

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра наноелектроніки

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

**«ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОПОРИСТИХ ZnO, C,
C/ZnO/NiO ДЛЯ ПОТЕНЦІЙНОГО ЗАСТОСУВАННЯ У ЯКОСТІ
ЕЛЕКТРОДІВ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ»**

Шевченко Станіслава Тарасовича

Завідувач кафедри

_____ проф. О. Д. Погребняк

Науковий керівник

_____ В. І. Перекрестов

«__» _____ 2019р.

«__» _____ 2019р.

РЕФЕРАТ

Магістерська робота містить: 60 сторінок, 26 рисунків, 2 таблиці, 10 формул та 45 джерел літератури.

Об'єктами дослідження роботи є пористі наноплівки ZnO та його композити.

Мета роботи – вивчення структури пористих наноплівок ZnO і його композитів, та можливість їх застосування в якості електродів у літій іонних батареях.

В роботі описано процеси отримання наноплівок ZnO та його композитів, що створюються з метою їх використання у якості анодів літій-іонних акумуляторів. Також представлено морфологічну структуру наноплівок та дослідження їх зарядопереносу. В завершальному етапі описано проведені дослідження циклів зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів за умови використання в якості аноду наносистем ZnO/NiO у вигляді нанониток.

ЦИКЛІЧНІСТЬ, НАНОПЛІВКИ, ПОРОЖНИСТІ СТРУКТУРИ, SEI

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 4 |
| 1 Літературний огляд..... | 5 |
| 1.1 Історія створення Li-іонної батареї..... | 5 |
| 1.2 Будова літій-іонних батарей..... | 6 |
| 1.3 Хімія літій іонних батарей | 8 |
| 1.1. Твердофазний інтерфейс електроліту (SEI) | 11 |
| 1.4 Огляд існуючих методів | 13 |
| 2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА | 27 |
| 2.1 Фізика нанорозмірних систем..... | 27 |
| 2.2 Іонно-плазменні системи..... | 31 |
| 2.3 Отримання наносистем на основі ZnO/NiO і їх структурно- морфологічні характеристики..... | 34 |
| 2.4 Результати вивчення зарядопереносу в наносистемах ZnO/NiO .. | 41 |
| 3 БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ТА ОХОРОНА ПРАЦІ..... | 49 |
| ВИСНОВКИ..... | 54 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 55 |

ВСТУП

За останні два десятиліття акумуляторні літій-іонні батареї широко використовуються як джерела енергії для транспортних засобів та сучасної електроніки. Останнім часом вони привертають все більшу увагу, як джерела високої потужності для автомобілів через успіх електромобілів.

Однак, щоб задовольнити зростаючий попит на батареї з більш високою щільністю енергії, було зроблено багато досліджень для вивчення нових електродних матеріалів або розробки нових наноструктур електродних матеріалів.

Оксиди металів мають значні перспективи використання в якості електродів ефективних літій-іонних акумуляторів. До останніх відносяться головним чином оксиди олова або композитні оксиди на основі олова, оксиди 3d-перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu) і оксиди цинку.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Історія створення Li-іонної батареї

У 1976 році Li-іонні батареї були запропоновані Стенлі Вітінгемом (Stanley Whittingham). Ідея запропонованих Li-іонних батарей була дуже простою. Набагато простіше розібратися як працює ця батарея ніж нікелеві метало-гідридні або свинцево-кислотні батареї. Але вона мала два основних недоліки. По-перше, була дуже дорогою. По-друге, демонструвала низьку циклічність (мала кількість циклів заряду-розряду) через утворення SEI твердотільного електролітного інтерфейсу між літієм та електролітом.

У 1980 році з'являється винахід та перші роботи про зворотню деінтеркаляцію літію з літій-кобальт оксиду, розроблену Джоном Гудинафом (John Goodenough). LiCoO_2 – запропоновано у якості матеріалу для позитивного електроду. Необхідно враховувати, що для належної хімічної комірки нам потрібен не лише більш продвинутий матеріал позитивного електроду, а й матеріал негативного електроду. Така робота була виконана в тому ж році Рашидом Язамі (Rachid Yazami) про оборотну інтеркаляцію та деінтеркаляцію літію в графіті. Ця робота була заснована на деяких попередніх роботах Басу та Бейзенхарта, але у випадку Язамі вона була зосереджена на використанні літій іонних акумуляторів і роботі з органічними електролітами.

У 1983 році Рашидом Язамі запропоновано оборотний графіто-літієвий негативний електрод для електрохімічних генераторів.

У 1984 році запропоновано вставки сполук графіту з поліпшеними характеристиками і електрохімічне застосування цих сполук (патент США 4584252).

У 1985 році Акіра Йошино (Akira Yoshino) створив першу літійіонну акумуляторну батарею.

У 1991 році Йошио Ніши (Yoshio Nishi) представив першу комерційно доступну літійіонну батарею розроблену корпорацією Sony.

1.2 Будова літій-іонних батарей

Основний принцип літій іонного акумулятора дуже простий. Ми маємо матеріал позитивного електрода, наприклад, LiCoO_2 - літій кобальт оксид. Забираючи один іон літію ми отримуємо один електрон. Іон літію рухається до негативного електрода. Електрон рухається через генератор, який заряджає цю електрохімічну комірку. З боку негативного електродного матеріалу іони літію зустрічають електрон і інтрекалюють, вбудовуються в матеріал негативного електрода, наприклад, у вуглець.

Позитивний електрод:



Негативний електрод:



У випадку розрядки ситуація є оберненою. З боку вуглецю ми маємо вивільнення іону літію і електрону. Іон літію проходить через електроліт назад до матеріалу позитивного електрода. Електрон рухається по контуру і надходить до матеріалу позитивного електрода, де вони зустрічаються утворюючи літій кобальт оксид (рис. 1.1).

Негативний електрод:



Позитивний електрод:



Такий принцип, коли іони літію переходять від одного електроду до іншого знову і знову називають акумулятором.

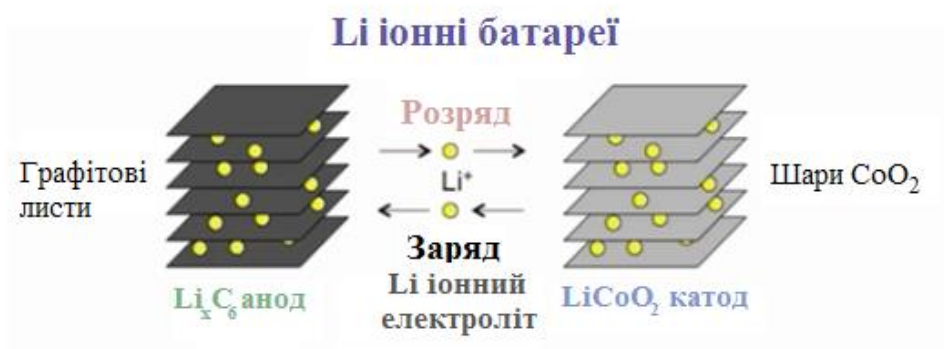


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення роботи літій іонної батареї.

Що стосується питомої енергії такої комірки, то, теоретично, вона становить понад 600 ват-годин на кілограм. Але реально, це значення набагато менше, приблизно 200 ват-годин на кілограм. Це є набагато більше якщо порівнювати з іншими батареями. Питома енергія свинцево-кислотної батареї становить близько 30-50 ват-годин на кілограм, а нікель-метал-гідридний акумулятору, чи нікель-кадмієвого акумулятору - від 40 до 80 ват-годин на кілограм. Така різниця у теоретичних і практичних значеннях питомої енергії обумовлена тим, що, по-перше, у нас присутні не тільки негативний і позитивний електроди, ми також маємо електроліт, струмознімачі, оболонку та ін. По-друге, у випадку електрохімічної комірки на основі літій кобальт оксиду і вуглецю ми не можемо здійснити повну хімічну реакцію і витягти весь літій з літій кобальт оксиду, та акумулювати його на вуглеці, тому, що в цьому випадку не відбувається зворотня реакція і стає неможливо повторювати цикл знову і знову. Для того, щоб отримати правильний цикл, необхідно зупинити хімічну реакцію на середині шляху, звільнити не весь літій, а лише його половину.

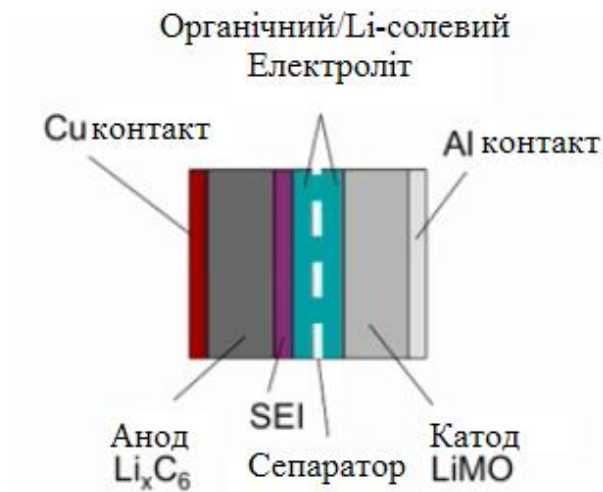


Рисунок 1.2 – Внутрішня будова літій-іонної батареї.

Порівняємо нікелевий метал-гідридний акумулятор і літій-іонний. Літій-іонний акумулятор має більшу питому енергію та більшу вартість, що обумовлено високою вартістю кобальту, а також має нижчу безпеку, меншу потужність, меншу тривалість циклу. Але у випадку портативної електроніки питома енергія набагато важливіша. І це переважило високу ціну такої батареї на початковій фазі розвитку. Також такі батареї практично не мають ефекту пам'яті і мають досить низький саморозряд.

1.3 Хімія літій іонних батарей

Детальніше розглянемо хімію літій іонних батарей. Отже, першу технологію запропонував Джон Гудинаф і співробітники у 1980 році, основу на літій кобальт оксиді. У 1983, знову за участі тих самих вчених був запропонований інший тип матеріалу позитивного електроду LiMn_2O_4 літій манган оксид зі структурою шпінелі. У 1996 році, була запропонована технологія фосфату заліза літію LiFePO_4 , групою вчених та за участі, знову, Джона Гудинафа.

Говорячи про хімію, вчені додають інформацію про структуру. Зазвичай кажуть "оксид літій-кобальту з шаруватою структурою, оксид літій-марганцю зі структурою шпінелі", "фосфат заліза літію з структурою

олівіну". У випадку шаруватої структури, ми маємо своєрідний 2D іонний і електронний транспорт. У випадку зі шпінельною структурою, у нас є 3D вид, де іон може рухатися у всіх напрямках. У випадку фосфату заліза з олівіновою структурою можна говорити про 1D іонний транспорт.

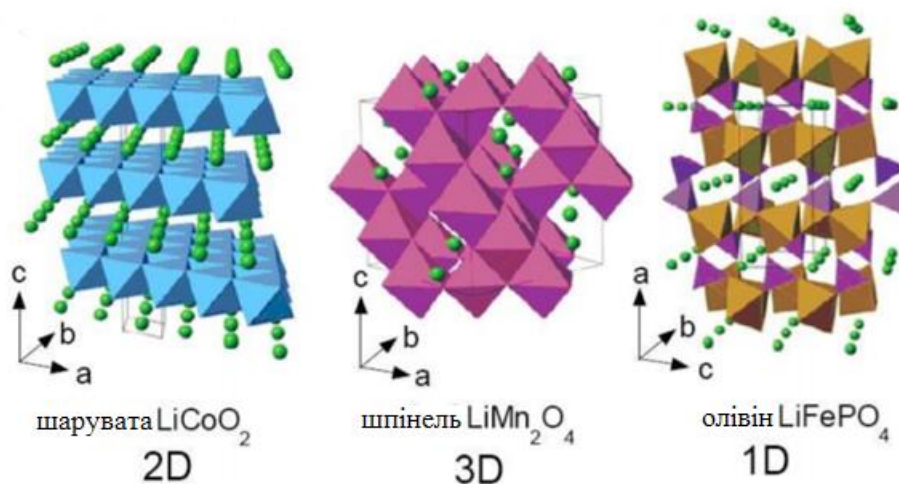


Рисунок 1.3 – Розмірність літій-іонного транспорту.

Отже, є три великі розділи літій-іонної хімії. Порівняння різних типів позитивних електродів можна побачити в цій таблиці:

Таблиця 1.1 – Електрохімічні характеристики трьох класів позитивних електродів.

| Структура | Компонент | Питома ємність (mAhg ⁻¹) ^a | Середній потенціал (Li ⁰ /Li ⁺) |
|-----------|--|--|---|
| Шарувата | LiCoO ₂ | 272 (140) | 4.2 |
| | LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂ | 272 (200) | 4.0 |
| Спінельна | LiMn ₂ O ₄ | 148 (120) | 4.1 |
| | LiMn _{3/2} Ni _{1/2} O ₄ | 148 (120) | 4.7 |
| Олівінова | LiFePO ₄ | 170 (160) | 3.45 |
| | LiFe _{1/2} Mn _{1/2} PO ₄ | 170 (160) | 3.4/4.1 |

^a Значення в дужках вказує на практичну питому ємність електрода.

Але, насправді, говорячи про різні хімії літій-іонних батарей необхідно розуміти, що дуже важко пам'ятати про всі назви, тому що існує дуже багато різних композицій. Можна поєднувати різні позитивні з різними негативними електродними матеріалами.

У випадку шаруватої структури, головним представником, звичайно, є оксид кобальту літію. Також можна говорити про шаруватий оксид літієвого марганцю або оксид літій-нікелю, він може бути використаний у вигляді комбінацій, наприклад, дуже відомих нині так званих потрійних електродних матеріалів. Наприклад, популяризована Tesla, Panasonic, LG Chem, Samsung SDI, так звана хімія NMC, порядок цих трьох літер може бути різним.

У випадку позитивних електродних матеріалів зі структурою шпінелі, знову ми маємо оксид марганцю літію, але це різний оксид марганцю, не такий, як у шаруватій структурі. У цьому випадку шпінельна структура має формулу LiMn_2O_4 , у випадку шаруватої структури - LiMnO_2 . Але, як правило, коротка аббревіатура літієвого марганцю або LMO приписується більш популярній структурі шпінелі.

У випадку позитивних електродних матеріалів з олівіновою структурою можна говорити про LFP, так званий фосфат заліза літію. Також він може бути використаний з деякою кількістю марганцю або деякою кількістю марганцю і кобальту.

Це пояснює велику кількість різних аббревіатур та різних назв. І варто не забувати, що негативні електродні матеріали також можуть бути різними. Говорячи про негативний електродний матеріал варто згадати, що в перших літій-іонних акумуляторах використовувався металевий літій, але це не дуже вигідно для практичної реалізації. Також популярними є різні форми вуглецю, наприклад, графіт, різні нанотрубки, графен, і так далі. Також досить популярним в наш час є титанат літію, який використовується як матеріал негативного електрода.

1.1. Твердофазний інтерфейс електроліту (SEI)

У випадку металевого літію ми маємо своєрідний інтерфейс, межу між твердотільним літієм і електролітною рідиною. Під час хімічної реакції утворюється так званий твердофазний інтерфейс електроліту (SEI). Це дуже важливий термін для літій-іонних акумуляторів і для будь-яких електрохімічних елементів. Цей шар викликає багато проблем, тому що коли ми починаємо реакцію інтеркаляції і деінтеркаляції літію, то відбувається процес його утворення. Після виходу літію утворюються свого роду відкриті вікна і після зворотного осадження літійового іона він не може підтримувати таку ж плоску поверхню. Поверхня стає шорсткою і під час циклічності шорсткість такої поверхні між металевим літієм і рідким електролітом стає все більш грубою. І так звана дендритна структура зростає. Такі дендрити є однією з основних причин проблем безпеки вибуху і горіння. В деяких випадках, коли ця поверхня стає досить шорсткою, деякі частинки можуть бути інкапсульовані в такий вид інтерфейсу і цей інтерфейс може бути проникним для іонів літію, але зазвичай не є провідним. І, якщо він не є провідним, він не може брати участь в електрохімічній реакції, тому що він не може пропускати електрони, що є дуже важливою частиною електрохімічної реакції.

Отже, це означає, що металевий літій не був належним вибором в якості матеріалу негативного електрода і, по суті, дисульфід титану не був настільки гарним для матеріалу позитивного електрода. Отже, була потреба у пошуку нових матеріалів для зворотної інтеркаляції літію. Така робота була зроблена лише через чотири роки і є дуже важливою датою для літій-іонного акумулятора.

Отже, ми маємо, що основна ідея літій-іонних акумуляторів проста, але перелік можливих сполук, можливих позитивних і негативних матеріалів величезний і в цьому випадку не дуже зручно використовувати певний енергетичний параметр оскільки конкретна енергія включає в себе як

конкретну потужність (скільки заряду можна накопичувати) так і напругу цієї комірки (скільки роботи можна зробити за допомогою цього заряду). Оскільки напруга залежить від потенціалу матеріалу позитивного електрода і матеріалу негативного електрода при використанні різних комбінацій позитивних і негативних електродних матеріалів ми можемо мати різну напругу. Тому замість одного використовуються два типи параметрів.

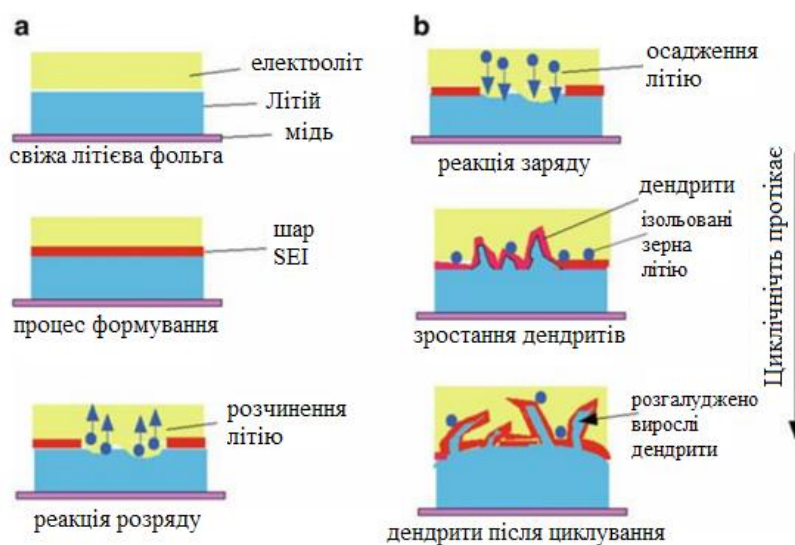


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення формування SEI.

Говорячи про потенціал існує декілька точок зору. З однієї точки зору, чим більше у нас потенціалу, тим краще. Отже, це означає, що чим вище потенціал для матеріалів позитивного електрода і менше потенціал для матеріалів негативного електрода - тим краще. Але, насправді, все не так просто. Наприклад, металевий літій є одним з найбільш перспективних негативних електродних матеріалів, і навіть потенціал вимірюється відносно металевого літію. Потенціал металевого літію дорівнює нулю, а всі інші негативні електродні матеріали мають більш високий потенціал. Але такий низький потенціал матеріалу негативного електрода призводить до деяких проблем, так само як і занадто високий потенціал матеріалу позитивного електрода, тому що ми маємо не тільки негативні і позитивні електродні матеріали, але ще й електроліт. Електроліт може викликати певну реакцію на

межі між ним і електродними матеріалами. І коли ми використовуємо занадто низьку напругу або занадто високу напругу, ця хімічна реакція може бути дуже сильною і може викликати формування SEI, що зменшує циклічність, зменшує можливу потужність та швидкість розряду.

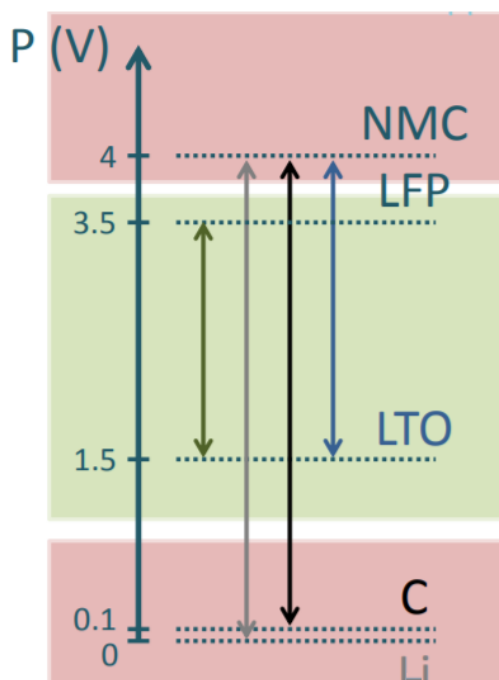


Рис. 1.5 – Схема порівняння потенціалів різних сполук.

З іншого боку, наприклад, при використанні матеріалу негативного електрода з більш високим потенціалом і матеріалу позитивного електрода з меншим потенціалом ми маємо меншу напругу комірки, тому ми маємо меншу питому енергію, але це компенсується тим, що ці потенціали є більш комфортними для електроліту і формується менше SEI або його зовсім немає.

1.4 Огляд існуючих методів

За останні два десятиліття акумуляторні літій-іонні батареї широко використовуються як джерела енергії для транспортних засобів та сучасної електроніки [1, 2]. Останнім часом вони привертають все більшу увагу, як джерела високої потужності для автомобілів через успіх електромобілів.

Однак, щоб задовольнити зростаючий попит на батареї з більш високою щільністю енергії, було зроблено багато досліджень для вивчення нових електродних матеріалів або розробки нових наноструктур електродних матеріалів [3, 4].

Вважається, що і розмір частинок, і їх розподіл за розмірами відіграють важливу роль в електрохімічних показниках [5]. Для подолання цієї проблеми багато дослідників орієнтовані на нанокмпозитні електроди. Килимки або так звані «папірці», які містять високі концентрації вуглецевих нанотрубок, мають потенціал для утворення міцних і легких композиційних матеріалів. Утворення інтенсивних поверхневих плівок може збільшити імпеданс електрода і навіть електрично ізолювати частину активної маси. Для подолання цих проблем було розроблено декілька методів, включаючи використання MWCNT як добавки.

Наноструктуровані анодні активні матеріали, дисперговані у вуглецевій матриці та наночастинках з порожнистим оловом з вуглецем, також були представлені як поліпшені анодні матеріали.

Дослідження показали, що як наноматеріали покриття анодного електрода з вуглецевим шаром, так і диспергуючі наночастинки в вуглецевій матриці ефективні для поліпшення їх електрохімічних властивостей в літій-іонних батареях. Очевидно, що більш високий вміст і менший розмір анодного активного матеріалу, а також більш тонке вуглецеве покриття значною мірою сприятимуть подальшому підвищенню продуктивності матеріалу, оскільки щільність зберігання літію в анодному електроді набагато вище, ніж у вуглецю.

Оксиди металів є відомими потенційними альтернативами графіту в якості анодних матеріалів літій-іонних акумуляторів, і вони можуть забезпечувати набагато більш високі оборотні можливості, ніж графіт, навіть при високій щільності струму. До цих оксидів відносяться головним чином оксиди олова або композитні оксиди на основі олова, оксиди 3d-перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu) і оксиди цинку, і вони мають різний механізм

електрохімічної реакції з Li. Причина полягає в тому, що ZnO є матеріалом з низькою провідністю, а електрод, виготовлений з ZnO, часто страждає втратою електричного контакту, що виникає внаслідок великої зміни обсягу під час процесу розряду-зарядки. Тому багато зусиль було спрямовано на подолання цих проблем і розроблено багато методів. Повідомляється, що електрохімічні властивості ZnO можна поліпшити шляхом покриття шарами Ni, C або NiO–C.

Останніми роками великі зусилля були спрямовані на подолання проблем шляхом розробки нових типів активних матеріалів або модифікації традиційних електродів [6]. Ефективним способом подолання проблеми циклічності є виготовлення NiO-електродів з пористими структурами. Тим не менш, порошкові матеріали повинні бути змішані з вуглецевими і полімерними сполуками, а також спресовані в гранули. З причин виникнення додаткових труднощів пряме зростання пористих активованих NiO матеріалів на провідні підкладки є важливим питанням для їх застосування. Нещодавні результати довели, що пористі плівкові структури не тільки забезпечують велику площу поверхні і короткий шлях передачі іонів/електронів, але також можуть ефективно буферизувати об'ємне розширення в оксидах, уникаючи швидкого зменшення потужності, що призводить до поліпшення циклічності. До теперішнього часу різні наноструктури NiO, такі як нанотрубки, наноблоки [7], нанотрубки [8], були підготовлені різними методами, і в цих системах отримано посилені електрохімічні характеристики.

Крім того, протягом останнього десятиліття порожні мікро/наноструктури привертати величезну увагу як сучасні електродні матеріали для літій-іонних акумуляторів завдяки своїм унікальним порожнистим структурам, а також великій питомій площі поверхні, яка може ефективно знизити механічні напруги, викликані величезними коливаннями об'єму під час розряду. Процес зарядки зумовлений наявністю внутрішнього пустотного простору, що забезпечує більше електрохімічних активних

ділянок, що сприяє поліпшенню питомої потужності та стійкості до циклу [9, 10]. На основі вищезгаданих концепцій, виготовлялось дуже багато різних порожнистих структур ZnO з металевим або вуглецевим напыленням, які мали переваги порожнистих конструкцій і поліпшену електронну провідність.

Існує багато різних видів і методів отримання структур для використання їх у якості анодів для літій іонних акумуляторів. Кожен з них має певні переваги і певні недоліки. У цьому розділі розглянемо декілька з них.

На відміну від попередніх плівок NiO, в роботі [11] використовується ZnO як пороутворювач для отримання нанопористих плівок NiO з високопористою структурою. У якості анодного матеріалу для літій-іонних акумуляторів застосовують готові пористі плівки NiO, які демонструють досить хороші показники і, таким чином, є перспективними.

Нанопористі плівки NiO виготовляються методом легкого електроосадження. В якості субстрату використовують чисту нікелеву фольгу. Спільне електроосадження виконували в системі трикомпонентного випромінювання при температурі 25°C, фольгу з нікелю використовували в якості робочого електрода, насичений каломельний електрод (SCE) в якості електрода порівняння, а фольгу Pt як протиелектрод. Електроліт складається з 0,25 М нітрату нікелю, 0,1 М нітрату цинку і 0,2 М нітрату натрію. Експеримент з електроосадженням проводять при постійному анодному струмі 0,5 мАсм⁻² протягом 1800 с. Потім зразок відпалюють при 350°C в аргоні протягом 2 годин. Після цього зразок занурюють в 0,1 М КОН протягом 30 хвилин для видалення ZnO і отримання пористих плівок NiO. Товщина відпаленої плівки становить приблизно 1 мм. Вага завантаження NiO становить приблизно 1,2 мг см⁻².

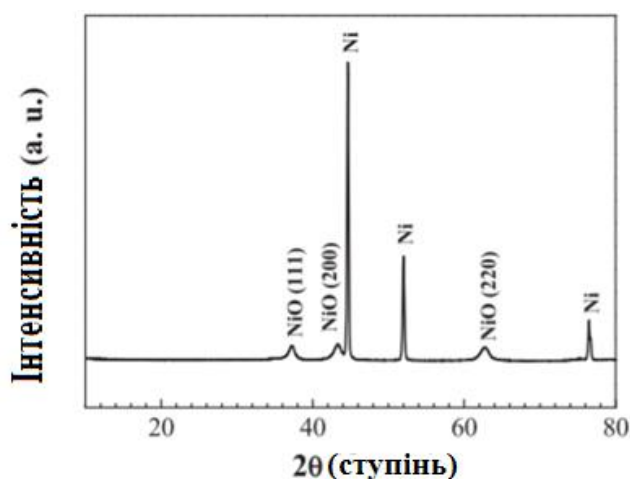
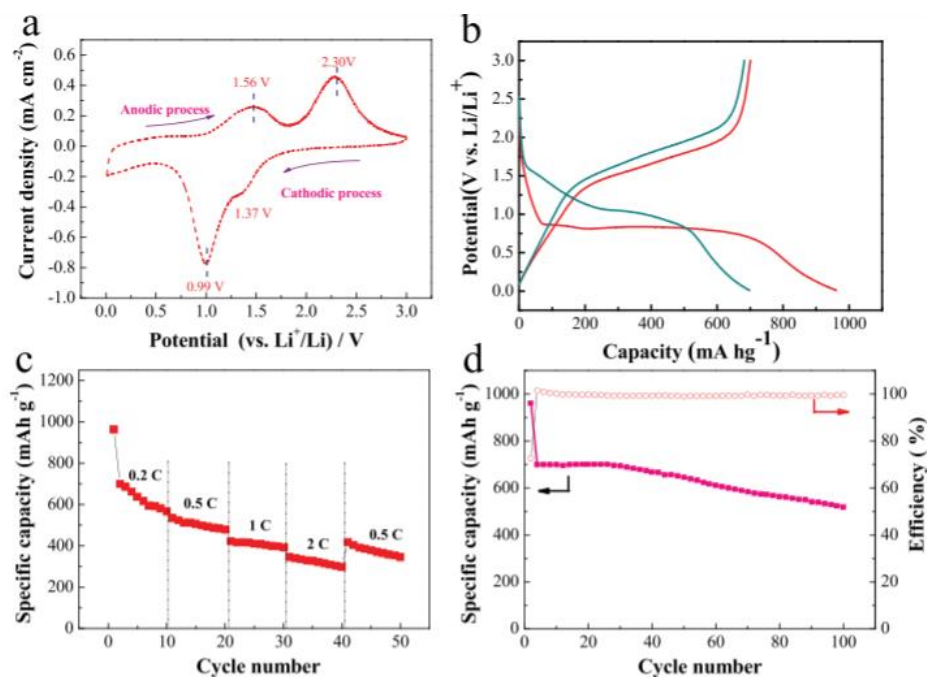


Рисунок 1.6 – XRD зображення пористої плівки NiO на нікелевій фользі [11].



Риунок 1.7 – Електрохімічні характеристики пористої плівки NiO як анода літій-іонної батареї: (а) циклічні вольтамперограми у другому циклі зі швидкістю сканування $0,1 \text{ мВ с}^{-1}$; б) перша і друга криві заряду - розряду пористої плівки NiO при температурі $0,2^\circ\text{C}$; (с) швидкості при різних густинах струму; (d) цикличні характеристики пористої плівки NiO при $0,2^\circ\text{C}$.

На рис. 1.6 представлена рентгенівська картина плівки, одержаної методом спільного електроосадження. Видно, що виготовлена плівка,

показує піки дифракції при 37,3, 43,3 і 62,8, які добре індексуються з (111), (200), і (220) кристалічними площинами кубічної фази NiO, і ніяких інших піків домішок не видно. Плівка має явну пористу структуру, що має пори від 20 до 120 нм, складені з наночастинок розміром близько 30–100 нм.

Вважається, що нанопориста структура є сприятливою для поліпшення електрохімічних характеристик, оскільки високопориста структура може забезпечити швидкий шлях дифузії іонів/електронів і велику питому поверхню для доступу електроліту, що призводить до швидких окислювально-відновних реакцій і більш високої утилізації активних матеріалів.

NiO сприяє оборотному утворенню SEI-плівки і потім сприяє підвищенню ємності. Ця роль може мати каталітичний характер і підвищувати глибину електрохімічних реакцій, що призводять до підвищення потужності. Проведене ретельне дослідження щодо додаткової ємності оксидів металів [12].

Приготована пориста плівка NiO має високу початкову кулонівську ефективність 72,8% і високу питому ємність $700 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$ при температурі $0,2^\circ\text{C}$ і хороші характеристики циклічності.

Кілька особливостей роблять пористу плівку NiO перспективними будівельними блоками для анода високої ємності літій-іонного акумулятора. По-перше, плівка NiO зростає безпосередньо на провідних підкладках для формування інтегрованого електрода, що вважається корисним для поліпшення провідного з'єднання між активним матеріалом і струмознімачем, а також зменшення «помірного обсягу» і опору [13]. По-друге, висока пористість і велика площа поверхні пористої плівки NiO підвищують зону контакту електроліту та забезпечують короткий шлях дифузії іонів/електронів, що є дуже важливим для високоенергетичного накопичення енергії.

У роботі [14] пористі наночастиці ZnO вирощуються безпосередньо на підкладках з мідної фольги методом хімічного осадження у ванні.

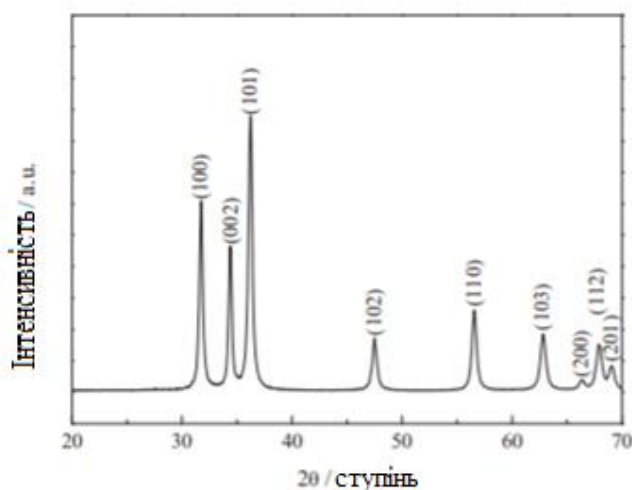


Рисунок 1.8 – XRD зображення пористих наночарів ZnO [14].

Кристалічну структуру пористих наночарів ZnO характеризували за допомогою XRD, як показано на рис. 1.8. Всі дифракційні піки можна індексувати як гексагональну фазу ZnO з константами решітки $a=0,3251$ нм і $c=0,5209$ нм. Типова морфологія наночарів пористого ZnO, що спостерігається SEM, представлена на рис. 9. Поверхня мідної фольги повністю покрита пористими наночарами (рис. 1.9, а). Зі збільшеного зображення на рис. 1.9 (b) зрозуміло, що ці пористі наночарки мають товщину <50 нм, довжину і ширину - кілька мікрон.

Пористі нанопласти ZnO, вирощені на мідних підкладках, безпосередньо використовувалися як анод літій-іонних батарей. Відомо, що багато не модифікованих потужностей матеріалів ZnO часто дуже швидко падають при циклічній обробці навіть при низькій щільності струму, а після декількох циклів залишається тільки <200 mAh^{-1} [15]. На відміну від даного матеріалу, данна пориста наноструктура ZnO демонструє більш високу оборотність і кращу циклічність. Наночар збирають взаємопов'язаними наночастинками ZnO, утворюючи сіткоподібну структуру.

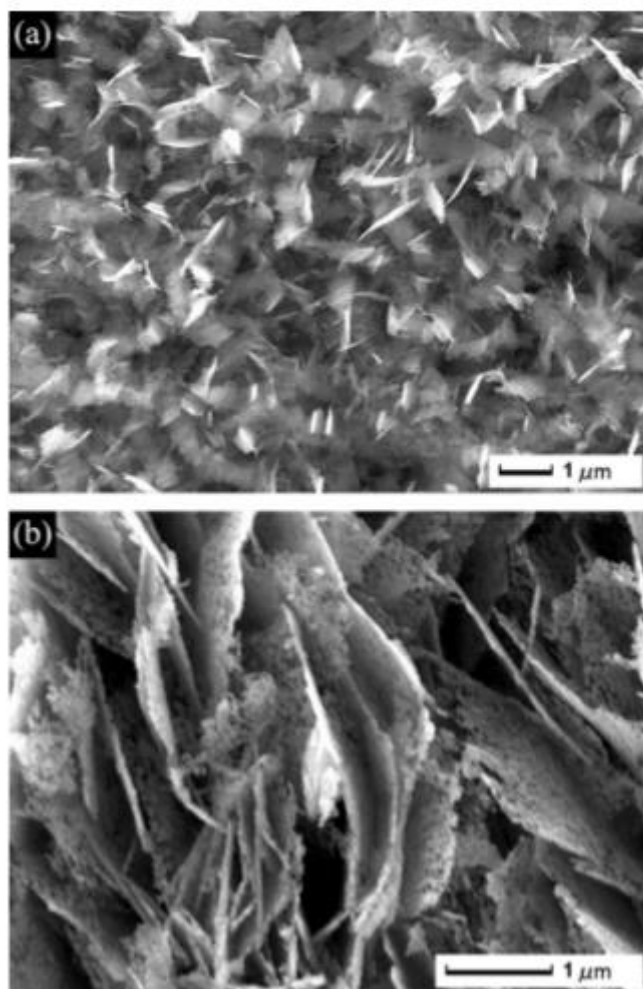


Рисунок 1.9 – SEM-зображення пористих наночарів ZnO, вирощених на мідних підкладках.

Ця особливість є дуже корисною, коли електрод працює з високою щільністю струму. По-перше, частинки в сітчастому наночаровому покритті добре з'єднані між собою, що призводить до кращого електричного контакту між активними частинками. По-друге, наночар є пористим, і електроліт легко заповнює ці пори, приводячи до утворення великих поверхонь контактних інтерфейсів між електродом і електролітом та гарної дифузії іонів літію. В результаті, електрохімічні реакції активних матеріалів можуть протікати швидше і в достатній мірі, що призводить до більш високої ємності і підвищеної швидкості. Крім того, пориста структура має здатність приймати зміну об'єму для полегшення розпилення, що дуже корисно для циклічності. Ці аспекти призводять до поліпшення електрохімічних властивостей.

Пористі наночастиці ZnO, вирощені на підкладках з мідної фольги, мають переваги хорошого електричного контакту, великого інтерфейсу електродів/електроліту, гарної дифузії і хорошої стійкості до зміни об'єму, що є корисним для їх електрохімічних властивостей.

У роботі [16] композитні порожнисті мікросфери ZnO/Ni/C готували шляхом відпалу цинк-нікелевих цитратних порожнистих мікросфер в аргоні. На рис. 1.10, схематично зображено процес утворення композитних порожнистих мікросфер ZnO/Ni/C. Згідно з літературою, на шорстких поверхнях порожніх мікросфер цитрату цинку існує багато функціональних груп (наприклад, -ОН і -COO), які можуть адсорбувати Ni^{2+} через електростатичні взаємодії під час старіння цинк-карбонатних мікросфер нікелю [17]. Після цього цинк-нікелеві цитратні порожні мікросфери можна зібрати центрифугуванням, промити для видалення надлишкового неадсорбованого Ni^{2+} і потім висушити при $60^{\circ}C$ протягом 10 годин. Композитні порожнисті мікросфери ZnO/Ni/C можуть бути успішно виготовлені шляхом прожарювання отриманих цинково-нікелевих цитратних порожнистих мікросфер при $500^{\circ}C$ протягом 2 годин в аргоні.

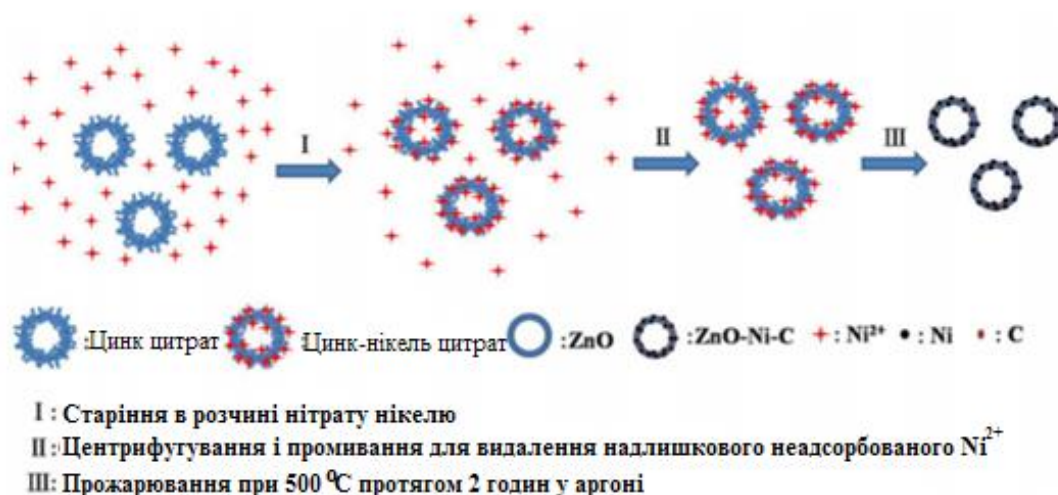


Рисунок 1.10 – Схематичне зображення процесу формування ZnO/Ni/C порожнистих мікросфер.

На рис. 1.11а зображено рентгенологічну картину отриманих композитів. Яскраво спостерігаються два набори дифракційних піків, позначених як чотирикутники і трикутники, які можуть бути індексовані до гексагональних ZnO і кубічного Ni відповідно.

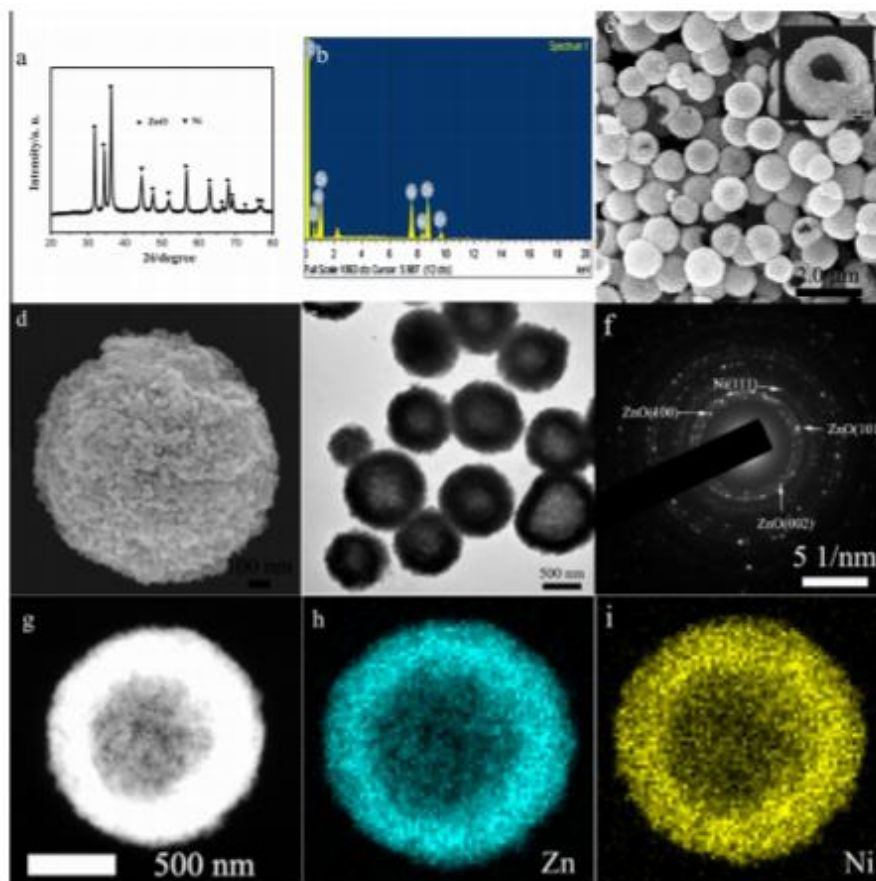


Рисунок 1.11 – XRD (a), EDS (b), SEM (c і d), TEM (e) зображення і SAED (f) з ZnO / Ni / C композитів. На врізці на рис. 1c показана мікросфера з відкритою оболонкою.

Мікроаналіз енергетичної дисперсійної спектроскопії (EDS) (рис. 1.11b) свідчить про наявність елементів Zn, O, Ni, C. Вагові відсотки ZnO, Ni і C у композитах становлять приблизно 67,95%, 24,25% і 7,8% відповідно.

Для порівняння, були виготовлені тверді мікросфери ZnO і оцінені як аноди для літій-іонних акумуляторів при однакових умовах [18]. Мабуть, композитні порожнисті мікросфери ZnO/Ni/C володіють більш високою

оборотною здатністю і кращими характеристиками циклічності, ніж у мікросфери твердого ZnO.

Взаємозв'язок між вмістом Ni і зберігаючими властивостями літій композитів має бути додатково вивчений з метою з'ясування оптимального вмісту Ni в композитах ZnO/Ni/C, які мають кращі електрохімічні властивості. Внутрішній порожній простір композитних порожнистих мікросфер ZnO/Ni/C може ефективно полегшити величезні зміни обсягу під час процесу інтеркаляції/деінтеркаляції Li⁺, а потім запобігти зістарюванню електродних матеріалів, що, таким чином, сприяє підвищенню циклічності.

При застосуванні в якості анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів композитні порожнисті мікросфери ZnO/Ni/C володіють більш високою питомою ємністю і більшою стійкістю до циклічності, ніж тверді мікросфери ZnO. Після 120 циклів зворотна ємність 466 mA g⁻¹ може бути збережена для композитних порожнистих мікросфер ZnO/Ni/C. Посилені електрохімічні властивості композитів ZnO/Ni/C пов'язані з модифікацією нікелю та вуглецю, а також унікальними порожнистими структурами. За допомогою кальцинування композитних порожнистих мікросфер ZnO/Ni/C у повітрі можуть бути приготовані композитні порожнисті мікросфери ZnO/NiO/C, які також демонструють хорошу стійкість до циклу при використанні в якості анодних матеріалів в літій-іонних батареях.

У дослідженні [19] високо пористі тигелі виготовляли методами вакуумної фільтрації, а потім нанокристалічні тонкі плівки ZnO наносили на гвинти для збільшення електрохімічної ефективності LIB. Наноструктуровані тонкі плівки ZnO готувалися в два етапи. Тонкі плівки ZnO осаджували на субстрати з паперу за допомогою процесу термічного випаровування з подальшим окисненням плазми *in situ* D.C.

Морфологію досліджували за допомогою SEM. На листовому паперовому аркуші (рис. 1.12, б) показано велику кількість довгих, згорнутих і випадково орієнтованих пучків CNT (carbon nanotubes), діаметром від 40 до 70 нм.

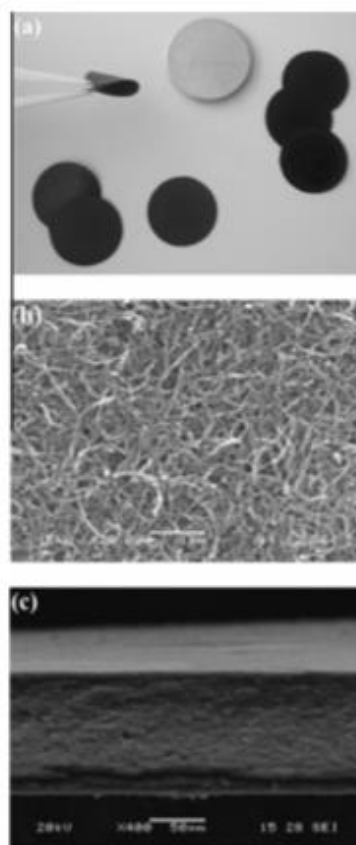


Рисунок 1.12 – SEM-зображення (а) загального виду (b) поверхні та (с) площі поперечного перерізу для паперу[19].

Зображення SEM поперечного перерізу репрезентативного аркуша (рис. 1.12, с) вказує на майже однорідну мережу CNT через товщину, що породжує щільну морфологію.

На рис. 1.13 зображені схеми рентгенівської дифрактограми.

Параметри решітки нанесених тонких плівок були розраховані, і було виявлено, що параметр "с" становить 5,208 Å, 5,211 Å і 5,215 Å, і параметр "а" становить 3,192 Å, 3,189 Å і 3,181 Å для плівок, нанесених під тиском газу 1: 1, 1: 2 і 1: 3 (Ag:O₂), відповідно.

В якості анодного матеріалу для літій-іонного акумулятора нанокompозити виявили чудову стабільність циклу до 100 циклів з потужністю 527 мАг⁻¹. Така гарна стабільність була пов'язана з сильною

адгезією нанокристалів ZnO на підставці CNT, яка має високу електронну провідність, отриману від омичного падіння напруги, і має відмінну релаксацію напруги з хорошою гнучкістю. Тести CV показали, що отримані тонкі плівки ZnO демонструють гарну циклічну здатність в діапазоні 1,69 і 2,04 В.

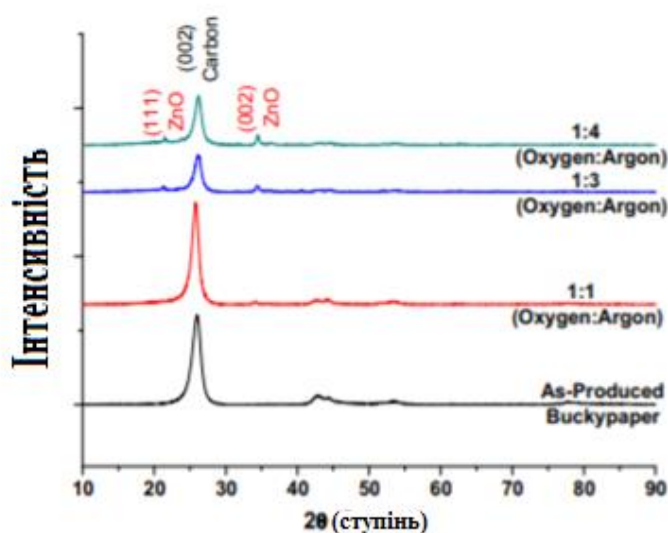


Рисунок 1.13 – XRD зображення чистої підкладки та композитів ZnO/MWCNT, окислені під різними тисками газу (кисню: аргон)[19].

Також відомі методи виготовлення частинок ZnO з голкоподібними формами і одношарових вуглецевих нанотрубок на основі ZnO, двокомпонентних вуглецевих нанотрубок та нанокompозитів з ущільнених вуглецевих нанотрубок, виготовлених за допомогою мокрого хімічного синтезу. Найкращі результати, понад 310 mA g^{-1} , були отримані з композитами вуглецевих нанотрубок ZnO/SWCNT (одностінні) після 40 циклів. Випробування з гальваностатичним розрядом/зарядом показують, що реакції перетворення в електродах ZnO і ZnO/ NT забезпечують оборотність 478 і 602 mA g^{-1} до 50 циклів.

Розроблені ієрархічні наноструктури ZnO з контрольованою морфологією та розмірами за допомогою фазового підходу до розчину з

вихідною пропускною здатністю $1280 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ і оборотною здатністю понад $392 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ після 50 циклів [20].

Також синтезовано новий анод для літій-іонної батареї - композитні товстоплівкові електроди з ZnO/Si з різними співвідношеннями ZnO:Si. Синтезовані композитні товстоплівкові електроди з ZnO/Si з різними співвідношеннями ZnO:Si отримують методом газового осадження. Ємність батареї композитних електродів становила майже $480 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ після 100 циклів [21]. У кращому випадку показники [19] розрядної/зарядної ємності набагато вищі, ніж значення інших груп [22].

Виготовлені пористі гібридні нановолокна NiO–ZnO з використанням простої електрошліфувальної техніки в поєднанні з подальшою нагрівальною обробкою. У даному дослідженні для порівняння з гібридом були також підготовлені та випробувані нановолоконні чисті NiO і ZnO. Отримано високу потужність $949 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ при щільності струму $0,2 \text{ Ag}\cdot\text{г}^{-1}$ і досить високу потужність $707 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ при щільності струму до $3,2 \text{ Ag}\cdot\text{г}^{-1}$ для гібридного нановолокнистого електрода NiO-ZnO, що вказує на те, що гібридні і композитні матеріали на основі ZnO є ідеальними кандидатами для анодного матеріалу потужних LIB [23].

2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Впродовж останніх десятиліть було досягнуто значних результатів у формуванні мікро- та наносистем за рахунок використання декількох основних методів формування 3D-нанорозмірних систем. До таких методів належить метод атомно-силової мікроскопії [24], а також молекулярно-променевої епітаксії. Основною метою цих методів є можливість закріплення вибірових атомів на підкладці. Однак кожен з них має свої недоліки. Наприклад, використання атомно-силової мікроскопії не дозволяє реалізовувати високу продуктивність, що впливає на практичне використання даного методу. У той час як метод молекулярно-променевої епітаксії має обмеження стосовно можливості близькорівноважної конденсації великої кількості високо летких речовин [25, 26].

2.1 Фізика нанорозмірних систем

Нелінійний взаємозв'язок між основними параметрами системи є основою технологічного підходу, який використовується в даній роботі. До самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень призводять процеси, що протікають на межі поділу низькотемпературна плазма газового розряду - конденсат. Вплив високо іонізованої плазми на поверхню росту конденсату забезпечує високу стаціонарність процесу навіть при конденсації слабо летких речовин. Наслідком мінімізації вільної енергії в даному випадку є самоорганізація мікро- і наносистем. Тому, вивчення принципів формування систем при умові мінімізації вільної енергії є актуальною тематикою.

На даний момент, нанотехнологами успішно створені багато типів матеріалів, таких як: мікро- і наносистеми металів, напівпровідників і діелектриків [27], наноструктури на основі різних металів [28], супрамолекулярні органічні та неорганічні полімери і т.д. [29]. Широко

досліджені та описані різноманітні технології синтезу наноструктурованих матеріалів, що дозволяють формувати різні архітектурні форми конденсатів металів, діелектриків, а також напівпровідникових з'єднань [30].

Розроблено також методики отримання одно-, дво- і тривимірних структур з контрольованим фазовим складом, що є особливо цікавим [31]. Основою технологій отримання низькорозмірних систем [32] є процес поатомного збирання речовини, з можливістю зміни структури за рахунок керування властивостями конденсату. Таким чином, ми можемо отримувати велике різноманіття структур різної морфології та складу.

Процеси утворення і росту конденсату поблизу фазової рівноваги є основою сьогоденних положень отримання мікро- та наноструктур. Близькість до рівноваги однокомпонентної системи, що встановлюється в певний момент часу, розраховується за рівнянням хімічних потенціалів двох фаз α і β [33]:

$$\mu_{\alpha}(P_{\alpha}, T) = \mu_{\beta}(P_{\beta}, T) \quad (2.1)$$

де T - температура фаз;

P_{α} і P_{β} - тиск у фазах.

Для фазового перетворення, мірою рушійної сили є різниця хімічних потенціалів $\Delta\mu = \mu_{\alpha}(P_{\alpha}, T) - \mu_{\beta}(P_{\beta}, T)$. Можливість протікання процесів в прямому і зворотному напрямках обумовлено малим значенням величини $|\Delta\mu|$ і зміною знаку різниці потенціалів. Саме переходи із однієї фази в іншу і є конденсацією речовини. Отже, вірогідність утворення структур в енергетично вигідніших місця збільшується при створенні рівноважних умов.

У більшості випадків для вирішення однієї і тієї ж проблеми можна застосовувати різні технології [34]. Наприклад, поатомна конденсація речовини реалізується лише у разі протікання даного процесу поблизу термодинамічної рівноваги і його високої стаціонарності забезпеченої внутрішнім негативним зворотним зв'язком [35]. Результат самозбирання

може бути однаковий [36], не зважаючи на те, якою системою забезпечена стаціонарність процесу і близькорівноважність конденсації, зовнішньою системою керування або самою розпилювальною системою [48].

Основними методами само збірки наносистем [34] є: молекулярно-променева епітаксія, хімічне осадження з газової фази, рідинно-фазна епітаксія, електролітичне осадження. Найбільш перспективний метод само збірки низькорозмірних систем базується на самоорганізації критично малих пересичень, яка властива живим організмам, оскільки в такому випадку виключається необхідність жорсткого контролю безліччю параметрів.

Фізичні методи наближення до термодинамічної рівноваги засновані на керуванні пересиченням пари (далі - пересичення) ξ , що розраховується за формулою:

$$\xi = \frac{n_a - n_e}{n_e} \quad (2.2)$$

де n_a - поточна концентрація конденсованих атомів над ротовою поверхнею.

Рівноважна концентрація n_e речовини безпосередньо над ростовою поверхнею розраховується за формулою:

$$n_e = \frac{\beta}{kT_c} \exp\left(-\frac{E_D}{kT_c}\right) \quad (2.3)$$

де $\beta = \exp(kT_c + l/T_c + m)$ [77];

k, l і m – апроксимаційні коефіцієнти;

T_c - температура ростової поверхні.

Використання МЛЕ дозволяє реалізувати конденсацію в умовах близькості до термодинамічної рівноваги за рахунок жорсткого управління кінетикою процесу конденсації шляхом зміни інтенсивності осаджуваного

потоків і температури підкладки, тим самим наближаючи різниця хімічних потенціалів газової і твердої фаз $\Delta\mu$ до нуля:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)\Delta P + (s_v - s_c)\Delta T \quad (2.4)$$

де Ω_v – питомий об'єм, що припадає на одну частинку в парі;

Ω_c – питомий об'єм, що припадає на одну частинку в конденсаті;

s_v – ентропія пари;

s_c – ентропія конденсату;

ΔT – відхилення від рівноважного значення температури ростової поверхні T_c ;

ΔP – відхилення від рівноважного значення тиску молекулярного потоку P_m .

Відповідно до формули (1.4) до зриву процесу зростання при епітаксії може призвести зміна температури ростової поверхні або тиску пари щодо рівноважного значення. Реалізація стаціонарного процесу конденсації при МЛЕ досягається застосуванням методів безпосереднього (*in situ*) контролю технологічним процесом за допомогою відбивної дифракції швидких (RHEED) і повільних (LEED) електронів, електронної оже-спектрометрії, вторинно іонної мас-спектрометрії, рентгенівської фотоелектричної спектроскопії [50, 58] та інших методів дозволяє реалізовувати процес конденсації. Найбільш широко молекулярно променева епітаксія використовується для отримання напівпровідникових мікроструктур [37], для яких тиск насичених парів є досить високим при низьких температурах. Отримання епітаксціальних шарів, наприклад, кремнію або його сполук, ускладнено у зв'язку з його низькою летючістю. Одним із основних недоліків даного методу є обмеження у використанні випарників.

2.2 Іонно-плазменні системи

На початку виконання експериментальної частини роботи були проаналізовані існуючі іонно-плазмові розпилювальні системи [38, 39], що дають змогу реалізувати умови стаціонарної близькорівноважної конденсації. Принципи роботи іонно-плазмових розпилювальних систем засновані на стабілізації несамотійного газового розряду магнетронним ефектом, що обумовлюється наявністю схрещених електричних і магнітних полів, а також ефектом порожнистого катода, що дозволяє додатково створювати область високоіонізованої плазми. Передача енергії від високоенергетичних часток (електронів, позитивно і негативно заряджених іонів, нейтральних атомів інертного газу і атомів конденсованої речовини) конденсату в результаті опромінення його поверхні плазмою сприяє зниженню енергії десорбції атомів до деякого ефективного значення. За рахунок такого зниження енергії десорбції має місце штучне підвищення летючості речовини, що є вагомим фактором для реалізації умов конденсації близьких до рівноважних.

Осадження тонких плівок здійснювалося в вакуумних установках ВСА-350 і ВУП-5М, укомплектованих стандартними магнетронними розпилювачами, а також розробленими і апробованими накопичувальними іонно-плазмовими системами (НПС). Особлива конструкція НПС дозволила реалізувати умови близькі до термодинамічної рівноваги, тим самим забезпечивши самозбірку широкого спектру низькорозмірних структур. Планарний магнетрон на постійному струмі, поєднаний з порожнистим катодом є основою таких систем.

Для вибору оптимального варіанту конструкції НПС випробуваний ряд пристроїв, що володіють ознаками самоорганізації близькорівноважної стаціонарної конденсації. Аналіз структури і фазового складу отриманих при цьому конденсатів показав:

- По-перше, для уникнення небажаного забруднення конденсату корпус порожнистого катода, повинен бути виготовлений з такого ж матеріалу, що і розпорошувана мішень.

- По-друге, максимальне наближення до термодинамічної рівноваги досягається шляхом встановлення оптимального співвідношення геометричних розмірів розпилювача, що забезпечує створення високо іонізованої плазми безпосередньо поблизу ростової поверхні.

На рис. 2.1 схематично зображено конструкція розробленої накопичувальної іонно-плазмової системи, яка складається з анода 1 і катодного вузла 2. Охолоджувані водою планарний магнетрон на постійному струмі в сукупності з порожнистим катодом є основою катодного вузла 2. Підкладка 9 розташовується на основі полого катода, яка, в разі необхідності, охолоджується водою. Відповідно до літературних джерел, всередині порожнистого катода створюється висококонцентрована плазма в результаті іонізації потоками електронів речовини і робочого газу. Оскільки підкладка і конденсат, знаходяться під негативним потенціалом катода, відбувається додаткове опромінення ростової поверхні зарядженими частинками плазми. Атоми розпилюваної мішені за рахунок дифузійних процесів накопичуються всередині порожнистого катода. Взаємодія атомів з плазмою відбувається під час їх руху в прикатодній області і самому катоді. При цьому обмін енергіями між частинками плазми, як показано в роботі, призводить до усереднення енергії атомів.

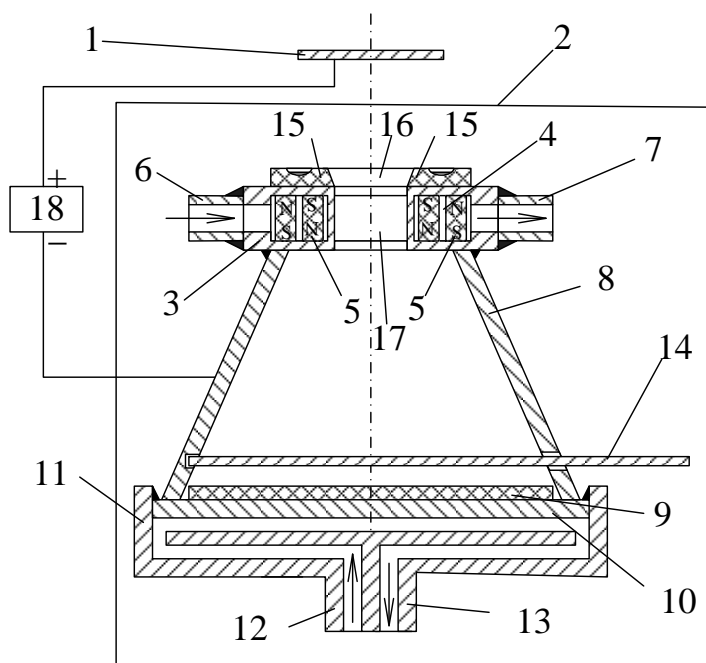


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення накопичувальної іонно-плазмової системи: 1 - анод; 2 - катодний вузол; 3 - корпус магнетрону; 4 - охолоджуюча система магнетрону; 5 – магнітна система; 6, 7, 12, 13 - трубки для подачі води; 8 - корпус порожнистого катоду; 9 - підкладка; 10 - охолоджуюча система підкладки; 11 - основа порожнистого катоду; 14 - заслінка; 15 - мішень; 16 - отвір в мішені; 17 - отвір в магнетроні; 18 - високостабільне джерело живлення.

В даній роботі у якості робочого газу використовувався аргон. При збільшенні тиску газу (P_{Ar}) відбувається локалізація низькотемпературної плазми поблизу поверхні підкладки. В цьому випадку відбувається більш ефективно надходження атомів в об'єм порожнистого катоду, що зумовлено інтенсивною іонізацією атомів поблизу конденсату, що знаходиться під негативним потенціалом. Подібні фізичні процеси призводять до накопичення речовини поблизу ростової поверхні.

Стаціонарність процесу конденсації на пряму залежить від стабільності струму, тому, для живлення використовується високостабільне джерело постійного струму з фазо-імпульсним управлінням вихідною напругою. Таке рішення дозволяє підвищити стаціонарність процесу осадження, що є одним

з ключових факторів для протікання відтворюваних процесів самоорганізації мікро- і наносистем.

Необхідно відзначити, що при конденсації гранично слабких парових потоків велика ймовірність утворення небажаних хімічних з'єднань. Частково таке забруднення конденсату вдалося мінімізувати шляхом попереднього очищення (тронування) мішені безпосередньо перед етапом осадження конденсатів.

Таким чином, використання різних варіантів накопичувальних іонно-плазмових систем на основі магнетронних розпилювачів суміщених з порожнистим катодом і високостабільних джерел живлення, з широким динамічним діапазоном потужностей, дозволило забезпечити необхідну стаціонарність процесу осадження конденсатів і умови для самоорганізації близьрівноважної стаціонарної конденсації.

У свою чергу самоорганізація критично малих стаціонарних пересичень забезпечує мінімізацію вільної енергії і, відповідно, само збірку мікро- і наносистем.

2.3 Отримання наносистем на основі ZnO/NiO і їх структурно-морфологічні характеристики

У якості підкладок для формування наносистем на основі ZnO/NiO використовувалося лабораторне скло, на яке попередньо були нанесені провідні шари хрому, що мали достатню адгезію та були стійкими до окислень. На рисунку 2.2 зображено геометричні характеристики підкладки з нанесеними підшаром хрому та пористою структурою на основі ZnO/NiO.

Формування наносистем ZnO/NiO на підшарі хрому відбувалося в три етапи. Перший етап мав за мету отримання наносистем ZnO/NiO з використанням розробленої накопичувальної системи плазма-конденсат (НСПК) [40]. На відміну від інших існуючих технологій отримання

наносистем цинку [41, 42] використання НСПК дозволило вирішити наступні технологічні проблеми:

- Методика, що заснована на самоорганізації стаціонарних малих пересичень, дозволила отримати наносистеми цинку з необхідними і відтворюваними структурно морфологічними характеристиками;
- Морфологічні характеристики наносистем Zn у вигляді з'єднаних між собою нанониток [43] або нагромадження пов'язаних між собою нанокристалів можна контролювати за допомогою тиску робочого газу (Ar) та потужністю розпилювача;
- Уникати утворення домішкових фаз за допомогою глибокого очищення робочого газу (Ar) шляхом додаткового розпилення титану безпосередньо в робочій камері [44];

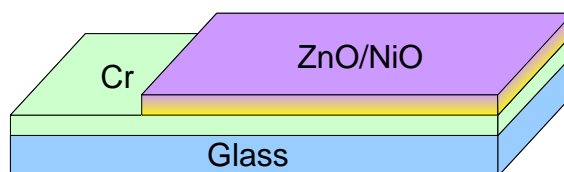


Рисунок 2.2 – Підкладка з нанесеними підшаром хрому та пористою структурою на основі ZnO/NiO.

На рисунку 2.3 продемонстровано РЕМ зображення структури наносистем цинку, що складається з нанониток, товщина яких варіюється в межах від 50 до 140 нм. (рис. 2.3 а), а товщина всього пористого шару складає 2 мкм.

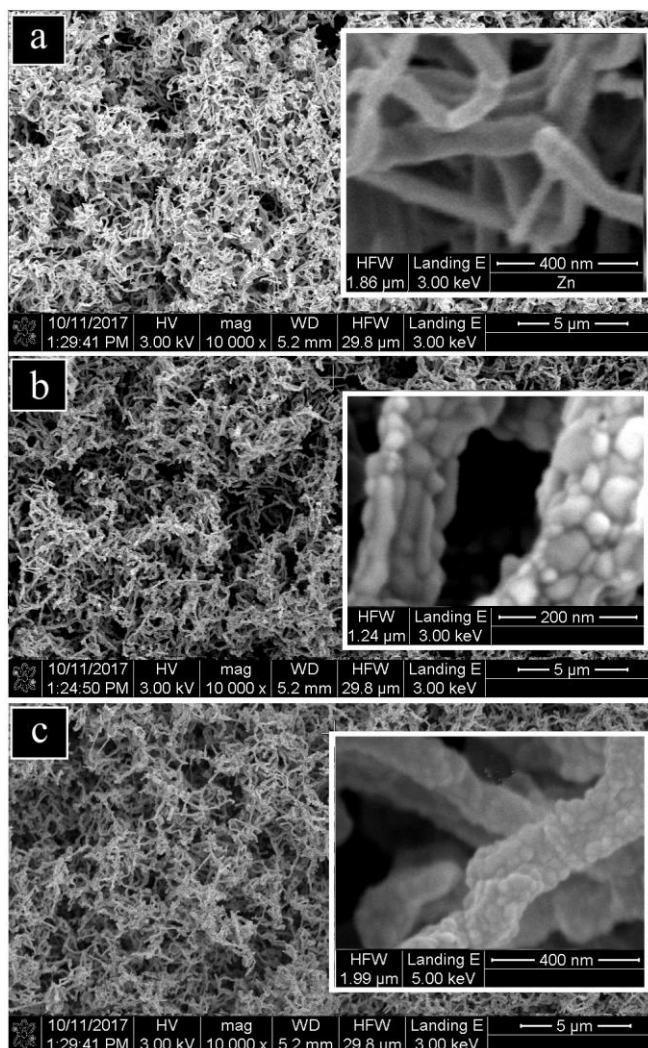


Рисунок 2.3 – Результати РЕМ-досліджень поверхні наносистем цинку (a), його оксиду (b) та ZnO/NiO (c).

Як показали РЕМ дослідження, при підвищенні тиску робочого газу до 8 Па відбувається перехід від ниткоподібних наносистем цинку до систем, що складаються зі зв'язаних об'ємних кристалів (рис. 2.4 а). Такий перехід обумовлений підвищенням пересичення парів цинку над поверхнею нарощування.

На другому етапі наносистеми цинку окислювались в атмосфері повітря при температурі 350°C протягом трьох годин. При цьому використовувався початковий швидкий розігрів зразків (~ 16 ÷ 21 град./с) до температури окислення. В результаті окислювальних процесів утворюються

нитки ZnO з добре вираженою полікристалічною будовою. (Рис. 2.3b). При цьому кількість найбільш тонких ниток зменшувалася.

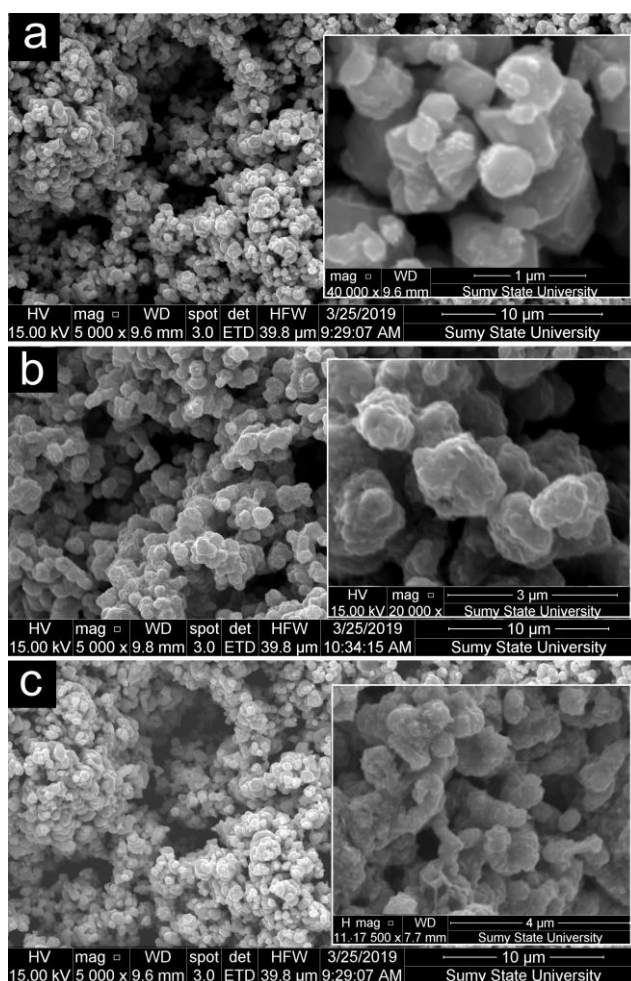


Рисунок 2.4 – Результати РЕМ-досліджень морфології наносистеми цинку у вигляді об’ємних кристалів (а), його оксиду (b) і ZnO/NiO (c).

При окисленні наносистем цинку у вигляді об’ємних кристалів спостерігається порушення кристалічної огранювання і округлення структурних фрагментів (рис. 2.4 b).

Вивчення мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ в світлопольному (рис. 2.4 a) і темнопольному (рис. 2.5b) режимах підтверджує їх полікристалічну будову. При цьому мікроструктура ниток при великих збільшеннях має добре виражений поверхневий шар (рис. 2.5 c). Мабуть, в початковий момент окислення на поверхні формується полікристалічний шар за допомогою дифузії атомів цинку до поверхневого окислюваного шару.

При цьому серцевина нитки окислюється за рахунок дифузії кисню в її внутрішню частину.

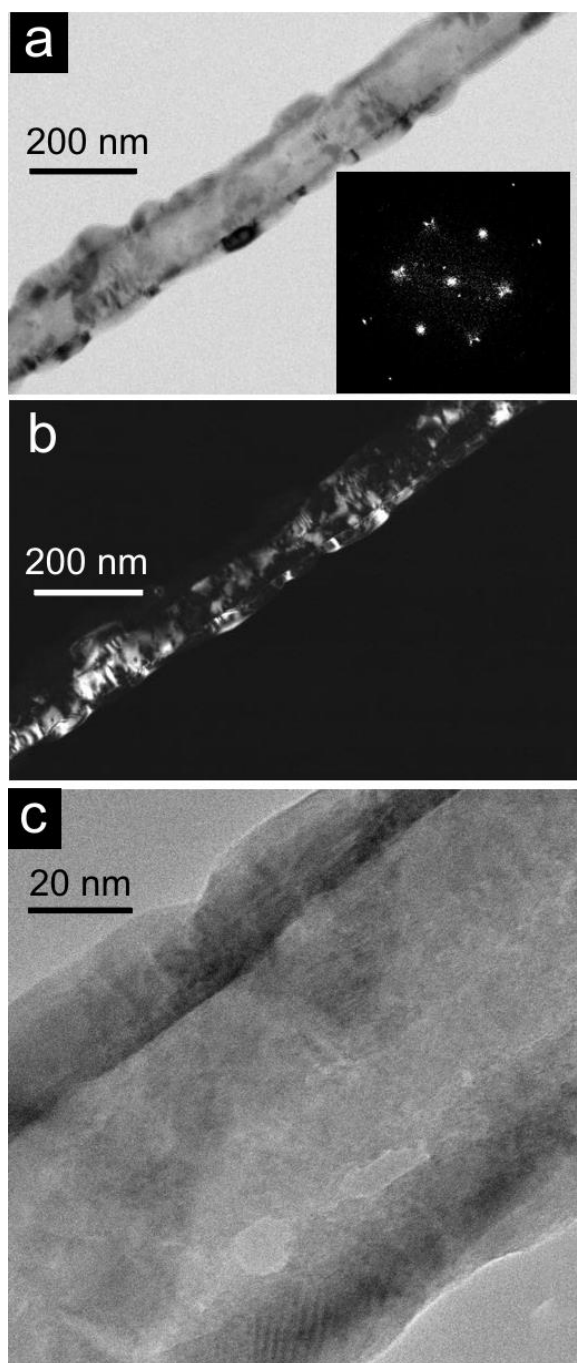


Рисунок 2.5 – Результати вивчення мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ (а, b – відповідно світлопольне и темнопольне зображення нитки; с– зображення нитки при більших збільшеннях).

Варто відмітити, що мінімальний діаметр окремих нанониток або їх окремих локальних ділянок складає величину $\sim 80 \div 100$ нм, що співрозмірно з

двома товщі нами дебаївського екранування [45]. Отже, при хемосорбції кисню на тонких ділянках наносистеми ZnO будуть перекриватися канали протікання струму і, навпаки, хемосорбція відновлюючих газів може відкривати канали протікання струму, що є визначальною характеристикою фрактально-перколяційних систем.

На рис. 2.6 представлено ПЕМ – зображення мікроструктури ZnO, що складається зі зрощених кристалів, тобто відповідає морфології, що представлена на рис. 2.4б. Після окислення монокристалічні фрагменти наносистем перетворюються в полікристалічні (рис. 2.6), як і у випадку ниток. Розрахунок міжплощинних відстаней на основі електроннограми представленої на рисунку 2.6, відповідає міжплощинним відстаням ГПУ решітки ZnO.

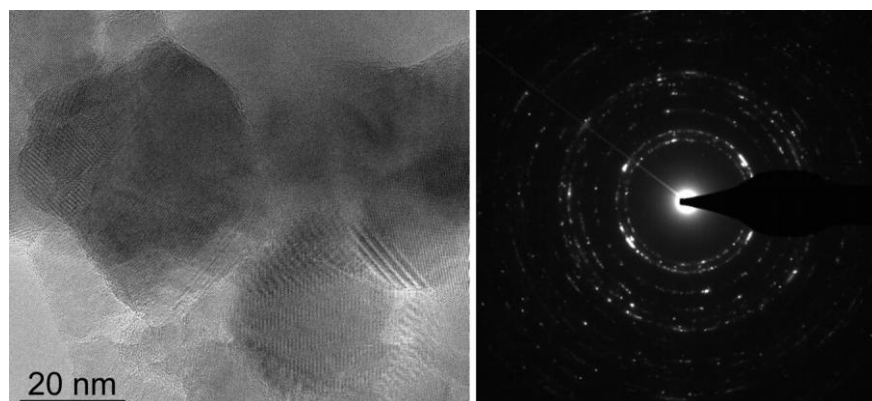


Рисунок 2.6 – ПЕМ – зображення фрагменту наносистеми ZnO і відповідна електроннограма.

На заключному третьому етапі ми спочатку вивчили структуру і фазовий склад плівок NiO, що були нанесені на відколи KCl за температури 200°C застосовуючи метод реактивного магнетронного розпилення нікелю в суміші аргону та кисню (Ar –70 %, O₂–30%). Проведені дослідження отриманих конденсатів за допомогою ПЕМ свідчать про те, що їх полікристалічна структура відноситься до α – NiO з тригональною синголією

і просторової групи $R\bar{3}m$ (рис. 2.7). Однак β – NiO за температур, менших за 252°C переходить в стан α – NiO.

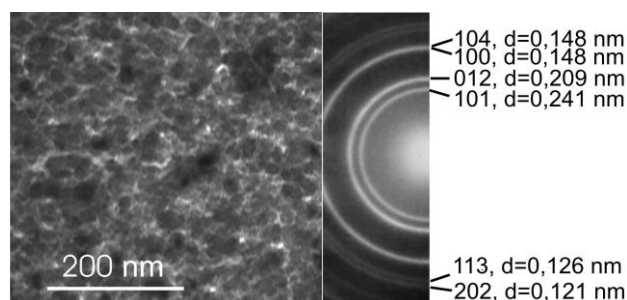


Рисунок 2.7 – Структура и електронограма плівки NiO.

Після цього ми наносили плівку NiO на наносистему ZnO. Структура поверхні наносистем після нанесення плівки NiO представлена на рисунку 2.3с і рисунку 2.4с. В цьому випадку максимальна товщина плівки оксиду нікелю на поверхневому шарі ZnO складає величину $\sim 40\div 60$ нм. Оскільки пористий шар ZnO мав відносно велику товщину (~ 2 мкм), у міру переходу до більш глибоких ділянок оксиду цинку товщина плівки NiO зменшувалася до гранично малого значення. Так як нанонитки та кристали ZnO орієнтовані під різними кутами до осаджувального потоку Ni, а також різні області не поверхневих нанониток знаходилися в області затінення, розподіл товщини плівки NiO на нанонитках та кристалах оксиду цинку має неоднорідний характер.

Результати рентгенофазного аналізу наносистем ZnO/NiO, створених на основі ниток (рис. 2.3с) і кристалів (рис 2.4с), свідчать о наявності лише ГПУ-решітки, параметри котрої співпадають з параметрами ZnO. При цьому дифракційні максимуми, що свідчать о наявності плівок NiO не виявлені, що пов'язано з їх малою товщиною. Поряд з цим рентгенівський енергодисперсний елементний аналіз наносистем свідчить про присутність Zn і Ni з необхідною для утворення оксидів концентрацією кисню (див. рис. 2.8).

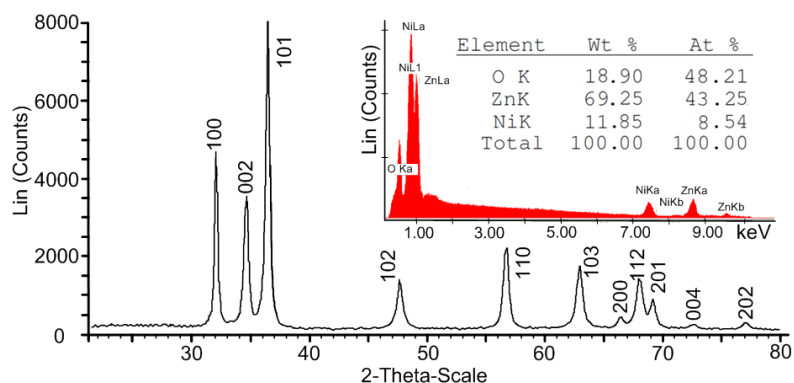


Рисунок 2.8 – Рентгенограма, а також спектр характеристичного рентгенівського випромінення і відповідний елементний склад наносистем ZnO/NiO, представлених на рис. 2.3с и рис. 2.4с.

Отже сформовані наносистеми ZnO/NiO являють собою високопористу систему з неоднорідним елементним складом. В цьому випадку варто очікувати утворення різноманітних конфігурацій провідних кластерів при впливі на систему різноманітних газових реагентів.

2.4 Результати вивчення зарядопереносу в наносистемах ZnO/NiO

Для вивчення ВАХ отриманих в цифровому варіанті ми використовували програмне забезпечення LabVIEW 2012. Після зміни умов, в яких знаходилися наносистеми ZnO/NiO (температура, тиск оточуючої повітряної атмосфери, наявність або відсутність відновлюючих газів) проводилися виміри декількох безперервних циклів ВАХ, причому ці виміри проводилися при однакових швидкостях вимірювання напруги і закінчувалися за умови співпадіння ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ останнього циклу і характеризувала зарядоперенос наносистеми після усіх вимірів, що відбувалися при впливі оточуючого середовища. В усіх експериментах швидкість зміни напруги при вивченні ВАХ складала 54 mV/c, а температура наносистем - 350°C.

Спочатку ми вивчили ВАХ $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$ - переходу на повітрі при атмосферному тиску, а також при наявності в атмосфері повітря 190 ppm метану або 200 ppm метанолу (рис. 2.9а). При цьому $p(\text{NiO})$ – гілка формувалася в плівковому вигляді, а $n(\text{ZnO})$ - гілка формувалася у вигляді наносистеми зі структурою, представленою на рис. 2.9б.

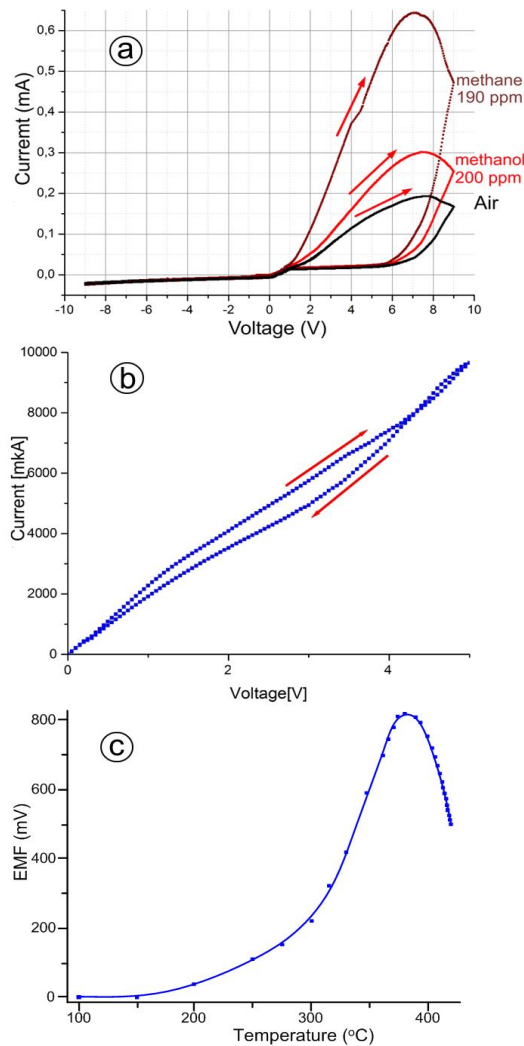


Рисунок 2.9 – ВАХ $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$ – переходу в чистому повітрі, а також при наявності метанолу и метану (а); ВАХ наносистеми ZnO/NiO при тиску повітря 3.4 Па (в); залежність ЕДС від температури (с).

Особливості струму прямого зміщення визначаються значним гістерезисом, що впливає з ВАХ (див. рис. 2.9а). Поряд з цим при переході від чистого повітря до метанолу, а потім до метану струм прямого зміщення

зростає, що є наслідком зниження дебаєвської товщини екранування в ZnO. Таким чином при нанесенні на наносистеми ZnO оксиду нікелю формуються р-п-переходи, що володіють істотно різними струмами прямого і зворотного зсуву.

Розглянемо модельні уявлення про зарядоперенос в перколяційних наносистемах ZnO/NiO. На рис. 2.10 схематично представлені зонні структури наносистеми ZnO/NiO і відповідні їм структури поперечного перетину нанонити з елементами різної провідності при відсутності (а) і наявності в різних кількостях адсорбованого кисню (b, c). На данному зображенні представлені наступні позначення: E_c - енергія нижнього краю зони провідності, E_F - енергія Фермі, E_d та E_a - відповідно енергії донорних і акцепторних центрів, E_v - енергія верхнього краю валентної зони.

Оскільки енергія Фермі в певних частинах схематичного зображення не змінює своє положення, представлений варіант зонної структури відноситься до рівноважного випадку.

Базуючись на представленій зонній структурі, в першому наближенні будемо вважати, що області 3, 4 і 6 з'єднані основними носіями струму і мають властивості наближені до діелектричних. А області 1, 2 і 5 визначають напівпровідникову провідність наносистеми. Наявність тонкого поверхневого шару NiO може істотно знижувати перетин провідної частини нитки [20-22]. Так поверхневий шар NiO підвищує свою провідність за рахунок збагачення основними носіями при адсорбції на поверхні нитки малої кількості кисню (див. рис. 2.10b).

Але таке збагачення носіями призводить до зменшення товщини шару 3 і до істотного збільшення шару 3 у випадку досить тонких шарів NiO. Так, виходячи з класичних уявлень про р-п-переході, сумарна товщина шару 3 і 4 визначається співвідношенням

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 U_c (n_n + p_p)}{n_n p_p} \right)^{0.5} \quad (2.5)$$

де n_n і p_p - відповідно концентрація електронів і дірок провідності в ZnO і NiO;

U_c - контактна різниця потенціалів.

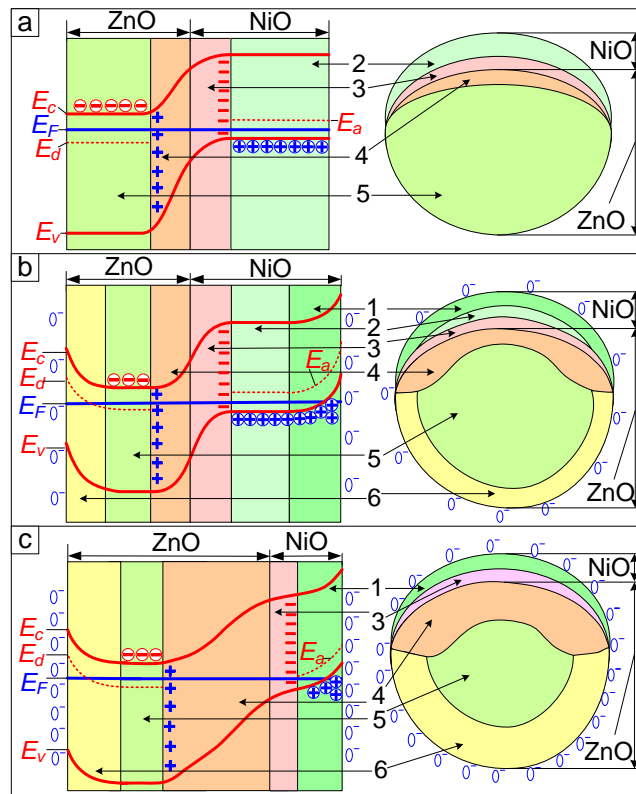


Рисунок 2.10 – Модельні уявлення про зонну структуру (ліва частина рис.) поперечного перерізу нанонитки ZnO / NiO і відповідні їм перетини нанонитки з елементами різної провідності (права частина рис.) При відсутності адсорбованого кисню (а), а також при наявності малої (b) і великої (c) кількості адсорбованого кисню (1 збагачений дірками поверхневий шар NiO при адсорбції на поверхні кисню; 2-шар NiO; 3 входить в р-п-перехід збіднений основними носіями (дірками) шар NiO; 4- входить в р- п-перехід збіднений основними носіями (електронами) шар ZnO; 5-шар ZnO; 6-збіднений електронами поверхневий шар ZnO або утворений при адсорбції кисню шар дебаєвського екранування).

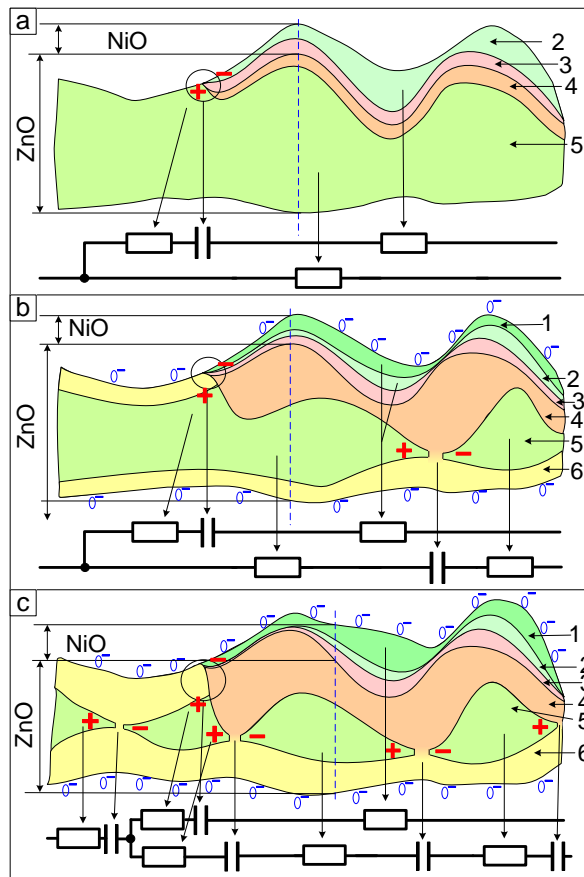


Рисунок 2.11 – Модельні уявлення про структуру поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами різної провідності, а також еквівалентні їм електричні схеми за відсутності адсорбованого кисню (а), а також при наявності малої (b) і великої (c) кількості адсорбованого кисню (1 збагачений дірками поверхневий шар NiO при адсорбції на поверхні кисню; 2-шар NiO; 3 - шар NiO, що входить в р-n-перехід збіднений основними носіями (дірками); 4- шар ZnO, що входить в р-n-перехід збіднений основними носіями (електронами); 5- шар ZnO; 6-збіднений електронами поверхневий шар ZnO або утворений при адсорбції кисню шар дебаєвського екранування).

Адсорбований на поверхні тонкого шару NiO кисень захоплює електрони і тим самим збагачує дірками шар 3, що примикає безпосередньо до нитки ZnO. Збільшений в цьому випадку градієнт концентрації p_p призводить до підвищення потоку дірок з NiO в ZnO. У цьому випадку товщина шару 4 зростає. Так при виконанні нерівності $p_p \gg n_n$

співвідношення (2.5) набуває вигляду:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0 U_c}{n_n} \right)^{0.5} \quad (2.6)$$

Іншими словами товщина шару 4 істотно перевищує товщину шару 3. Таким чином, наявність досить тонкого шару NiO на поверхні нитки ZnO призводить до зменшення струмопровідного перетину 5.

Для пояснення характеру зарядопереносу, особливий інтерес представляють модельні уявлення про структуру поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами, що володіють напівпровідниковою провідністю і без основних носіїв струму (див. рис. 2.11). Для можливості розширеного аналізу номера позначень елементів поздовжнього перерізу (див. рис. 2.11) відповідають номерам позначення елементів рис. 2.10. З модельних уявлень поздовжнього перерізу необхідно зробити висновок про те, що утворення перемичок елементами 3, 4 і 6, в яких відсутні основні носіїв струму, формує розгалужену систему конденсаторів. При підвищенні поверхневої концентрації кисню кількість утворених при цьому конденсаторів підвищується (див. Рис. 2.11 b, c), а при збільшенні концентрації відновлюючого газу - зменшується. Крім конденсатів, які утворюються в нанонитках ZnO за рахунок перекриття напівпровідникового каналу протікання струму при екранування Дебая, в наносистемах ZnO/NiO формуються ємності зарядів p-n-переходів (див. рис. 2.11).

Досліджуючи ВАХ наносистем ZnO/NiO ми майже кожного разу спостерігали гістерезис (див рис. 2.9), присутність якого обумовлена процесами зарядки, а потім розрядки конденсаторних систем в точці переходу від зростання до зниження напруги. Це пов'язано з тим, що при зміні зростання напруги на його зниження струми розрядки RC-ланцюгів будуть протилежні струмам, які обумовлені підведеною до наносистеми зовнішньою напругою U . Це призводить до того що, в момент переходу до

зниження напруги відбудеться прискорене падіння струму. Таким чином, наявність RC-ланцюгів виключає збіг ВАХ при зростанні і зменшенні напруги, що є причиною появи гістерезису.

Очевидно, при видаленні з поверхні наносистем адсорбованого кисню кількість RC-ланцюгів знижується. При цьому також повинен проявлятися в меншій мірі гістерезис. Правомірність цього висновку нами підтверджена вивченням ВАХ в вакуумі 3.4 Па при температурі 350 °С. Так прояв гістерезису в вакуумних умовах відбувається в значно меншій мірі, ніж на повітрі (рис. 2.9b), що також підтверджує наявність RC-ланцюгів.

На рис. 9с представлена модель стану нанонитки з великою кількістю адсорбованого на ній кисню. При цьому збіднення носіями досить довгої нитки або велика товщина шару екранування Дебая визначають відключення зарядженого конденсатора від інших частин наносистем. Виходячи з означених вище фізичних процесів, локалізацію заряджених конденсаторів за допомогою перекриття напівпровідникових каналів протікання ми реалізували виконуючи послідовно наступні операції. Спочатку ми розігріли наносистему ZnO/NiO в вакуумі 10^{-3} Па до температури 370 °С і потім витримали при цій температурі протягом 1-го години. Протягом цього часу відбувалася десорбція кисню з поверхні наносистем і відповідне зниження товщини шару, пов'язаного з екрануванням Дебая. В цьому випадку ми отримували варіант нанониток, схематичне зображення елементів яких представлено на рис. 11 а. Потім до наносистемам підвели постійна напруга 5 В і повільно знижували температуру наносистем до кімнатної з одночасним поступовим підвищенням тиску повітря у вакуумній камері до атмосферного. Внаслідок такої зміни умов перебування наносистем відбувалося накопичення адсорбованого кисню і відповідну освіту системи локалізованих заряджених конденсаторів (див. Рис. 2.11 с). Після проведеної зарядки конденсаторів наносистема перебувала на повітрі при кімнатній температурі протягом декількох днів. Потім ми поміщали наносистем в вакуумну камеру при тиску 10^{-3} і поступово її нагрівали до температури 440°С. Одночасно з

нагріванням проводилось вимірювання різниці потенціалів на підвідних до наносистемами контактах. Нами встановлено, що в міру нагрівання наносистем звільнятися ЕРС заряджених конденсаторів. Залежно від температури розігріву наносистем значення цієї ЕРС представлено на рис. 2.9 с. Таким чином, проведений експеримент із зарядки і розрядки конденсаторів підтверджує наявність RC-ланцюгів, модельні уявлення про які проілюстровані на рис. 2.11.

В завершення були проведені дослідження циклів зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів за умови використання в якості аноду наносистем ZnO/NiO у вигляді нанониток (рис. 2.10). Із аналізу зазначених циклів можна зробити висновок про принципову можливість використання пористих систем ZnO/NiO в якості електродів. Поряд з цим зменшення часу розрядки при збільшенні кількості циклів говорить про зменшення ємності акумуляторів, що говорить про необхідність подальшої оптимізації структурно–морфологічних характеристик отриманих в роботі наносистем.

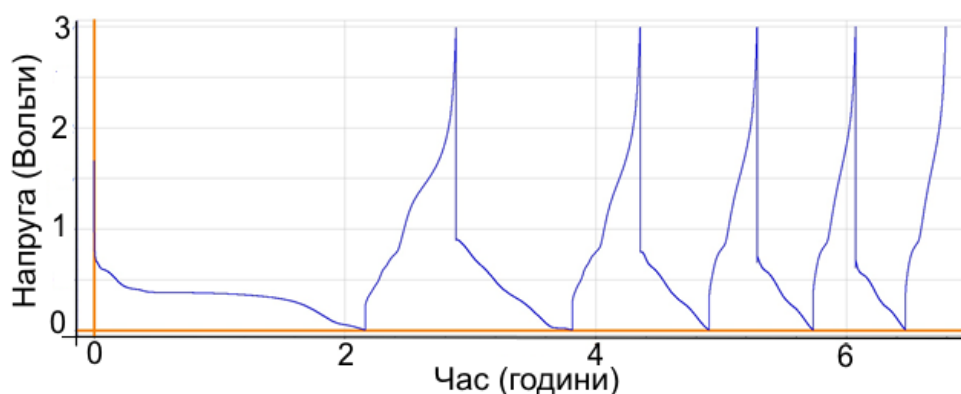


Рисунок 2.12 – Цикли зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів при використанні в якості аноду наносистеми ZnO/NiO у вигляді нанониток.

3 БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ТА ОХОРОНА ПРАЦІ

Головним завданням охорони праці є створення на підприємствах здорових і безпечних умов праці, що виключають виробничий травматизм і профзахворювання. Необхідним є дотримання певних правил та норм охорони праці під час проведення експериментальних досліджень, що формулюються в залежності від багатьох чинників. Наприклад: різновид використовуваного обладнання та приміщення, шкідливість робочих матеріалів, кількість працівників тощо.

Головне місце у законодавстві України про охорону праці є Закон “Про охорону праці” від 14.10.1992 р., що у 2002 р. був викладений у новій редакції. Він містить 9 розділів, що встановлюють загальні положення з охорони праці, гарантії працівників на охорону праці, організацію охорони праці на виробництві, стимулювання охорони праці, державне управління охороною праці, державний нагляд і громадський контроль за охороною праці, відповідальність за порушення законодавства про охорону праці. Окремий розділ присвячено нормативно-правовим актам з охорони праці.

У дипломній роботі для отримання та аналізу структури конденсатів використовувалося наступне обладнання: вакуумний універсальний пост ВУП-5М, просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ, растровий електронний мікроскоп РСМ.

Вакуумний універсальний пост ВУП-5М використовується для отримання плівок з різних матеріалів з високою продуктивністю методом магнетронного розпилення. Прилад призначений для роботи у стаціонарних лабораторних умовах за температури навколишнього середовища від 15 до 750С і відносній вологості повітря не більше 80%.

ВУП-5М складається з вакуумної системи, робочого об'єму та електронного устаткування. Попередня відкачка системи проводиться форвакуумним насосом 2НВД-5ДМ. Високий вакуум в робочому об'ємі

створюється дифузійним насосом НВДМ-160. Схема вакуумної системи установки показана на рисунку 3.1.

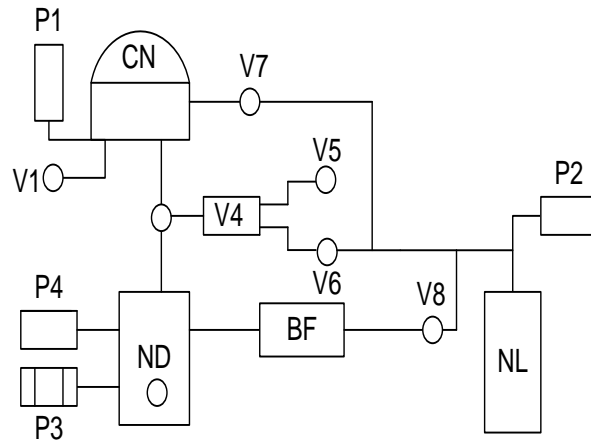


Рисунок 3.1 – Схема вакуумної установки ВУП-5М: 1– робочий об’єм; 2 - дифузійний насос; 3 – форвакуумний насос; 4, 5, 11–13 – електромагнітні клапани; 6 - клапан пневматичного типу; 7–10 – датчики для вимірювання тиску; 14 - форвакуумний балон.

Прилад живиться від трьохфазної мережі змінного струму напругою 380В.

- Частота мережі живлення 50Гц.
- Маса приладу – не більше 380 кг.
- Габаритні розміри, мм, не більше:
 - довжина – 540;
 - ширина – 916;
 - висота – 1450.
- Споживаюча потужність – не більше 1,9 кВт.
- Залишковий тиск у високовакуумному об’ємі $1,3 \times 10^{-3}$ Па.
- Температура столика для нагріву об’єктів 20-4000С.
- Напруга на виході високовольтного випрямляча 7кВ.

- Максимальний струм тліючого розряду 47мА.
- Температура в районі підкладки пристрою для осадження плівок 20 –100 С. Час нагріву не більше 120 хв.

При роботі з установкою ВУП-5М виникають такі потенційно небезпечні та шкідливі фактори як:

- дія електричного струму;
- пожежонебезпека;
- нагрівання поверхонь;
- шум;
- отруйні речовини;

Враховуючи можливий одночасний дотик людини до технологічних апаратів та механізмів з одного боку, і до металевих корпусів обладнання з іншого, лабораторія відноситься до приміщень з підвищеною небезпекою ураження людей електричним струмом. У результаті неправильної експлуатації обладнання або зносу ізоляції жил по яких проходить струм існує вірогідність пробоя напруги на корпус приладу, через що виникає можливість ураження людини електричним струмом.

Відповідно ГОСТ 12.1.019 – 79 ССБТ, за ступенем захисту від ураження електричним струмом ВУП-5М відноситься до класу 01. Для забезпечення захисту від випадкового дотику до струмонесучих частин вони вибираються з подвійною ізоляцією відповідно до ГОСТ 12.2.007.9-88 ССБТ. Забороняється вмикати вмережу і працювати на установці без заземлення згідно ГОСТ 12.1.030 - 81ССБТ. До роботи на установці допускаються особи, які пройшли інструктаж по техніці безпеки при роботі з високовольтними пристроями.

Процес ревізії, чистка чи ремонт приладу можливий тільки при повному відключенні його від мережі живлення з дотриманням правил техніки безпеки.

У результаті короткого замикання в установці або перегріву робочих частин може виникнути пожежа. Згідно НАПБ Б.03.002-2007 приміщення

лабораторії відноситься до категорії В – пожежонебезпечне, тому що присутні тверді горючі речовини та матеріали (дерев'яні столи та стільці, пластмаса, папір).

Відповідно до ГОСТ 12.1.004 – 91 основними елементами протипожежного захисту є:

- запобігання утворення пального середовища та внесення в нього джерел запалювання;
- застосування засобів пожежогасіння;
- пристрій системи пожежної сигналізації.

Як основний засіб пожежогасіння можна використовувати ручний вогнегасник ОУ-5, який згідно ГОСТ 12.2.007.9 – 88 ССБТ встановлюється на висоті (відстань від підлоги до нижнього торця вогнегасника) 1,5 м. З тієї причини, що при виникненні пожежі устаткування може виявитися під напругою, необхідно використовувати вуглекислотний вогнегасник.

Під час довгої роботи установки, поверхні вакуумної камери, дифузійного та форвакуумного насосів можуть суттєво нагріватись, до температур здатних спричинити опіки. Тому при роботі заборонено торкатися до розігрітих частин, а після роботи необхідно дати охолонути вакуумній камері, перш ніж її відкривати.

ВУП-5М оснащений двома насосами, які при роботі створюють шум. В лабораторії знаходяться дві установки. У технічних характеристиках насосів вказано, що рівень шуму форвакуумного 64 дБ, дифузійного – не більше 50 дБ. Згідно ГОСТ 12.1.003-83 допустимий рівень шуму для даної лабораторії 69 дБ (середньо геометричні частоти 8000 Гц)

При проведенні досліджень може виникати необхідність працювати з шкідливими речовинами. У такому випадку необхідно жорстко дотримуватись правил роботи з цими речовинами. Крім того у процесі отримання покриттів у вакуумній установці із безпечних речовин можуть утворитися небезпечні. Тому завжди потрібно аналізувати можливість утворення шкідливих речовин. При проведенні експериментів до дипломної

роботи утворення шкідливих речовин було неможливим. Для підтримки чистоти повітря у лабораторних приміщеннях встановлюються вентиляційні пристрої.

Приміщення розташоване на 1-му поверсі 5-ти поверхового адміністративного будинку передбаченого для розміщення устаткування. Загальна площа і висота приміщення складають 20 м² і 3.2 м відповідно.

Система освітлення комбінована, природне освітлення бічне здійснюється через світлові прорізи загальною площею 9,2 м², скло подвійне, плетіння дерев'яні. Освітленість робочих місць у відповідності зі СНіП II.4.-79 для робіт низької точності 1а нормована освітленість при застосуванні ламп накалювання повинна складати 150 лк, при застосуванні газорозрядних ламп - 200 лк.

Штучне освітлення організоване з застосуванням газорозрядних ламп потужністю 40 Вт. Світильники переважно прямого світла ГОСТ 17677-82 у кількості 10 шт. Роботи виконувані в приміщенні відносяться до категорії низької точності.

Таблиця 3.1 – Допустимі й оптимальні параметри мікроклімату

| Період року | Температура, °С | | Відносна вологість, % | | Швидкість руху повітря, м/с | |
|-------------|-----------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------------|---------------|
| | Опт. | Доп. | Опт. | Доп. | Опт. | Доп. |
| Холодний | 22-24 | 21-25 | 40-60 | 75 | 0.1 | Не більше 0.1 |
| Теплий | 23-25 | 22-28 | 40-60 | 55-75 | 0.4 | 0.2-0.6 |

Відхилення від оптимальних параметрів мікроклімату відповідно до ГОСТ 12.1.005-88 припустимі й оптимальні, норми параметрів мікроклімату на постійних робочих місцях і при виконанні легких робіт категорії 1 повинні відповідати значенням, приведеним у таблиці 3.1.

ВИСНОВКИ

Отже, існує багато різних методів і модифікацій виготовлення електродів для літій-іонних батарей. Кожен з них має свої певні переваги і недоліки. Але всі вони спрямовані на подолання певних проблем і підвищення якості електроду. Пористі наноструктури завдяки своїй унікальній будові, а також великій питомій площі поверхні, ефективно знижують механічні напруги, викликані величезними коливаннями об'єму під час розряду.

Данна робота пропонує метод отримання наносистем ZnO/NiO, що включає в себе формування тривимірних структур у вигляді з'єднаних кристалів або нанониток Zn, подальше окислення та нанесення тонкої плівки NiO.

З аналізу циклів зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів за умови використання в якості аноду наносистем ZnO/NiO, можна зробити висновок про принципову можливість використання останніх в якості електродів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, W. VanSchalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat. Mater.* 4 (2005) 366.
- [2] M. Armand, J.M. Tarascon, Building better batteries. *Nature* 451 (2008) 652.
- [3] Chan C, Zhang XF, Cui Y. High capacity Li-ion battery anodes using graphene nanowires. *NanoLetters*. 2008 Jan;8(1):307-309.
- [4] D.W. Kim, I.S. Hwang, S.J. Kwon, H.Y. Kang, K.S. Park, Y.J. Choi, K.J. Choi, J.G. Park, *NanoLett.* 7 (2007) 3041–3045.
- [5] F. Belliard, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* 135 (2000) 163–167.
- [6] V.M. Mohan, W. Chen, K. Murakami, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 603.
- [7] Y.J. Mai, J.P. Tu, X.H. Xia, C.D. Gu, X.L. Wang, *J. Power Sources* 196 (2011) 6388.
- [8] Y.F. Yuan, X.H. Xia, J.B. Wu, J.L. Yang, Y.B. Chen, S.Y. Guo, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 890.
- [9] Q. Xie, F. Li, H. Guo, L. Wang, Y. Chen, G. Yue, D.L. Peng, Template-free synthesis of amorphous double-shelled zinc–cobalt citrate hollow microspheres and their transformation to crystalline ZnCo₂O₄ microspheres, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 5508–5517.
- [10] W. Wei, Z. Wang, Z. Liu, Y. Liu, L. He, D. Chen, A. Umar, L. Guo, J. Li, Metal oxide hollow nanostructures: fabrication and electrochemical storage performance, *J. Power Sources* 238 (2013) 376–387.
- [11] Xiao, A., Zhou, S., Zuo, C., Zhuan, Y., & Ding, X. (2014). Electrodeposited porous metal oxide films with interconnected nanoparticles applied as anode of lithium ion battery. *Materials Research Bulletin*, 60, 864–867.

- [12] Y.-Y. Hu, Z. Liu, K.-W. Nam, O.J. Borkiewicz, J. Cheng, X. Hua, M.T. Dunstan, X. Yu, K.M. Wiaderek, L.-S. Du, K.W. Chapman, P.J. Chupas, X.-Q. Yang, C.P. Grey, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1130.
- [13] X. Xia, D. Chao, Z. Fan, C. Guan, X. Cao, H. Zhang, H.J. Fan, *NanoLett.* 14 (2014) 1651.
- [14] Huang, X. H., Xia, X. H., Yuan, Y. F., & Zhou, F. (2011). Porous ZnO nanosheets grown on copper substrates as anodes for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(14), 4960–4965.
- [15] H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao, G. Yin, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2851.
- [16] Xie, Q., Ma, Y., Zhang, X., Wang, L., Yue, G., & Peng, D.-L. (2015). ZnO/Ni/C composite hollow microspheres as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 235–239.
- [17] Q. Xie, H. Guo, X. Zhang, A. Lu, D. Zeng, Y. Chen, D.L. Peng, A facile approach to fabrication of well-dispersed NiO–ZnO composite hollow microspheres, *RSC Adv.* 3 (2013) 24430–24439.
- [18] Q. Xie, J. Li, Q. Tian, R. Shi, Template-free synthesis of zinc citrate yolk–shell microspheres and their transformation to ZnO yolk–shell nanospheres, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13541–13547.
- [19] Guler, M. O., Cetinkaya, T., Tocoglu, U., & Akbulut, H. (2014). Electrochemical performance of MWCNT reinforced ZnO anodes for Li-ion batteries. *Microelectronic Engineering*, 118, 54–60.
- [20] M. Ahmad, S. Yingying, A. Nisar, H. Sun, W. Shen, M. Wei, J. Zhu, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7723–7729.
- [21] X.H. Huang, X.H. Xia, Y.F. Yuan, F. Zhou, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 4960–4965.
- [22] S.M. Abbas, S. Ali, S. Abbas, N. Ahmad, S.T. Hussain, N. Ali, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5429–5436.
- [23] L. Qiao, X. Wang, L. Qiao, X. Sun, X. Li, Y. Zheng, D. He, *Nanoscale* 5 (2013) 3037–3042.

[24] Seunghyun L. AFM: nanolithography on organized films / L. Seunghyun, L. Haiwon // Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. CRC Press, 2009. – P. 119 – 128.

[25] Molecular beam epitaxy of InSb on Si substrates using fluoride buffer layers / W. K. Liu, J. Winesett, W. Ma, X. Zhang [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81 (4). – P. 1708 – 1714.

[26] Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: origin of their self-induced formation and initial radius // V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 085310-1 – 085310-10.

[27] Zhang L. Controlled growth of nanomaterials / Zhang L., Fang X., Ye C. – World Scientific, 2007. – 479 p.

[28] Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth / S. H. Jo, D. Z. Wang, J. Y. Huang [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85, № 5. – P. 810 – 812.

[29] Ordered carbon nanotubes and globular opals as a model of multiscale photonic crystals / G. Dovbeshko, O. Fesenko, V. Moiseyenko [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2008. – Vol.11, No. 4. – P. 392 – 395.

[30] Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Суздаев И. П. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

[31] Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров [и др.] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 14-22.

[32] Kim H. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices / H. Kim, H. R. Lee, W.-J. Maeng // Thin Solid Films. – 2009. – 517. – P. 2563 – 2580.

[33] Markov I. V. Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy. – 2nd ed. / Markov I. V. – Word Scientist, 2004. – 546 p.

[34] Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров [и др.] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 14-22.

[35] Перекрестов В. И. Самоорганизация квазиравновесных систем плазма – конденсат / В. И. Перекрестов, А. И. Олемской, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // ФТТ. – 2009. – Т. 51, вып. 5. – С. 1003 – 1009.

[36] Contescu C. I. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, v.1-6 / I. C. Cristian, K. Putyera. – CRC Press, 2009. – 4521 p.

[37] Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy / K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield [et al.] // J. Cryst. Growth. – 2008. – Vol. 310. – P. 3154 – 3158

[38] Перекрестов В. И. Самосогласованные ионные распылители. Функциональные возможности и перспективы использования / В. И. Перекрестов, Ю. А. Косминская, А. С. Корнющенко // Компрессорное и энергетическое машиностроение – 2005. – Т. 2, № 2. – С. 89 – 92.

[39] . Martin P. Handbook of deposition technologies for films and coatings. Second edition / Martin P. – William Andrew publications, 2005. – 912 p.

[40] 1010. V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A.Mokrenko, Phys. Lett. A. 373, 3386 (2009)

[41] Mun B., Lee D. Understanding morphology-controlled synthesis of zinc nanoparticles and their characteristics of hydrolysis reaction //Langmuir. – 2013.

[42] Chao L. C. et al. Vertically aligned ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of RF magnetron sputtered metallic zinc films //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2013.

[43] A.S. Korniyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov, *Thin Solid Films* 604, 48 (2016).19

[44] Перекрестов В.И. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti/ В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко // Приборы и техника эксперимента. – 2002 –№3. – С. 123-126.

[45] H.Q. Ni, Y.F. Lu, Z.Y. Liu, H.Qiu, W.J. Wang, Z.M. Ren, S.K. Chow, Y.X. Jie, Investigation of Li-doped ferroelectric and piezoelectric ZnO films by electric force microscopy and Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 812-814.