является замена графита. Чистое олово и его сплавы привлекают все большее внимание для изготовления анодов литий-ионных батарей в

качестве альтернативы графиту из-за их высокой емкости и плотности энергии.

Олово - это мягкий, пластичный и серебристо-белый металл, который может быть нанесен в виде матового или блестящего покрытия. Покрытия из чистого олова были использованы для формирования защитной поверхности, способной противостоять окислению воздуха, повысить коррозионную стойкость и улучшить паяемость. Блестящие оловянные покрытия также обеспечивают декоративную отделку, которая может быть эстетически приятной даже при воздействии воздуха и влаги. Электроосаждение олова имеет долгую историю, и хорошее описание его устоявшейся науки и техники приведено в книге Джордана [27].

В виду довольно низкой объемной емкости графита, около 550 мАч/см^3 (теоретическая 818 мАч/см^3) [28], олово и его сплавы в последнее время привлекают пристальное внимание в качестве возможных анодных материалов для LiB следующего поколения. Они обладают как низким потенциалом электрода по сравнению с Li/Li^+ (0-1 В), так и высокой гравиметрической емкостью, например Sn обладает емкостью $\sim 1000 \text{ мАч/г}$ [29], а у литированного $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ теоретическая объемная емкость может достигать, к примеру 1991 мАч/см^3 [30]. Дополнительным потенциальным преимуществом Sn является то, что его потенциал литирования примерно на 0,5 В выше, чем у графита, что снижает риск литирования во время зарядки [31]. Sn, однако, трескается и распадается во время циклирования из-за его способности к большому изменению объема (до 260%) во время процесса заряда/разряда аккумулятора что приводит к потере электрического соединения внутри электрода и повреждению границы раздела твердого электрода (SEI), и, следовательно, к низким характеристикам циклирования [32].

Чтобы уменьшить значение изменения объема Sn и улучшить его характеристики при использовании в качестве анода для LiB, были предприняты большие усилия по адаптации морфологии, структуры

оловянных анодов. Создание сложных композиции, таких как соединение с углеродистыми материалами [33– 35] и сплавами, уменьшение размеров структурных элементов до микро- и наноразмерных уровней и т. д. [36].

В качестве противодействию неблагоприятному эффекту рассматриваются трехмерные пористые электроды как путь, позволяющий учесть изменение объема легирующих анодных материалов, таких как олово или кремний, во время циклирования [37–39]. Однако пористые электроды лабораторного масштаба имеют тенденцию быть тонкими из-за ограничения в процессе изготовления структурированных электродов, и активный слой на электродах также имеет тенденцию быть тонким относительно размера пор внутри электродов. Эти факторы обычно приводят к образованию электродов с низкой ареальной и объемной емкостью [40].

Вследствие этого, аноды из олова и его оксидов хоть и очень распространены, недороги и экологически безопасны, но разработка коммерческих анодов не оправдывает ожиданий [41]. Сложные проблемы, связанные с механическими напряжениями и деградацией во время резкого увеличения объема Sn в процессе литирования, и недостатки применения на практике трехмерных пористых материалов заставляют искать новые способы уменьшения эффекта увеличения объема Sn.

Благодаря очень многообещающим свойствам активных материалов на основе олова, были предприняты огромные усилия для решения этих критических проблем. Недавние попытки включают наноструктурирование электродов и применение буферных матриц для приспособления объемного расширения [42, 43]. Наноструктурированные электроды могут приспособливаться к расширению объема, но их процесс изготовления страдает от сложных путей синтеза и связанных с этим проблем, которые препятствует их успешной коммерциализации.

Наноматериалы на основе олова, такие как 0-D наночастицы [44], 1-D нанопроволоки, наностержни и нанотрубки [45] и 2-D нанолистки, наноленты и нанопленки [46–48], доказали свою эффективность в

аккомодации объемных изменения при циклировании и сокращении путей диффузии лития [49]. Тем не менее, большинство этих наноматериалов ограничены в плане масштабируемости из-за жестких экспериментальных условий, таких как токсичные химические веществ, высокие температуры, примеси и т. д. [25, 29]. Кроме того, гравиметрическая емкость, связанная с массой этих наноматериалов, хоть и может быть превосходной, но плотность энергии на уровне элемента, включая токоъемники, сепаратор, электролит и добавки, часто недостаточна, поскольку отношение масс между активными и неактивными материалами весьма недостаточная, так например, теоретическая удельная емкость по площади $<1 \text{ мАч/см}^2$. Также, несмотря на превосходные электрохимические свойства наноструктурированных анодов, их изготовление не является экономически эффективным и, следовательно, не применимо на промышленном уровне. Например, графит для аккумуляторов, который является наиболее часто используемым материалом анода, продается по цене 10–15 \$/кг (3–4 цента/Ач на уровне материала) [50, 51]. Многие из наноструктурированных материалов не пройдут этот эталон, и возможные преимущества в производительности могут оказаться недостаточными для компенсации затрат. Поэтому, чтобы перейти от экспериментального устройства для проверки концепции к практическим анодам для LiB, исследовательские группы ищут альтернативные пути изготовления анодов из наноструктурированных материалов [29, 52–54].

Например, тонкие пленки Sn с трехмерной упорядоченной микропористой структурой [55] могут потенциально уменьшить напряжение, вызванное литированием и делитированием. Но на этих тонких пленках так же самопроизвольно растут висеры Sn на металлических подложках в обычной среде. Хоть пустоты между ними облегчают снятие напряжения, возникающего в процессе заряда/разряда аккумулятора, длинные висеры могут создать условия для короткого замыкания, что может легко разрушить электрическую систему. Были предприняты различные попытки исследовать механизм, лежащий в основе образования висеров Sn [56]. Тем не менее, эти

исследования не могли объяснить аномальную скорость, которая имеет максимальное значение 100 нм/с. В последних работах вместо традиционных движущих сил, таких как окисление, рекристаллизация и напряжение [57, 58], была предложена новая модель, учитывающая усиление электростатической энергии в электрическом поле, окружающем вискеры [59].

Вискерная структура Sn может иметь различные формы, например прямую, спиральную, запутанную с изогнутыми нитями или узелками [56]. Усы Sn на тонкой пленке Sn генерируются при электроосаждении и имеют форму стержня, окруженного кристаллографическими плоскостями [60]. Параметры электроосаждения влияют на размер, плотность и структуру вискеро Sn, характеризующиеся их кристаллографическими плоскостями и направлениями [61].

Можно найти недавние работы о способе изготовления нанокompозитных анодов на основе Sn для сверхбыстрого хранения лития в сочетании с псевдо-емкостными электрохимическими процессами. Нанокompозитный анод обеспечивает высокую обратимую емкость 420 мАч/г при 1 А/г в течение 1200 циклов и обратимую емкость 350 мАч/г при сверхвысокой плотности тока 80 А/г [62]. Электрохимические характеристики анодов на основе Sn для LiB сильно зависят от их морфологии и структуры [25, 38, 63, 64]. Порошки нанопористого олова, синтезированные путем разделения Mg-Sn, имеют длительный срок службы (сохранение емкости более 72% после 350 циклов) и высокую емкость 693 мАч/г, а также способность заряжать/разряжать 545 мАч/г при 1 А/г из-за его нанопористой архитектуры и уникальной морфологии иерархической связки [25]. Нанопроволоки Sn высокой плотности с диаметром 25 нм и длиной в несколько микрометров ($>10^3$ пропорций), полученные методом электроосаждения без матрицы, обеспечивают стабильную удельную емкость 680 мАч/г при C/5 в течение нескольких циклов [63]. Были синтезированы нанокристаллические материалы Sn с различной

морфологией, включая нанолистки, наностержни, наносферы и наночастицы, в то время как наночастицы с меньшими размерами показывают более стабильные циклические характеристики, чем те, которые имеют большие размеры [64].

Несмотря на то, что литий-ионный аккумулятор обладает очень высокой плотностью энергии и разумным сроком службы, подходящим для применения в портативных электронных устройствах, необходимо дальнейшее улучшение параметров и емкостных характеристик. Понято, что основной причиной снижения емкости при циклировании является растрескивание с дальнейшим разрушением материалов электродов, из-за изменений в объеме, связанных с напряжениями во время процесса литирования/делитирования. Этот эффект имеет еще большие последствия при использовании анодных материалов с высокой емкостью (такие как Si, Sn, Al и Sb), поскольку изменения объема при введении Li в эти материалы больше, чем у графитовых углеродных анодов.

2 Методы проведения экспериментов и исследования

2.1 Метод электроосаждения

Электролитическая цепь состоит из анода (положительный электрод), катода (отрицательный электрод), электролитической ванны, источника тока и ампер/вольтметра (рис. 1).

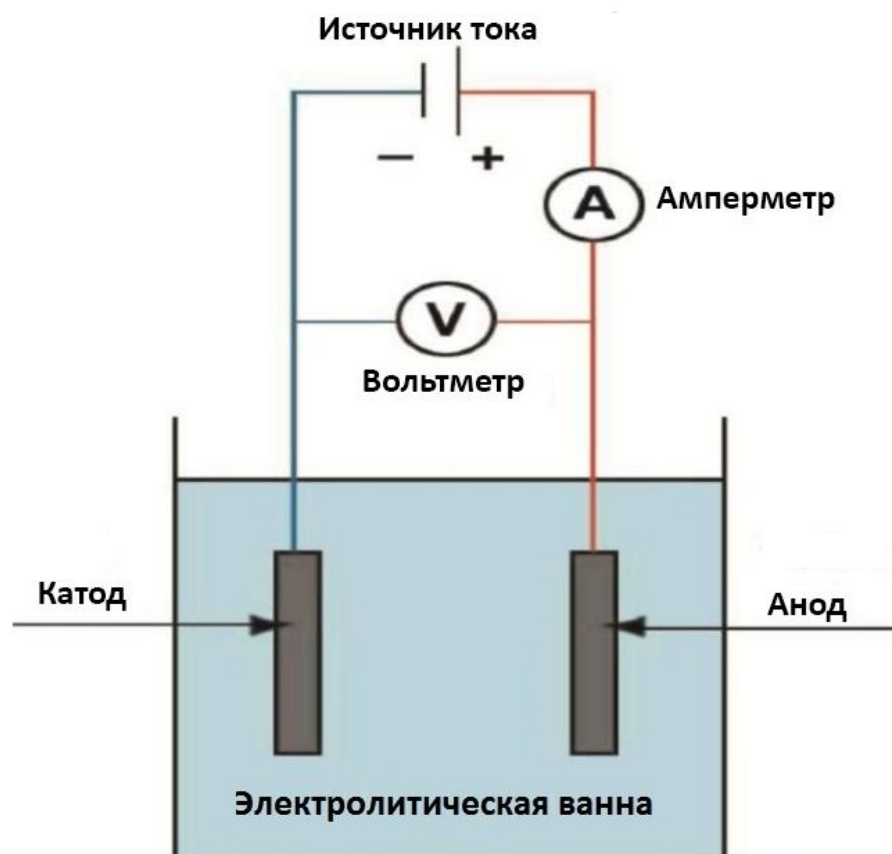


Рисунок 1 – Принципиальная схема электролитической цепи

Восстановление и окисление происходят на катоде и аноде соответственно из-за движения ионов металлов и электронов, которые могут пересекать границу раздела электрод-электролит [65]. Катод является проводящей подложкой, на которой должно быть выполнено электроосаждение. В свою очередь анод может быть растворимым или инертным. Общие реакции, происходящие во время электролиза, могут быть представлены как: уравнение (1) на катоде, уравнение (2) на растворимом аноде:



В простых солевых растворах ионы металлов присутствуют в объеме раствора в виде гидратированных ионов; ион металла при гидратации представлен как $M(H_2O)_x^{Z+}$, где x - число молекул воды в первичной гидратной оболочке. Реакции, участвующие в процессе разряда [66] ионов под действием электрического поля, включают перенос гидратированных ионов к поверхности катода, выравнивание молекул воды в диффузионном слое, удаление молекулы воды в слое Гельмгольца, разряд с последующей адсорбцией ионов на поверхности катода в виде «адатомов», диффузия на поверхности и внедрение адатомов в кристаллическую решетку в точках роста.

Механизм электроосаждения в комплексных электролитах сложнее, чем в простых солевых растворах. В комплексных электролитах разряду ионов металлов должно предшествовать удаление лиганда, аналогичное удалению гидратной оболочки в простых солевых растворах [67]. Электроосаждение из сложных электролитов происходит с большим перенапряжением по сравнению с простыми солевыми растворами, что приводит к осадкам с более мелким размером зерна, более высокой рассеивающей способности электролита из-за улучшенного вторичного распределения тока и благоприятных условий для совместного осаждения металлов с более близкими потенциалами осаждения.

На нуклеацию на подложке электрода влияют кристаллическая структура подложки, удельная энергия свободной поверхности, энергия адгезии, ориентация решетки поверхности электрода и рассогласование кристаллической решетки на границе раздела ядро-подложка. Конечное распределение по размерам электролитических осадков сильно зависит от кинетики зарождения и роста зерна. Нуклеация бывает двух типов:

мгновенная и прогрессирующая. При мгновенном зародышеобразовании все ядра мгновенно образуются на подложке электрода и впоследствии растут со временем электроосаждения. При прогрессирующем зародышеобразовании количество образующихся ядер является прямой функцией от времени электроосаждения. Эти ядра постепенно растут и перекрываются, и поэтому при прогрессирующем процессе нуклеации обнаруживаются зоны пониженной скорости нуклеации вокруг растущих стабильных ядер.

Скорость нанесения покрытия может зависеть от материала, на который наносится покрытие [68]. Более высокая толщина может быть достигнута путем увеличения продолжительности процесса нанесения покрытия. Гальванический слой обычно состоит из одного металлического элемента. Никель/хромовые композиты, медь, латунь, бронза и цинк используются для декоративных применения. Для функциональных применений используются олово, тяжелые покрытия из никеля, «твердого» хрома, серебра и золота. Совместное осаждение двух или более металлов возможно при подходящих условиях поляризации и значения потенциалов (к примеру, сплав Cu – Zn и сплав Au – Sn).

Электроосаждение очень популярный метод, благодаря своей простоте эксплуатации и стабильности процесса. Оно широко используется в промышленности но оно имеет свои недостатки, например неравномерность толщины покрытия, то есть часть подложки, расположенная вблизи анода (металлического источника), имеет более высокую толщину по сравнению с частью, которая находится вдали от анода. Это ограничение может быть уменьшено до некоторой степени, регулируя состав электролитической ванны, чтобы ионы металлов находились в более равновесной форме.

Для получения информации о морфологии, структуре полученных в результате электролитического осаждения осадков, необходимо применять специализированные методы микроскопии.

2.2 Электронная сканирующая микроскопия

Микроскопия - это метод, используемый для визуализации структур, которые нельзя наблюдать невооруженным глазом, например поверхности образцов после электроосаждения. Методы микроскопии позволяют визуализировать структуры, присутствующие в образце или на его поверхности, в зависимости от используемой методики и характеристик образца. Для визуализации образца используются методы, позволяющие улучшить разрешающую способность человеческого глаза, которая составляет всего порядка 0,2 мм [69].

Когда источник возбуждения попадает на образец, происходят различные типы взаимодействий, что приводит к излучению разных сигналов. В некоторых случаях эти сигналы излучаются с той же стороны, на которую падает источник возбуждения образца, и называются рассеянными сигналами. В других случаях сигналы излучаются с противоположной стороны от той, на которую падает источник возбуждения выборки, и называются прошедшими сигналами. При использовании источника электронного возбуждения метод, предназначенный для захвата прошедших сигналов, называется просвечивающей электронной микроскопией, а метод, который улавливает рассеянные сигналы, называется сканирующей электронной микроскопией.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) состоит из двух основных частей: колонны и блока управления. В колонне проходит процесс излучения электронов от излучателя до образца, по достижении которого установленные детекторы будут захватывать рассеянные сигналы, возникающие в результате взаимодействия испускаемых электронов с атомами образца. Детекторы представляют собой преобразователи энергии, изменяющие поступающий тип сигналов в электрический, который отправляется в блок управления (рис. 2). Блок управления имеет электронные системы, способные количественно определять электрические сигналы,

посылаемые детекторами, и превращать их в анализируемую информацию, такую как изображения и графики.

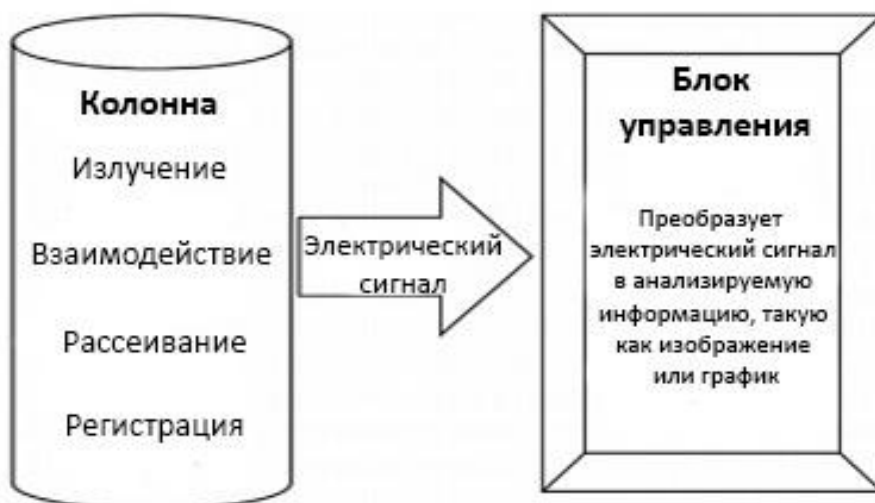


Рисунок 2 – Схема работы электронно-сканирующего микроскопа

Для работы СЭМ требуется вакуум в колонне электронов и камере для образцов, потому что электроны в атмосфере перемещаются только на малое расстояние [70]. Вакуум создается благодаря турбомолекулярному насосу, поддерживаемому ротационным насосом. Турбомолекулярный насос начинает работать только после того, как ротационный насос создает вакуум, который используется для предварительной вакуумирования или грубой накачки камеры пробы. После предварительно установленного вакуума активируется клапан, позволяющий турбомолекулярному насосу вакуумировать камеру для образца [71].

В верхней части колонны находится электронная пушка, являющаяся источником электронов. Электроны испускаются из нагретой нити и направляются вниз по колонне. В пушке есть три электрически изолированных части. Первая часть состоит из нити, которая испускает электроны (катод) и создает вокруг себя облако электронов [72]. Вторая часть состоит из металлического цилиндра с отверстием, в которой находится излучатель. Этот цилиндр контролирует количество электронов, покидающих пушку. К этому цилиндру приложен отрицательный потенциал,

и вокруг его апертуры сформированы силовые линии, которые уменьшают диаметр электронного облака вдоль пушки. Третья часть содержит диск с отверстием (анодом), который ускоряет электроны при напряжениях 0,5 и 30 кВ. Диск с отверстием размещен для формирования электрического потока из цилиндра и его ускорения.

Основная часть электронной колонны расположена чуть ниже диска с отверстием. В этой части электронной колонне находятся конденсорные линзы, линзы объектива и линзы сканирования. Ближайшими к электронной пушке являются конденсорные линзы. Они магнитные и используются для уменьшения поперечного сечения электронного пучка до 5–50 нм в диаметре, что меньше исходного диаметра поперечного сечения, более чем в 1000 раз. Электронный пучок входит в колонну с диаметром порядка нескольких миллиметров и конденсируется, образуя конус, вершина которого составляет несколько нанометров [73]. Затем линзы объектива изменяют вертикальное положение вершины и позволяют фокусироваться в зависимости от вертикального положения образца. Сканирующие линзы отклоняют электронный пучок в обоих направлениях по поверхности образца, в результате чего электронный пучок сталкивается с нужным массивом точек образца и взаимодействует с ним.

Конечная апертура представляет собой платиновый диск с небольшим отверстием (диаметр ± 100 мкм), расположенный непосредственно перед камерой для образца, и его функция заключается в ограничении телесного угла электронного пучка для уменьшения влияния сферической аберрации и улучшения глубины резкости изображения.

Ниже объективов расположена камера для образцов, подключенная к вакуумной линии. Кроме того, в камере расположены подвижная подложка для образца, детекторы электронных сигналов и рентгеновские детекторы.

Подложка и детекторы расположены внутри камеры. На подложку помещаются сами образцы для анализа. Детекторы отвечают за захват сигналов, рассеянных образцом, и действуют как преобразователи этих

сигналов в электрические сигналы, которые уже отправляются в блок управления.

СЭМ используется для наблюдения и изменения поверхности образца [74]. Он используется для захвата и интерпретации некоторых сигналов, излучаемых при взаимодействии электронного пучка с образцом. Среди этих сигналов есть: оже-электроны, вторичные электроны и электроны обратного рассеяния, рентгеновские лучи (характеристическое излучение и тормозное излучение), свет (ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное излучение), тепловое излучение, прошедшие электроны через образец и электроны, поглощенные образцом (рис. 3).

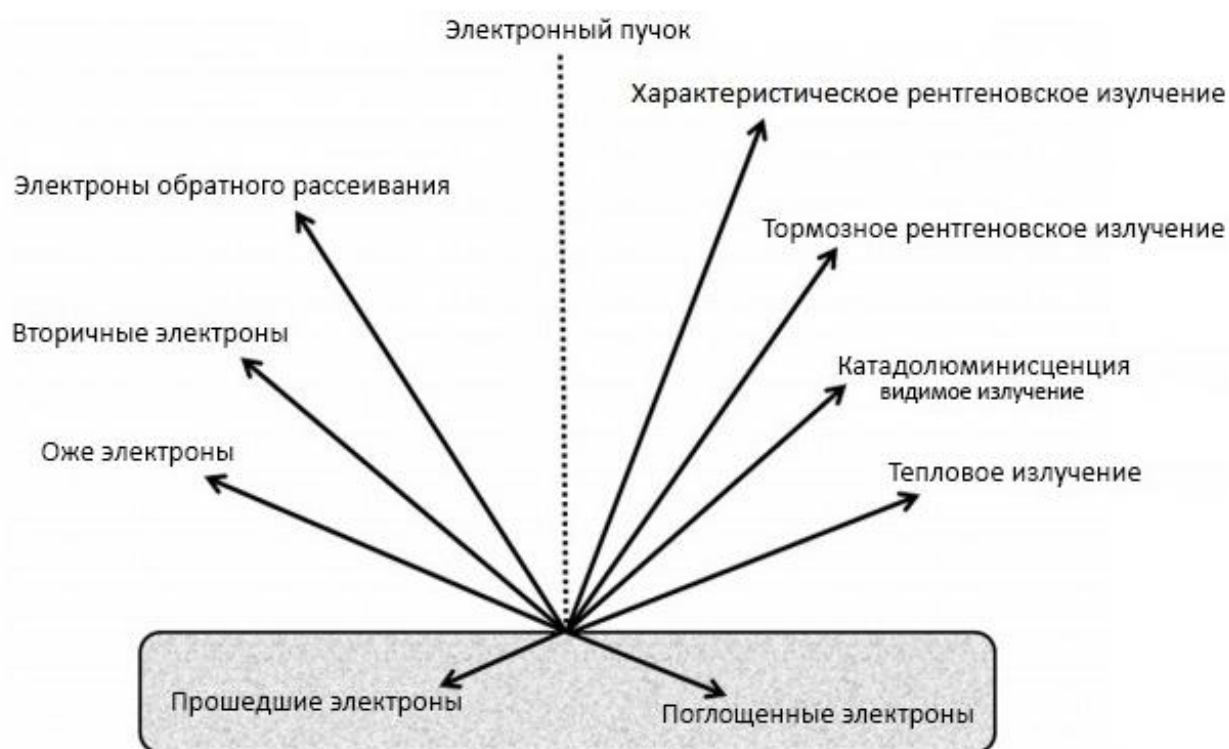


Рисунок 3 – Основные сигналы, излучаемые в результате взаимодействия электронного пучка и образца

Электронно-сканирующие микроскопы могут работать в разных режимах регистрации тех или иных типов сигналов для визуализации и анализа морфологии поверхности образца, структурной организации и химического состава.

3 Получение и исследование электролитического осадка кристаллов олова

3.1 Технологические параметры электроосаждения

Варьируя технологические параметры процесса электроосаждения, можно получить микрокристаллы олова с существенно различной морфологией. Представленные ниже экспериментальные данные по зависимости выявляемых морфологических типов от технологических параметров очень хорошо воспроизводятся, и, следовательно, позволяют однозначно определить технологию их получения. Некоторые из полученных морфологических типов обладают перспективой практического применения в силу уникальных свойств олова, рассмотренных в данной работе.

В качестве подложки для эксперимента используется нержавеющая сталь 12Х18Н9Т. Подложка отполирована механически до класса от 9в до 10б по ГОСТ 2789-73 с шероховатостью поверхности 0,1...0,2 мкм. Выбрана эта подложка из-за того, что с такими параметрами она не проявляет ни основных, ни кислотных свойств, то есть является индифферентной.

Электролиты для осаждения олова могут быть кислотными или щелочными. Олово обычно осаждается из двухвалентных ионов олова, Sn^{2+} в кислой ванне и через четырехвалентные ионы станната, SnO_4^{4-} в щелочной. Выбор ванны обычно определяется рабочими параметрами и необходимыми физическими свойствами осадка. Важными факторами могут быть диапазон применяемой плотности тока, мощность выброса электролита, эффективность тока катода, морфология поверхности, текстура и внешний вид, однородность отложений, скорость осаждения, использование добавок для ванны и стабильность электролита, растворимость соединений олова, стабильность электролитов, паяемость и возможный переплав отложений при нагревании.

Щелочные ванны обычно основаны на гидроксиде, а кислотные ванны содержат композиции на основе сульфата или сульфоната. Щелочные ванны

можно эксплуатировать без добавок, поскольку станнат-ион выглядит как растворимый комплекс. В кислотных ваннах добавление добавок требуется для стабильности электролита. Низкая максимальная плотность тока достигается в щелочных ваннах, и они могут страдать от потерь в эффективности тока [27]. Кислотные ванны могут предлагать более высокие скорости осаждения при температуре окружающей среды, но их сложнее поддерживать [80]. Их работа во многом определяется типом добавок.

Недавно глубокие эвтектические растворители были изучены как новый класс электролитов для электроосаждения металлов. Такие электролиты могут образовываться между различными четвертичными аммониевыми солями и карбоновыми кислотами. Их физические свойства, такие как вязкость, проводимость и поверхностное натяжение, аналогичны ионным жидкостям при температуре окружающей среды, что делает их пригодными для использования в электроосаждении олова. Эббот и др. описали электролитическое осаждение сплавов Sn и Zn/Sn из раствора хлоридных солей металлов в мочеvine и ионных жидкостях на основе этиленгликоля, холинхлорида. Кинетика и термодинамика осаждения отличались от водных процессов, и для металлических покрытий в различных ионно-жидких системах были получены различные фазы, составы и морфологии.

Раствор для осаждения олова, приготовленный на дистиллированной воде, содержал 0,2 М сернокислого олова SnSO_4 и 0,3 М серной кислоты H_2SO_4 . Реактивы имели квалификацию химически чистые. Использовался разработанный в ИФХЭ РАН гальвано- потенциостат Micro Compact PRO, управляемый компьютером с программным обеспечением IPC2000. Снимок электролитической цепи представлен на рисунке 4. Очистка поверхности подложек от органических материалов проводилась методом ультразвуковой очистки.

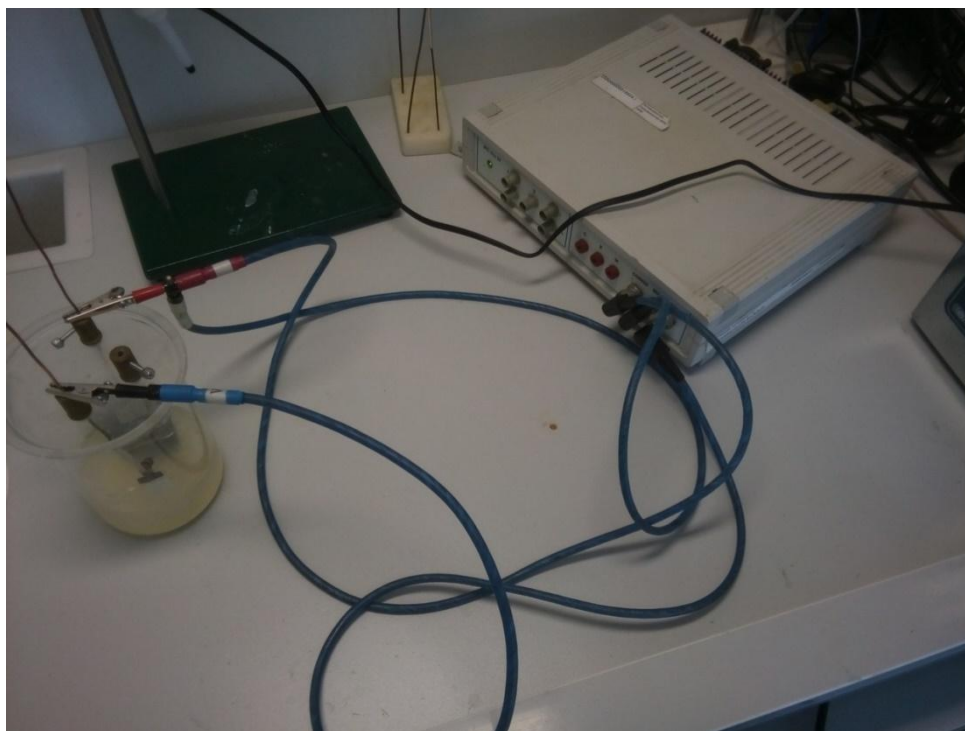


Рисунок 4 – Micro Compact PRO с подключенной электролитической ячейкой

Электроосаждение проходило в гальваностатическом режиме. Серии экспериментов осаждение олова проводили одноэтапно при плотности тока в пределах $45...90 \text{ А/м}^2$ и времени электроосаждения $1...2$ часа. Для исследования особенностей морфологии полученных кристаллов олова использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6000 (рис. 5).



Рисунок 5 – Электронный сканирующий микроскоп JEOL JSM6000

3.2 Морфология электролитического осадка

В результате проведения экспериментов по подбору параметров электроосаждения с целью получения кристаллов олова в виде лент, было выявлено несколько морфологических типов микрокристаллов олова, каждый из которых формировался в своем интервале плотности тока, что определяет технологические параметры электроосаждения.

Серия экспериментов началась с плотности тока равной 4 A/m^2 и времени электроосаждения 2 час, так как при таких параметрах электроосаждения на поверхности подложки начинают образовываться развитые кристаллы олова (рис. 6а, б).

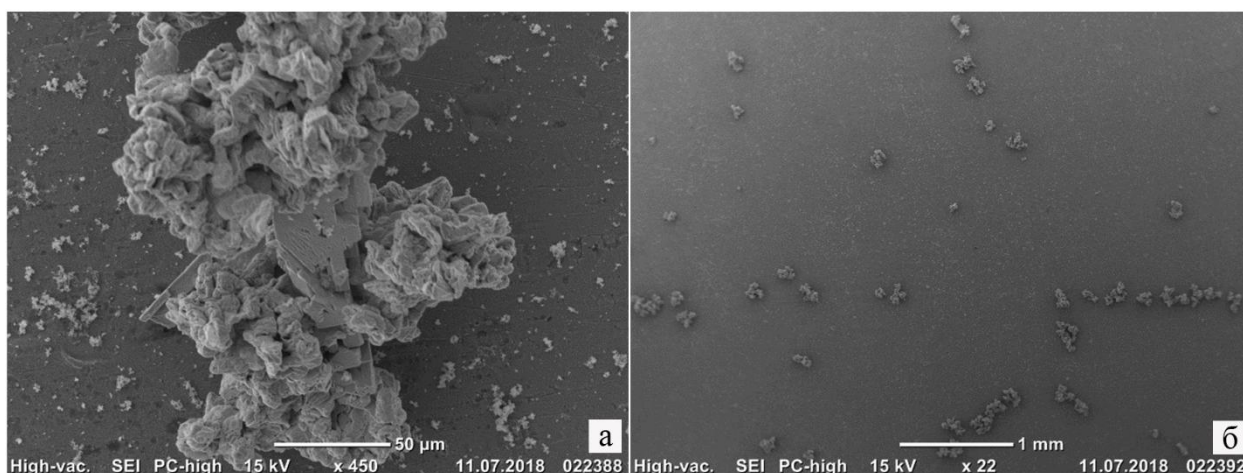


Рисунок 6 – Развитые кристаллы олова

При плотности тока порядка 30 A/m^2 и времени осаждения 2 часа на подложке преобладают кристаллы правильной формы (рис. 7а), но местами можно отметить вытянутые кристаллы пористо-перьевой морфологии (рис. 7б).

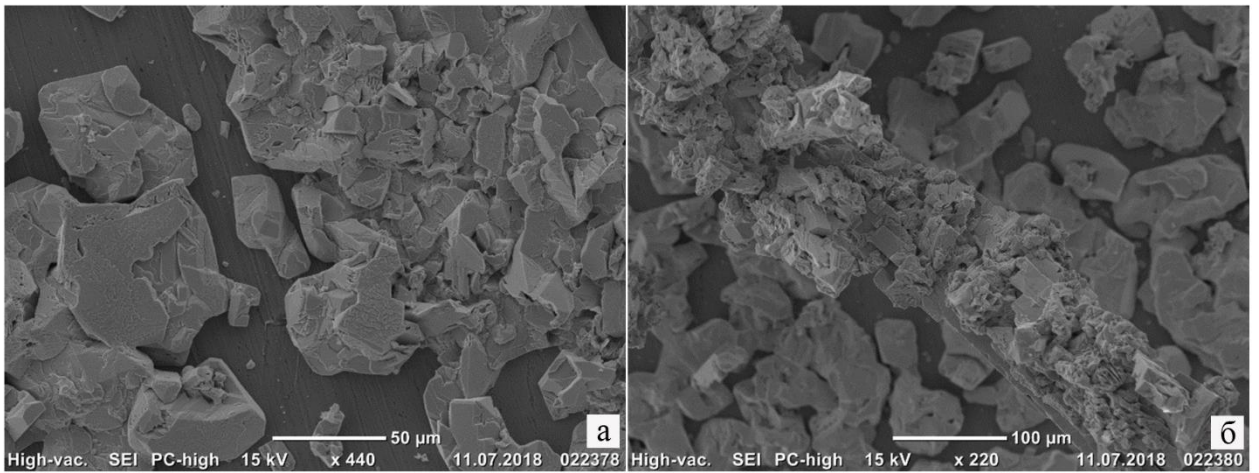


Рисунок 7 – Кристаллы олова при плотности тока 30 A/m^2

Образование ленточных микрокристаллов с характерной шириной ленты порядка $20\text{...}50 \text{ мкм}$ и толщиной $300\text{...}800 \text{ нм}$ было отмечено при плотности тока $45\text{--}85 \text{ A/m}^2$, и времени осаждения 1-2 часа.

При времени осаждения равном 2 часам и плотности тока 45 A/m^2 на поверхности подложки можно наблюдать формирование ограниченных кристаллов на преобладающей площади (рис. 8а, б), но встречаются участки ветвистых кристаллов ленточного типа (рис. 8в, г).

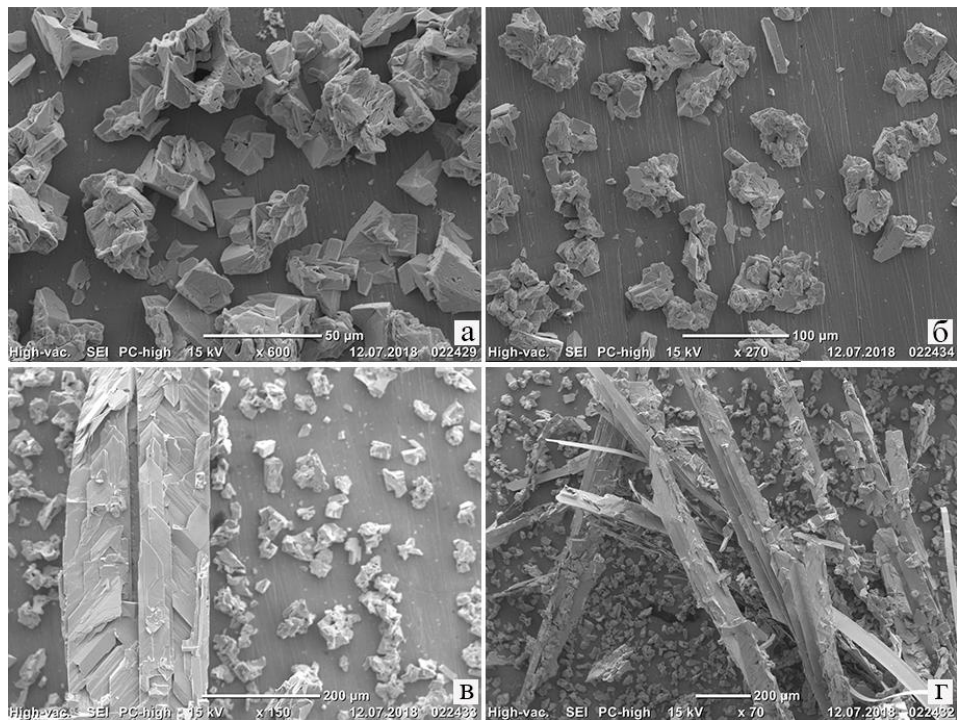


Рисунок 8 – Подложка после электроосаждения с присутствием кристаллов типа «ленты»

В процессе проведения следующих экспериментов было принято решение повысить плотность тока, но снизить время электроосаждения с целью снижения затрат временного ресурса процесса. Плотность тока была повышена до 75 A/m^2 , а время осаждения уменьшено до 1 часа. В данном случае на поверхности подложки начинают формироваться кристаллы типа «ленты» в преобладающем количестве (рис. 9а, б)

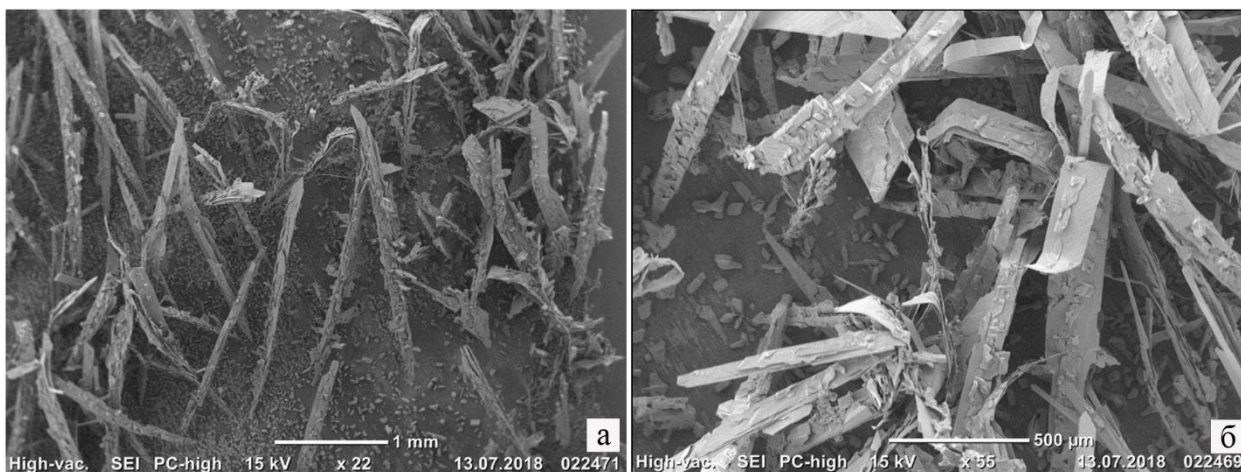


Рисунок 9 – Поверхность подложки с большим количеством лентовидных кристаллов

После увеличения плотности тока до 85 A/m^2 на образце, с помощью электронно-сканирующей микроскопии, можно наблюдать монолитные кристаллы олова типа «ленты», морфология поверхности которых указывает на присутствие двойниковой границы (рис. 10в, г), а также полос скольжения, которые симметричны относительно двойниковой границы и указывают на релаксацию внутренних напряжений, возникающих в процессе осаждения металла. В работах [76, 77] авторы подробно описывают механизм роста лент на примере нанолент SnO_2 , вставленных в реостатные системы.

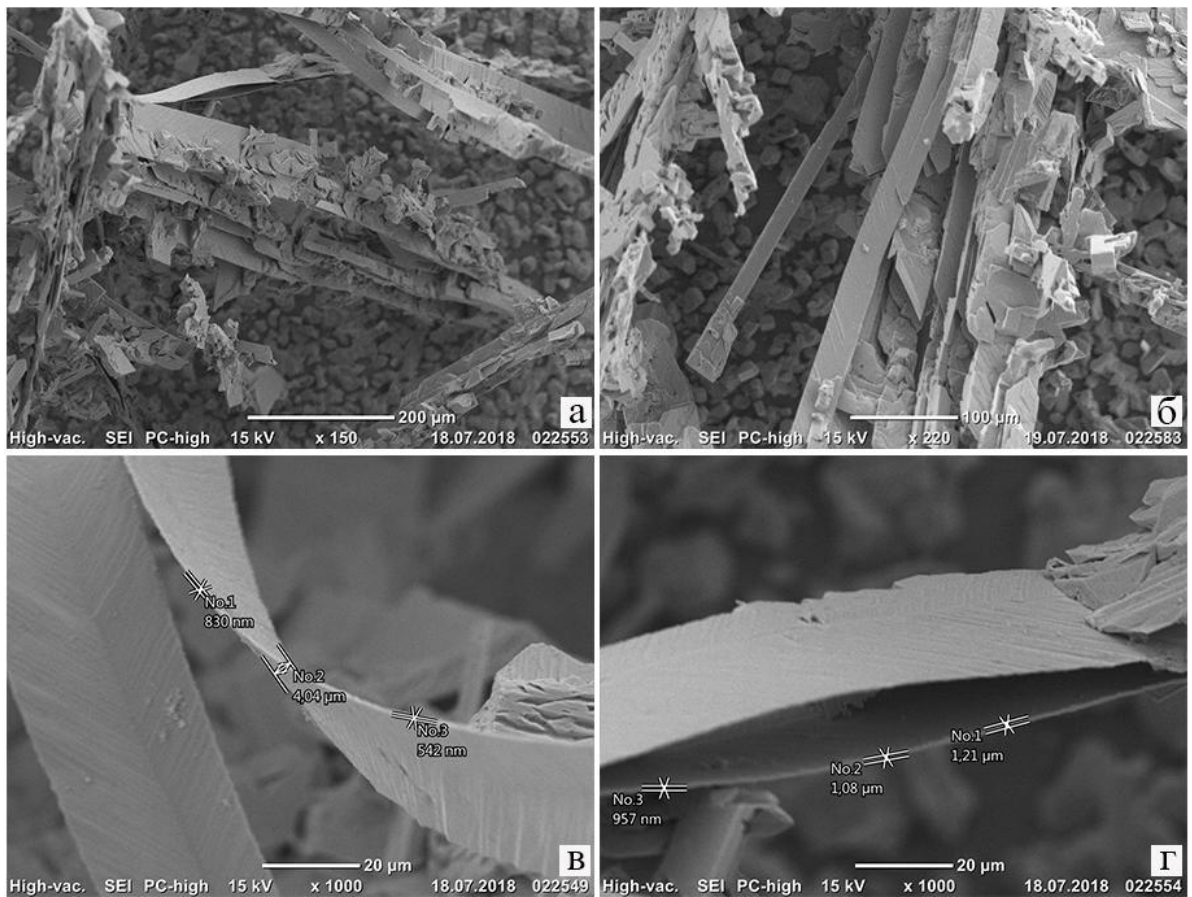


Рисунок 10 – Формирование кристаллов олова

Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к формированию ветвистых кристаллов олова, которые уже больше похожи на дендритовидный тип морфологии кристаллов (рис. 11а, б). Так же на подложке наблюдается большое количество отдельных частиц различной симметрии (рис. 11в, г).

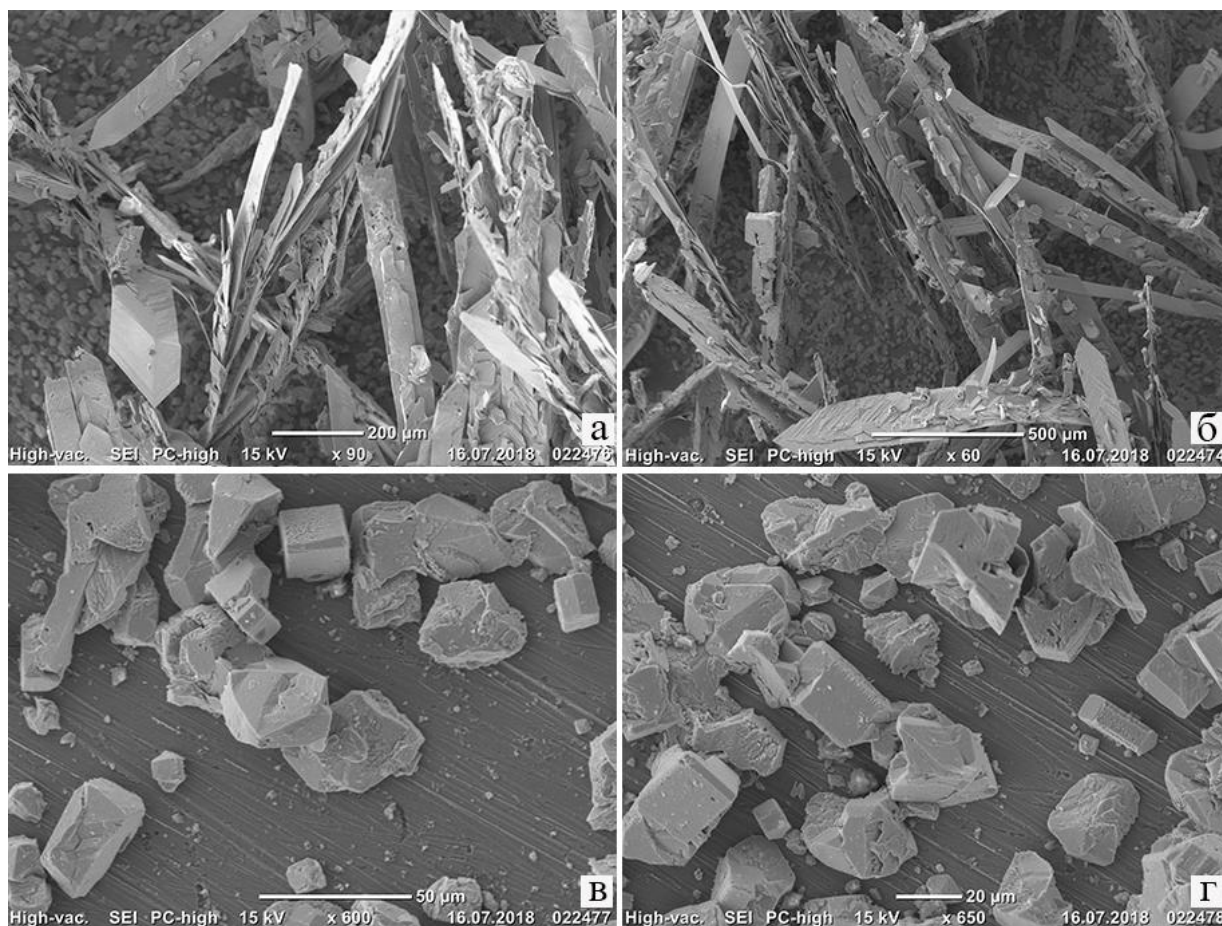


Рисунок 11 – Осадок на подложке с уменьшенным количеством микролент олова

На этом этапе было принято решение остановить поиск оптимальных технологических параметров электроосаждения олова для получения микрокристаллов олова в виде лент.

3.3 Методика получения микролент олова

На основе итогов проведенных экспериментов, предлагается следующая методика для получения частиц олова в форме лент.

Подготовка катода (подложки) состоит из следующих действий. Для проведения электроосаждения понадобится подложка из нержавеющей стали, например 12Х18Н9Т. Для получения шероховатости поверхности в 0,1...0,2 мкм, необходимо провести механическую обработку поверхности, заключающуюся в шлифовании подачей воды для охлаждения и полировке с использованием алмазной суспензии. После механической обработки нужно промыть подложку под проточной водой и провести очистку поверхности с

помощью ультразвуковой ванны в дистиллированной воде в течении 5 минут. Следующим шагом является сушка на воздухе. Во время электроосаждения процесс осаждения олова происходит по всей поверхности подложки. Поэтому, для получения осадка на необходимой площади подложки, необходимо использовать изолирующие материалы, нанесенные на лишнюю поверхность, например изоленту.

Для проведения электроосаждения также понадобится оловянный анод прямоугольной формы, одна из сторон которого должна быть больше поверхности катода. Очистка материала осуществляется химическим методом в азотной кислоте в течение 10 минут, затем олово промывается проточной водой около 3 минут и ополаскивается дистиллированной. После очистки проводится сушка материала.

Следующим этапом необходимо приготовить электролит на основе дистиллированной воды, содержащий 0,2 М сернокислого олова SnSO_4 и 0,3 М серной кислоты H_2SO_4 .

Далее собирается электролитическая ячейка. Необходимо закрепить анод и катод на двух токопроводящих стержнях из меди и зафиксировать их в крышке сосуда, в котором проводится электроосаждение. В раствор электролита анод помещается так, чтобы он не соприкасался с дном и стенками сосуда. Катод должен быть помещен в раствор параллельно аноду стороной, на которую будет проводиться электроосаждение.

Электролитическая ячейка и гальвано-потенциостат соединяются с помощью 4 проводов с клеммами. Провода с клеммами из портов «Counter» и «Ref» подключаются к аноду, а порты «Comp» и «Work» к катоду.

В программе гальвано-потенциостата на персональном компьютере задаются технологические параметры электроосаждения: гальваностатический, плотность тока 85 A/m^2 , время осаждения 1 час.

По окончании эксперимента нужно разъединить электролитическую ячейку, достать из электролита анод и катод, подложку положить в сосуд с

дистиллированной водой для того, чтобы смыть остатки электролита. После выдержки подложку просушивают на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электроэнергия – очень ценный ресурс, который влияет на многие аспекты нашей жизни. Материалы, которые добываются, перерабатываются и используются для ее производства, чаще всего имеют ограниченный ресурс. Поэтому так остро стоит вопрос об аккумуляровании электроэнергии для более рационального ее использования.

Одним из перспективных способов хранения электричества являются литий-ионные аккумуляторы. Графит является наиболее часто используемым коммерческим анодным материалом, он обладает низкой емкостью 372 мАч/г, что ограничивает применение в крупногабаритных накопителях энергии. Таким образом, в настоящее время большие усилия направлены на исследование новых анодных материалов с высокой скоростью переноса ионов Li^+ и длительной циклической стабильностью. Среди анодных материалов для LiB Sn широко рассматривается как многообещающая альтернатива коммерческому графитовому аноду из-за его высокой теоретической удельной емкости 992 мАч/г и относительно низкого потенциала разряда по сравнению с Li/Li^+ [66]. Тем не менее, практическое применение Sn страдает от серьезных проблем растрескивания материала и агрегации частиц, вызванных большим изменением объема во время процессов зарядки /разрядки, что приводит к быстрому уменьшению емкости и плохой стабильности при циклировании [67]. Одним из способов решить эту проблему является структурирование Sn .

При решении задач по разработке методики получения кристаллов олова в виде лент, была проведена серия экспериментов по электроосаждению олова в гальваностатическом режиме на подложке из нержавеющей стали в сернокислном растворе электролита. Результаты и параметры проведения экспериментов проанализированы и получен интервал плотности тока, в котором при данных условиях могут быть получены необходимые кристаллы олова в виде лент (плотность тока 85 A/m^2 и время

осаждения 1 час). Ниже этого интервала плотности тока формировались микрокристаллы простых форм, которые были равномерно распределены по поверхности подложки. Выше полученного интервала формировались микрокристаллы разветвленные и чешуйчатые ленточные микрокристаллы.

Микрокристаллы олова в виде лент обладают перспективой практического применения в силу уникальных свойств олова, рассмотренных в данной работе, аноды на основе них имеют хорошую эффективность в аккомодации изменения в объеме при циклировании и сокращении путей диффузии лития. Они могут применяться как в чистом виде, так и в связанном с другими материалами, например с кислородом, серой. А простота приведенной методики позволяет получать микроленты не используя различные химикаты, примесей в производстве, высоких температур.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Courtney, I. A. Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile / I.A. Courtney, J.S. Tse, O. Mao, J. Hafner // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58, № 23. P. 15583–15588.
2. Armand, M. Building better batteries / M. Armand, J. M. Tarascon // *Nature*. – 2008. – Vol. 451. P. 652–657.
3. Mahmood, N. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries: progress, challenge and perspective / N. Mahmood, T. Y. Tang, Y. L. Hou // *Advanced Energy Materials*. – 2016. – Vol. 6, № 17. Article № 1600374.
4. Li, W. H. Si-, Ge-, Sn-based anode materials for lithium-ion batteries: from structure design to electrochemical performance, *Small Methods* / W. H. Li, X. L. Sun, Y. Yu. – 2017. – Vol. 1, № 3. Article № 1600037.
5. Gruber, P. Global lithium availability: A constraint for electric vehicles? / P. Gruber, P. Medina, G. Keoleian, S. Kesler, M. Everson, T. Wallington // *Journal of Industrial Ecology*. – 2011. – Vol. 15, № 5. P. 760–775.
6. Grosjean, C. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry / C. Grosjean, P. Herrera Miranda, M. Perrin, P. Poggi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – Vol. 16, № 3. P. 1735–1744.
7. *Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles – Second Edition* / P. A. Nelson, K. G. Gallagher, I. D. Bloom, D. W. Dees. United States. : N. p., 2012. – 116 p.
8. Murphy, D.W. The Chemistry of TiS_3 and NbSe_3 Cathodes / D.W. Murphy, F.A. Trumbore // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1976. – Vol. 123, № 7. P. 960–964.
9. Whittingham, M.S. Electrical energy storage and intercalation chemistry / M.S. Whittingham // *Science*. – 1976. – Vol. 192, № 4244. P. 1126–1127.

10. Mizushima, K. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density / K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough // *Materials Research Bulletin*. – 1980. – Vol. 15, № 6. P. 783–789.
11. Dahn, J.R. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells / J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken // *Solid State Ionics*. – 1994. – Vol. 69, № 3–4. P. 265–270.
12. Williard, N. Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability / N.W. Williard, C. Hendricks, M. Pecht // *Energies*. – 2013. – Vol. 6, № 9. P. 4682–4695.
13. Orendorff, C.J. Lithium ion battery safety / C.J. Orendorff, D. Doughty // *Electrochemical Society Interface*. – 2012. – Vol. 21, № 2. P. 35.
14. Ceder, G. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations / G. Ceder, Y.-M. Chiang, D.R. Sadoway, M.K. Aydinol, Y.-I. Jang, B. Huang // *Nature*. – 1998. – Vol. 392, № 6677. P. 694–696.
15. Cho, J. Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-Ion cell / Cho J., Kim Y.J., Kim T.-J., Park B. // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2001. – Vol. 40, № 18. P. 3367–3369.
16. Rougier, A. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: Structural, magnetic, and electrochemical studies / A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – Vol. 143, № 4. P. 1168–1175.
17. Chen, C.H. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries / C.H. Chen, J. Liu, M.E. Stoll, G. Henriksen, D.R. Vissers, K. Amine // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 128, № 2. P. 278–285.
18. Badway, F. Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for

- Li Batteries / F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G.G. Amatucci // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150, №. 10. P. A1318–A1327.
- 19.He, X. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries / X. He, J. Ren, L. Wang, W. Pu, C. Jiang, C. Wan // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 190, №. 1. P. 154–156.
- 20.Seh, Z.W. Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries / Z.W. Seh, W. Li, J.J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M.T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4, Article № 1331.
- 21.Scharner, S. Evidence of two-phase formation upon lithium insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ spinel / S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, №. 3. P. 857–861.
- 22.Bar-Tow, D. Study of highly oriented pyrolytic graphite as a model for the graphite anode in Li-ion batteries / D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, № 3. P. 824–832.
- 23.Aurbach, D. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries / D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Vol. 45, №. 1. P. 67–86.
- 24.Nozaki, H. Carbon-coated graphite for anode of lithium ion rechargeable batteries: Carbon coating conditions and precursors / H. Nozaki, K. Nagaoka, K. Hoshi, N. Ohta, M. Inagaki // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 194, № 1. P. 486–493.
- 25.Liu, L.H. Tin-based anode materials with well-designed architectures for next-generation lithium-ion batteries / L.H. Liu, F. Xie, J. Lyu, T.K. Zhao, T.H. Li, B.G. Choi // *Power Sources*. – 2016. – Vol. 321. P. 11–35.
- 26.Wang, H. Ternary Sn-Ti-O Based Nanostructures as Anodes for Lithium Ion Batteries / H. Wang, H. Huang, C. Niu, A.L. Rogach // *Small*. – 2015. – Vol. 11. P. 1364–1383.

27. Jordan, M. The Electrodeposition of Tin and its Alloys / M. Jordan, E.G. Leuze. – Germany: ASM International, 1995. – 406 p.
28. Son, I. H. Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density / I. H. Son, J. Hwan Park, S. Kwon, S. Park, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, H. J. Song, J. Ku, J. W. Choi, J.-m. Choi, S.-G. Doo, H. Chang // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. Article № 7393.
29. Goriparti, S. Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries / S. Goriparti, E. Miele, F. de Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia // Power Sources. – 2014. – Vol. 257. P. 421–443
30. Nitta, N. High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles / N. Nitta, G. Yushin // Particle & Particle Systems Characterization. – 2014. – Vol. 31, № 3. P. 317–336.
31. Tian, H. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries / H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, W. Han // Journal of Materiomics. – 2015. – Vol. 1, № 3. P. 153–169.
32. Xu, L. Monodisperse Sn Nanocrystals as a Platform for the Study of Mechanical Damage during Electrochemical Reactions with Li / L. Xu, C. Kim, A. K. Shukla, A. Dong, T. M. Mattox, D. J. Milliron, J. Cabana // Nano Letters. – 2013. – Vol. 13, № 4. P. 1800–1805.
33. Qin, J. In Situ Preparation of Interconnected Networks Constructed by Flexible Graphene/Sn Sandwich Nanosheets for High-Performance Lithium-Ion Battery Anode / J. Qin, X. Zhang, N. Zhao, C. Shi, E.-Z. Liu, J. Li, C. He // Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3, № 46. P. 23170–23179.
34. Sun, L. High performance binder-free Sn coated carbon nanotube array anode / L. Sun, X. Wang, R.T.A. Susantyoko, Q. Zhang // Carbon. – 2015. – Vol. 82. P. 282–287.
35. Wang, J. Facile Fabrication of Binder-free Metallic Tin Nanoparticle/Carbon Nanofiber Hybrid Electrodes for Lithium-ion Batteries / J. Wang, W.L. Song,

- Z. Wang, L.-Z. Fan, and Y. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 153. P. 468–475.
36. Xin, F. A lithiation/delithiation mechanism of monodispersed MSn 5 (M = Fe, Co and FeCo) nanospheres / F. Xin, X. Wang, J. Bai, W. Wen, H. Tian, C. Wang, and W. Han // *Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3, № 13. P. 7170–7178.
37. Zhang, H. 3D Scaffolded Nickel-Tin Li-Ion Anodes with Enhanced Cyclability / H. Zhang, T. Shi, D. J. Wetzel, R. G. Nuzzo, P. V. Braun // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28, № 4. P. 742–747.
38. Cook, J. B. Nanoporous Tin with a Granular Hierarchical Ligament Morphology as a Highly Stable Li-Ion Battery Anode / J. B. Cook, E. Detsi, Y. Liu, Y.-L. Liang, H. Kim, X. Petrisans, B. S. Dunn, S. H. Tolbert // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9, № 1, P. 293–303.
39. Cook, J. B. Using X-ray Microscopy To Understand How Nanoporous Materials Can Be Used To Reduce the Large Volume Change in Alloy Anodes / J. B. Cook, T. C. Lin, E. Detsi, J. N. Weker, S. H. Tolbert // *Nano Letters*. – 2017. – Vol. 17, № 2. P. 870–877.
40. Choi, J. W. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities / J. W. Choi, D. Aurbach // *Nature Reviews Materials*. – 2016. – Vol. 1. Article № 16013.
41. Obrovac, M. N. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries / M. N. Obrovac, V. L. Chevrier // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. 114, № 23. P. 11444–11502.
42. Wu, H. B. Nanostructured Metal Oxide-based Materials as Advanced Anodes for Lithium-Ion Batteries / H. B. Wu, J. S. Chen, H.H. Hng, X. W. D. Lou // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4, № 8. P. 2526–2542.
43. Lin, J. Graphene Nanoribbon and Nanostructured SnO₂ Composite Anodes for Lithium Ion Batteries / J. Lin, Z. Peng, C. Xiang, G. Ruan, Z. Yan, D. Natelson J.M. Tour // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, №7. P. 6001–6006.

44. Chang, J. Multilayered Si Nanoparticle/Reduced Graphene Oxide Hybrid as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode / J. Chang, X. Huang, G. Zhou, S. Cui, P.B. Hallac, J. Jiang, P.T. Hurley, J. Chen // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26, № 5. P. 758–764.
45. Han, X. One-Step Synthesis of Highly Aligned SnO₂ Nanorods on a Self-Produced Na₂Sn(OH)₆ Substrate for High-Performance Lithium-Ion Batteries / X. Han, X. Han, L. Sun, Q. Liu, W. Xu, L. Li, P. Wang, C. Wang // *CrystEngComm*. – 2015. – Vol. 17, № 8. P. 1754–1757.
46. Hu, Y. Flame Synthesis of Single Crystalline SnO Nanoplatelets for Lithium-Ion Batteries / Y. Hu, K. Xu, L. Kong, H. Jiang, L. Zhang, C. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 242. P. 220–225.
47. Zhang, H. Ultrathin SnO Nanosheets as Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries / H. Zhang, Q. He, F. Wei, Y. Tan, Y. Jiang, G. Zheng, G. Ding, Z. Jiao // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 120. P. 200–203.
48. Liu, X. High-Rate Amorphous SnO₂ Nanomembrane Anodes for Li-Ion Batteries with a Long Cycling Life / X. Liu, J. Zhang, W. Si, L. Xi, S. Oswald, C. Yan, O.G. Schmidt // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. P. 282–288.
49. Bodnarchuk, M.I. Colloidal Tin-Germanium Nanorods and Their Li-Ion Storage Properties / M.I. Bodnarchuk, K.V. Kravchyk, F. Krumeich, S. Wang, M.V. Kovalenko // *ACS nano*. – 2014. – Vol. 8. P. 2360–2368.
50. Adelhelm, P. The Energy Challenge, Batteries, and Why Simple Math Matters / P. Adelhelm // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2018. – Vol. 57. P. 2–4.
51. Berckmans, G. Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030 / G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke, J. Van Mierlo // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, № 9. Article № 1314.
52. Zhu, B. Scalable Production of Si Nanoparticles Directly from Low Grade Sources for Lithium-Ion Battery Anode / B. Zhu, Y. Jin, Y. Tan, L. Zong, Y. Hu, L. Chen, Y. Chen, Q. Zhang, J. Zhu // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 9. P. 5750–5754.

53. Zong, L. Precise Perforation and Scalable Production of Si Particles from Low-Grade Sources for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes / L. Zong, Y. Jin, C. Liu, B. Zhu, X. Hu, Z. Lu, J. Zhu // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, № 11. P. 7210–7215.
54. Jin, Y. Simultaneous Purification and Perforation of Low-Grade Si Sources for Lithium-Ion Battery Anode / Y. Jin, S. Zhang, B. Zhu, Y. Tan, X. Hu, L. Zong, J. Zhu // *Nano Letters*. – 2015. – Vol. 15, № 11. P. 7742–7747.
55. Sorensen, E.M. Three-Dimensionally Ordered Macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Effect of Wall Structure on Electrochemical Properties / E.M. Sorensen, S.J. Barry, H-K Jung, J.R. Rondineli, J.T. Vaughey, K. Poeppelmeier // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, №2. P. 482–489.
56. Zhang, P. Spontaneous Growth of Metal Whiskers on Surfaces of Solids: A Review / P. Zhang, Y. Zhang, Z. Sun // *Materials Science & Technology*. – 2015. – Vol. 31, № 7. P. 675–698.
57. Pei, F. Stress evolution and whisker growth during thermal cycling of Sn films: A comparison of analytical modeling and experiments / F. Pei, E. Buchovecky, A. Bower, and E. Chason // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 129. P. 462–473.
58. Yang, F. Analysis of whisker growth on a surface of revolution / F. Yang, Y. Shi // *Physics Letters A*. – 2017. – Vol. 381, № 34. P. 2767–2771.
59. Vasko, A. C. Evidence of electric-field-accelerated growth of tin whiskers / A. C. Vasko, C. R. Grice, A. D. Kostic, V. G. Karpov // *MRS Communications*. – 2015. – Vol. 5, № 4. P. 619–622.
60. Saitou, M. Phase Diagram and Tin Whisker Growth During Electrodeposition / M. Saitou // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2018. – Vol. 13, № 2. P. 1869–1878.
61. Ashworth, M.A. The effect of electroplating parameters and substrate material on tin whisker formation / M.A. Ashworth, G.D. Wilcox, R.L. Higginson, R.J. Heth, C. Liu, and R.J. Mortimer // *Microelectronics Reliability*. – 2015. – Vol. 55, № 1. P. 180–191.

62. Jiang, Y.Z. Ultrafast, Highly Reversible, and Cycle-Stable Lithium Storage Boosted by Pseudocapacitance in Sn-Based Alloying Anodes / Y.Z. Jiang, Y. Li, P. Zhou, Z.Y. Lan, Y.H. Lu, C. Wu, and M. Yan // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29, № 48. P. 1606499–1606506.
63. Salman, A. Template-Free Electrodeposition of Uniform and Highly Crystalline Tin Nanowires from Organic Solvents Using Unconventional Additives / A. Salman, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 246. P. 1016–1022.
64. Li, Y. Morphology Control and Cycling Stability of Sn Nanostructures and Sn/RGO Composites as Lithium-Ion Battery Anodes / Y. Li, J. Shi, Y. Liang // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2018. – Vol. 13, № 3. P. 2366–2378.
65. Pletcher, D. *Industrial electrochemistry* / D. Pletcher, F.C. Walsh. – New York. : Chapman & Hall, 1993. – 672 p.
66. Raub, E. *Fundamentals of metal deposition* / Raub E., Muller K. – New York. : Elsevier, 1967. – 268 p.
67. Lyons, E.H. Jr. Electronic Configuration in Electrodeposition from Aqueous Solutions II. The Deposition Process / Lyons E.H. Jr. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1954. – V. 101, № 7. – P. 382–386.
68. Lowenheim, F. A. *Modern electroplating* / Lowenheim F. A. – New York. : John Wiley & Sons, 1974. – 801 p.
69. Leng, Y. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods* / Leng Y. – Hoboken. : John Wiley & Sons, 2008. – 337 p.
70. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* / Goldstein J. et al. – United States. : Springer, 2003. – 673 p.
71. Liu, J. High-resolution and low-voltage FE-SEM imaging and microanalysis in materials characterization / Liu J. // *Materials Characterization*. – 2000. – V. 44, № 4. – P. 353–363.

72. Cazaux, J. About the role of the various types of secondary electrons (SE1; SE2; SE3) on the performance of LVSEM / Cazaux, J. // *Journal of Microscopy*. – 2004. – V. 214, № 3. – P. 341–347.
73. Komoda, H. Novel charge neutralization techniques applicable to wide current range of FIB processing in FIB-SEM combined system / H. Komoda, M. Yoshida, Y. Yamamoto, K. Iwasaki, I. Nakatani // *Microelectronics Reliability* – 2006. – V. 46, № 12. – P. 2085–2095.
74. Asahina, S. A new HRSEM approach to observe fine structures of novel nanostructured materials / Asahina S., Uno S., Suga M., Stevens S.M., Klingstedt M., Okano Y. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – V. 146, № 1. – P. 11–17.
75. Gernon, M.D. Environmental benefits of methanesulfonic acid. Comparative properties and advantages / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chemistry*. – 1999. – Vol. 1. P. 127–140.
76. Masteghin, M.G. Coalescence growth mechanism of inserted tin dioxide belts in polycrystalline SnO₂-based ceramics / M.G. Masteghin, R.C. Bertinotti, M.O. Orlandi // *Materials Characterization*. – 2018. – V. 142. P. 289–294.
77. Masteghin, M. G. Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts / M.G. Masteghin, J.A. Varela, M.O. Orlandi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37, №4. P. 1535–1540.