

УДК 544.6, 621.351/.355, 620.22, 620.22 544.6 621.351/. 355
УККП
№ держреєстрації 0119U100763
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р.фіз.-мат.наук, професор
_____ А.М. Чорноус

**ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ**

Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів

**СТВОРЕННЯ РОЗПИЛЮВАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ НА ОСНОВІ
ПУСТОТІЛОГО КАТОДУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ВУГЛЕЦЮ ТА
ОКСИДУ ЦИНКУ ТА ВИВЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЇХ
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
(проміжний)**

Керівник НДР,
канд. фіз.-мат. наук., с.н.с.

Г.С. Корнющенко

2019

Рукопис закінчено 29 листопада 2019 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ протокол від 26 листопада 2019 р. № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, пров. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	29.11.2019	Г.С. Корнющенко (реферат, вступ, розділи 1, 2, 3, висновки)
Відповідальний виконавець старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	29.11.2019	В.В. Наталіч (реферат, розділи 2, 3, висновки)
Виконавці: Старш. наук. співроб., канд. техн. наук	29.11.2019	В.В. Нагорний (підрозділи 1.2; 3.2)
Старш. наук. співроб., канд. техн. наук	29.11.2019	Ю.В. Парфененко (підрозділи 1.1., 2.2)
Мол. наук. співроб., канд. фіз.-мат.	29.11.2019	Я.М. Литвиненко (вступ, підрозділ 1.2)
Асистент	29.11.2019	О. В. Шутилєва (вступ)
Аспірант	29.11.2019	І. В. Шелест (підрозділ 1.2)
Аспірант	29.11.2019	С.Т. Шевченко (підрозділ 3.2,)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 63 с., 22 рис., 102 джерела.

ЛІТІЙ-ІОННІ АКУМУЛЯТОРИ, КОНДЕНСАЦІЯ, ЕЛЕКТРОДИ, ОКСИД ЦИНКУ, ВУГЛЕЦЬ, НАНОПОРИСТІ ШАРИ, СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ.

Об'єктом дослідження є процес формування пористих наносистем вуглецю та окислу цинку, що проявляється у поатомному забудуванні активних центрів ростової поверхні при конденсації в умовах стаціонарної квазі-рівноважної конденсації.

Метою роботи є дослідження процесів формування високопористих електродів на основі С, ZnO C/ZnO і ZnO/NiO, з морфологією, структурою, елементним складом та товщиною, що визначають підвищення електрохімічних характеристик літій-іонних електрохімічних акумуляторів. До мети також відноситься встановлення взаємозв'язку між такими технологічними параметрами процесу конденсації, як тиск робочого газу (аргону), потужністю розряду і температура ростової поверхні з одного боку та структурно-морфологічними характеристиками отриманих пористих наносистем С, ZnO, C/ZnO і ZnO/NiO з іншого боку.

Основні результати: створений новий розпилювач на базі пустотілого катода та магнетрону на постійному струмі, що дозволяє реалізувати конденсацію за умови близькості до термодинамічної рівноваги та забезпечує формування пористих наносистем вуглецю, оксиду цинку, окислу нікелю з широким спектром структурно-морфологічних характеристик. Проведені дослідження, фазового, елементного складів, а також морфології поверхні конденсатів ZnO, NiO та С. Встановлений взаємозв'язок між морфологічними характеристиками отриманих пористих шарів ZnO та С та технологічними параметрами їх формування. Розроблений пристрій для вимірювання циклічних вольт-амперних характеристик отриманих електродів. Використовуючи програму LabView 2012 створене програмне забезпечення, що дозволяє визначити характеристики акумуляторів на основі отриманих електродів, та виводити дані у цифровому вигляді на комп'ютер.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 СУЧАСНІ МАТЕРІАЛИ АНОДІВ ДЛЯ ЛІТІЙ ІОННИХ БАТАРЕЙ	7
1.1 Вуглецеві наноматеріали	7
1.2 Використання оксидів металів в якості електродів Li-іонних батарей ...	10
2 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ВУГЛЕЦЮ	18
2.1 Пристрій для отримання пористих шарів вуглецю.....	18
2.2 Закономірності структуроутворення пористих шарів вуглецю.....	26
3. ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ	32
3.1 Пристрій для формування пористих шарів оксиду цинку	32
3.2 Отримання наносистем на основі ZnO/NiO і їх структурно-морфологічні характеристики	40
ВИСНОВКИ.....	51
СПИСОК ПРАЦЬ	52
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	53

ВСТУП

На сьогодні інтенсивний розвиток портативної розумної електроніки, електромобілів, відновлюючих джерел енергії потребує високоефективні акумуляторні джерела. До останніх, перш за все, слід віднести літій-іонні батареї (LIB). Поряд з цим постійно зростаючий попит на сучасні джерела енергії з високими експлуатаційними характеристиками стимулюють розробку технологічних підходів, необхідних для створення нових акумуляторних матеріалів та структур. Постійно зростаючий інтерес до літій-іонних батарей як портативних електрохімічних накопичувачів енергії викликає потребу їх подальшого вдосконалення та модифікації. Оскільки літій-іонні батареї є одним з найперспективніших джерел портативного електрохімічного зберігання енергії, то поліпшення їх вартості та продуктивності можуть значно розширити їх застосування, а також сприяти розвитку нових технологій, які залежать від накопичення енергії. На даний час великий обсяг досліджень був зосереджений на матеріалах для електродів літій-іонних акумуляторів. Електроди з більш високою швидкістю, більшою ємністю заряду і (для катодів) достатньо високою напругою можуть поліпшити густину енергії і потужність Li-іонних батарей та зробити їх меншими і дешевшими. Однак, це справедливо лише за умови, що сам матеріал не надто дорогий або рідкісний. При цьому відомо, що і розмір частинок, і їх розподіл за розмірами відіграють важливу роль в електрохімічних показниках.

Найбільш перспективними матеріалами анодів літій-іонних батарей виступають пористий вуглець, пористі окиси металів. Окиси металів мають значні перспективи використання в якості електродів ефективних літій-іонних акумуляторів. До останніх відносяться головним чином окиси цинку, олова або композитні окиси на основі олова, окиси 3d-перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu). Для отримання пористих шарів вуглецю та окислів металів на даний час розроблено ряд методів. Пористий вуглець отримують за допомогою ряду хімічних методів та плазмо-дугового випарування. З метою отримання пористих наноструктур окислів металів найчастіше застосовують гідротермальне

осадження, золь-гель метод, електрохімічне осадження, мікроемульсійний метод, електроспіннінг, електрофоретичне осадження, атомно-пошарове осадження (ALD) та ін. Але вищезазначені методи мають ряд недоліків, найважливішим з яких являється неможливість ефективного і відтворюваного керування морфологією пористих наночарів.

Крім того, слід зазначити, що для масового використання літій-іонних акумуляторів в енергетичному секторі необхідні дешеві матеріали анодів з покращеними енергетичними, ємнісними характеристиками і високою стабільністю. Використовуючи наноструктуровані аноди вуглецю, окислу цинку або композитів на основі даних матеріалів, можна покращити ємнісні характеристики літій-іонних батарей. Збільшення пористості матеріалу електроду, що використовуються в електрохімічних накопичувачах енергії, дозволить збільшити площу контакту з електролітом, і, як підсумок, підвищити інтенсивність реакції інтерколяції-деінтерколяції літію та реакції відновлення-окислення перехідного металу.

В запропонованому проекті авторами розроблений принципово новий технологічний підхід до формування високопористих систем, що започаткував науковий напрямок, пов'язаний із атомною архітектурою. Його основою є конденсація речовини при критично малих і стаціонарних пересиченнях парів, що в свою чергу реалізується на основі самоорганізації в системах плазма-конденсат. У кінцевому підсумку використання розроблених анодів у літій-іонних акумуляторах дозволить реалізувати нові більш ефективні режими їх експлуатації. Пористі шари C та ZnO були сформовані на підкладках, що розміщені в середині пустотілих катодів на основі C та Zn. Причиною формування пористих систем в данному випадку, перш за все являється дія плазми на поверхню росту, що створює умови поатомної забудови локальних ділянок конденсату з найбільш міцними хімічними зв'язками. Крім того для покращення реакцій інтерколяції та деінтерколяції літію, на поверхню аноду у вигляді пористих шарів окислу цинку були нанесені відповідно каталітичні шари NiO.

1 СУЧАСНІ МАТЕРІАЛИ АНОДІВ ДЛЯ ЛІТІЙ ІОННИХ БАТАРЕЙ

1.1 Вуглецеві наноматеріали

Зі швидким розвитком сучасного суспільства проблеми екології та надмірне споживання природного палива стають все більш серйозними. Отже, підвищення енергоефективності та розвиток альтернативної енергії – це справді глобальні проблеми які потребують вирішення. Літій-іонні акумулятори (LIB), які широко використовуються в портативній електроніці та електричних транспортних засобах завдяки своїй тривалій циклічній стабільності та високій щільності енергії щодо інших видів акумуляторів, вважаються перспективними енергоефективними та екологічними джерелами живлення. Іони літію можуть переміщатися між негативним електродом (анодом) та позитивним електродом (катодом) під час процесів заряду-розряду. Ємність акумуляторної батареї визначається кількістю Li, який можна обернено зберігати в цих двох електродах.

Перша літієва батарея була запропонована Вітінгемом [1] в 1970-х роках, використовуючи катод з сульфїду титану (IV) та анод з металевого літію. Металевий літієвий анод має проблеми з безпекою використання, тому його невдовзі замінили графітовим вуглецем, який може вмістити та вивільнити іони літію з теоретичними та експериментальними ємностями 372 та 330 mAh g^{-1} відповідно. Поєднуючи захисну характеристику вуглецевого анода та високу напругу, характерну для катоду LiCoO_2 , LIB (комірка C/ LiCoO_2) була успішно продана компанією SONY в 1991 р. [2]. Однак продуктивність акумуляторів недостатня для задоволення зростаючих потреб у щільності енергії, безпеці, довговічності та вартості, які абсолютно залежать від матеріалів електрода. Для виконання цих вимог великі зусилля були спрямовані на розробку нових електродних матеріалів та на розробку нових структур електродів.

Нові архітектури з підтримкою нанотехнологій мають різноманітні переваги в LIB, такі як збільшення електрохімічно активних ділянок і особливо

посилення здатності буферувати напругу [3]. Нановуглецеві матеріали з нанорозміром та специфічною морфологією мають високу електричну провідність та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість та гарну хімічну стійкість. Інженерія нановуглецевих матеріалів для анодної та катодної архітектури являє собою ефективний принцип для підвищення продуктивності LIB, включаючи більшу потужність, швидкість руху та стабільну циклічність [4, 5].

Нановуглецеві матеріали – це наноструктуровані чисті вуглецеві матеріали з різноманітними морфологічними характеристиками, мезопористі вуглецеві матеріали, а також нові члени сімейства вуглецю - фулерени, вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та графен. Крім того, до цього класу матеріалів належать нанокомпозити на основі нановуглецевих матеріалів та металів, оксидів металів (ОМ), сульфідів металів та полімерів [6, 7]. Через низьку розмірність нановуглецеві матеріали, як правило, мають специфічні морфологічні властивості. Нановимірність із специфічною морфологією надає їм унікальних фізичних та хімічних властивостей, яких традиційний графіт не має: високу електричну провідність та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість та хімічну стійкість. З цих причин новітні вуглецеві наноматеріали широко вивчаються у застосуваннях у якості електродів LIB.

Для отримання нановуглецевих матеріалів, розроблено багато нових стратегій синтезу. Останніми роками було досягнуто прогресу в отриманні різних видів нановуглецевих матеріалів із необхідними хімічними та фізичними властивостями. Наприклад, для графену два основні методи синтезу - це розщеплення багат шарового графіту в один шар або його вирощування епітаксіально шляхом нанесення одного шару вуглецю на інший матеріал. Перший був розроблений з використанням скотчу для відшаровування моношарів. У будь-якому випадку графіт повинен бути осаджений на поверхню підкладки, щоб зберегти свою 2D форму [8]. Були також розроблені інші методи, такі як хімічне осадження із газової фази (CVD) [9], синтез із газової фази без підкладки [10], відновлення оксиду графіту (GO) [11], плазмово-

дуговий метод [12], сольвотермальний метод [13], термічне розщеплення гранул SiC [14] тощо. Кожен метод має свої переваги та недоліки з точки зору масштабованості способу та контролю розміру графену.

Взагалі структура отриманих вуглецевих матеріалів залежить від типу використовуваних прекурсорів. Стратегія синтезу знизу вгору, заснована на використанні багатих вуглецем прекурсорів, показала потенційну здатність точно контролювати розмір та структуру отриманих нановуглеводів. Так, один із методів називається термолізом, керованим прекурсором [15, 16]. Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), як правило, відомі як модельні сполуки органічної хімії, які є сплавленими ароматичними кільцями і не містять гетероатомів або не містять замісників. З недавніх пір ПАВ визначають як молекулярний графен завдяки меншому діаметру (менше 5 нм вздовж 2D напрямку графена) та складу вуглецю all-sp² [17]. Графен - типовий нановуглець, який можна вважати основним структурним блоком для всіх sp²-гібридизованих алотропів вуглецю, таких як загортання в 0D фулеренів, згортання в 1D нанотрубки або укладання в 3D графіт. Таким чином ПАВ можуть використовуватися як прекурсори нановуглецевих матеріалів. Однак у зв'язку з невеликим розміром ПАВ, розробка та синтез більш великих ПАВ мають вирішальне значення для отримання високоякісних нановуглеводів.

Наноструктуровані оксиди металів (ОМ) широко застосовуються у якості каталізаторів для вирішення проблеми поганої кінетики інтеркаляції та деінтеркаляції літію у чисто вуглецевих електродах [18]. Для реалізації високих електрохімічних можливостей ОМ у високоефективних ЛІВ слід вирішити декілька питань. По-перше, більшість МО - погані провідники. По-друге, наноструктуровані ОМ синтезуються з високими площами поверхні. Головним завданням є запобігання агломерації при обробці цих нанорозмірних матеріалів. Нарешті, іонна довжина провідності відіграє важливу роль в електрохімічній кінетиці.

Останнім часом велика увага науковців приділяється розробці наноструктурованих гібридних електродів вуглець/ОМ. У порівнянні з ОМ,

вуглець є значно кращим провідником і має більш хімічно інертну поверхню. Вуглецеве нанопокриття також обмежує зародження та зростання нанорозмірних ОМ. Було опубліковано багато робіт, які демонструють ефективність покриття вуглецем для поліпшення електрохімічних характеристик наноструктурованих гібридних електродів ОМ для LIB [19-23].

1.2 Використання оксидів металів в якості електродів Li-іонних батарей

Останнім часом оксиди перехідних металів (ОМ, $M=Co, Ni, Zn, Cu, Fe$ та ін.) привертають значну увагу для застосувань у якості аноду літій-іонних батарей завдяки тому, що у порівнянні з вуглецевими матеріалами вони мають більш високе значення ємності та кращу стабільність. У ряді робіт показано, що контролюючи морфологію пористого шару оксиду металу можна значно покращити його електрохімічні характеристики. Серед зазначених окислів ZnO має досить високе теоретичне значення питомої ємності, що складає $978 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{грам}$. Однак незважаючи на добрі теоретичні характеристики, дешевизну, хімічну стабільність, оксид цинку не досить досліджений у якості матеріалу аноду літій-іонних батарей. Це пов'язано з тим, що оксид цинку має низьку провідність, і як результат значення питомої ємності стрімко зменшується після декількох циклів зарядки-розрядки. Вирішити дану проблему можна зменшуючи розміри структурних елементів матеріалу аноду до нанорівня та використовуючи композити C/ZnO і ZnO/NiO [24-29].

Так як графіт дозволяє тільки інтеркалювати один іон літію в шість атомів вуглецю, що має в результаті стехіометрію LiC_6 і тим самим еквівалентна ємність складає $372 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, що набагато нижче ємності анодів на основі окислів металів. Окрім цього, швидкість дифузії літію в вуглецевому матеріалі становить від 10^{-12} до $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (для графіту вона знаходиться в межах $10^{-9} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), в результаті чого батарея на основі вуглецевих матеріалів має низьку потужність [30-32]. Отже, існує нагальна потреба замінити графітні аноди на матеріали з більш високою ємністю, енергією та питомою потужністю,

які можуть забезпечити високу продуктивність і полегшити дифузію Li-іонів в анод, разом з хорошим циклом життя і є безпечними для використання.

На сьогоднішній день найбільша наукова увага зосереджена на дослідженні оксидів перехідних металів для інтеркаляційних катодів завдяки їх більш високій робочій напрузі і, як наслідок, їх більшій ємності. Як правило, інтеркаляційні катоди мають питому ємність 100–200 мА·год/г і середню напругу 3–5 В [30].

Представлений в [34] LiCoO_2 (LCO) був першою і найбільш комерційно вигідною формою катоду з оксиду перехідного металу, яка і досі використовується в більшості комерційних LIB. Co і Li, розташовані в октаедричній решітці та займають по черговому шари, утворюючи гексагональну симетрію. LiCoO - це дуже привабливий катодний матеріал через його відносно високу теоретичну питому ємність $274 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, високу теоретичну об'ємну ємність $1363 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{см}^{-3}$, низький саморозряд, високу напругу розряду, хороші циклічні характеристики [35]. Проте, він характеризується рядом обмежень, такими як висока вартість, низька термостійкість і швидке зниження потужності при високих значеннях струму або при глибокому циклі. LCO катоди також є дорогими через високу вартість Co.

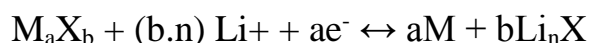
LiNiO_2 (LNO) має таку ж кристалічну структуру як і LiCoO_2 і аналогічну теоретичну питому ємність $275 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Його висока щільність енергії і більш низька вартість у порівнянні з матеріалами на основі Co, а також довгий час експлуатації з незначним зниженням потужності є основними причинами наукового інтересу. Проте, чисті LNO катоди теж мають недоліки, тому що іони Ni^{2+} мають тенденцію заміщати Li^+ під час синтезу і делітіювання, а також блокувати дифузійний шлях Li [36]. LNO також ще більш термічно нестабільний, ніж LCO, тому що Ni^{3+} легше відновлюється, ніж Co^{3+} [37]. Окрім цього, одержання LNO у великій кількості є ускладненим через слабе окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} і легке розкладання LiNiO_2 на Li-дефіцитні сполуки $\text{Li}_d\text{NiO}_{2-d}$ ($0 < d < 1$) під час високотемпературного синтезу [38]. Це можна вирішити шляхом включення домішок або використання золь-гель-методів,

однак під час циклічного заряду/розряду його поведінка аналогічна поведінці LiCoO_2 , і характеризується фазовими переходами при $x > 0,5$ у $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$. Як результат фазових переходів у кожній частинці утворюються мікро тріщини, що зумовлює значне зниження ємності з кожним циклом. Результати детального дослідження зміни структурно-фазового стану LNO, одержаного з порошкоподібних прекурсорів та різною концентрацією Li, при циклюванні заряду/розряду проаналізовано в роботі [39].

Було виявлено, що часткове заміщення Ni на Co є ефективним способом зниження катіонного неупорядкування [40]. Недостатня термостабільність при високому рівні заряду може бути покращена за допомогою домішки Mg [41], а додавання невеликої кількості Al може поліпшити як термостабільність, так і електрохімічні показники [42].

У результаті тривалих досліджень катодних матеріалів з меншою ніж у LCO собівартістю було сформовано катод $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ (NMO). Перевагами NMO можуть бути густина енергії рівна з LCO, а також зменшення вартості завдяки використанню дешевших перехідних металів. Нікель дозволяє одержати високу потужність вилучення Li, але катіонне змішування може призвести до низької дифузійності Li і як наслідок до незадовільної швидкості заряду/розряду [30, 43].

Залежно від механізму накопичення енергії матеріали анодів ЛІБ можуть бути розділені на три групи: матеріали на основі реакції інтеркаляції, конверсії або легування [44]. Оксиди металів, як правило, працюють на основі реакції конверсії. Конверсійні матеріали формуються на основі Фарадеївської реакції, яка описується наступною формулою:



де, M – перехідний метал (наприклад Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X - аніон (наприклад O, N, F, S and P) та n – число негативного заряду X [45]. Різноманітність анодних матеріалів даної групи забезпечується простою комбінацією елементів M та X навіть без врахування множини оксидних

станів М. Теоретична ємність анодів на основі конверсійних матеріалів коливається в межах від $350 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ для Cu_2S до $1800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ для MnP_4 [45]. Відносно висока теоретична ємність конверсійних сполук у порівнянні з графітом ($372 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) робить ці матеріали ідеальними для анодів. Однак, ці матеріали мають деякі суттєві недоліки, які варто усунути до їх використання при виготовленні анодів. По-перше, їхня ефективність розряду/заряду поступається графіту, що дуже знижує їхні циклічні характеристики. Це означає, що конверсійні реакції в анодах на їх основі матимуть по суті обмежену циклічність. По-друге, великі зміни об'єму анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій під час літіювання та наступним делітіюванням можуть призвести до розпилення або електричної ізоляції [46, 47]. По-третє, потенціали реакції анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій (E_{conv}), при яких профілі потенціалу досягають плато, є відносно вищими, ніж у графіту. Вищий E_{conv} призводить до нижчого потенціалу комірки літій-іонної батареї і як наслідок нижчої густини енергії [44].

З метою поліпшення великої зміни об'єму анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій було розроблено кілька методів. Один з них це створення структур з великою площею поверхні, таких як мезопористі матеріали. У цьому випадку пори можуть забезпечити достатній простір для структурного розширення/скорочення під час введення/вилучення іонів Li. Інші методи, такі як використання так званого жорсткого або м'якого шаблону, були використані для синтезу мезопористих структур оксидів металів з метою підвищення їх ефективності зберігання електрохімічної енергії [48, 49]. Ще одним методом є комбінування (поєднання) конверсійних матеріалів з вуглецевими. У цьому випадку вуглецеві матеріали не тільки роблять вклад у ємність, але й також забезпечують буферний простір для структурного розширення/скорочення [44].

У сучасних дослідженнях анодних матеріалів для літій-іонних батарей багато уваги приділяється наноструктурованим оксидам металів, таким як наночастинки [50] та нанолістки [51,52], наностержні [53,54], нанотрубки [55-

58], наномембрани [59], нанокompозити [60] та дво- [61, 62] і тривимірні [63] структури на основі оксиду цинку, нікелю, титану та ін.

ZnO є добре відомим напівпровідником з широкою забороненою зоною (3.37 eV), високою енергією зв'язку ексітону (60 meV) та доведеною здатністю до відтворюваного електрохімічного зберігання. За теоретичними розрахунками ZnO як анодний матеріал має ємність $978 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [53]. Також ZnO має ряд переваг на відміну від інших оксидів металів, серед яких простота одержання, хімічна стабільність та низька вартість. Проте, оксид цинку характеризується низькою зворотною ємністю, поганою кінетикою і великими втратами потужності при перезаряджанні навіть при низьких режимах струму, що виникає в наслідок низької електронної провідності та значних змін об'єму активних частинок матеріалу ZnO [58,61,62]. Зниження ємності може бути аж до $200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ вже після декількох циклів. З метою усунення цих недоліків більше уваги почали приділяти наноструктурованим матеріалам, оскільки вони здатні забезпечити велику поверхню контакту електроліт-електрод, тим самим зменшити дифузійні відстані для іонів Li та електронів.

Для покращення електрохімічних властивостей ZnO-анодів перспективними вважають плівки ZnO-NiO-C, наностержні ZnO з покриттям TiO_2 , вуглецем або графеном [50-52, 58-61, 63] та ін. Але незважаючи на досягнені покращення характеристик, ефективне зменшення змін об'єму та підвищення електронної провідності досі залишаються вагомими недоліками анодних матеріалів на основі оксиду цинку [61].

Авторами [50] було показано, що значне покращення електрохімічних властивостей оксиду цинку може бути досягнуте тільки шляхом змішування перехідних металів (наприклад, залізо або кобальт) з цинком на атомному рівні, а не на мікро- або нанорівні, тобто заміщення Zn перехідним металом (Co чи Fe) в межах кристалічної решітки. Наночастинки оксиду цинку з домішками перехідного металу (TM) n-типу з загальною формулою $\text{Zn}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{O}$ (TM = Fe або Co) були одержані вологим хімічним синтезом, що також був більш екологічним. Легування оксиду цинку призводить до істотно поліпшених

електрохімічних характеристик у порівнянні з первинним оксидом цинку, коли він використовується як літій-іонний анод. Подальше вдосконалення здійснюється додатковим обмеженням легованих частинок ZnO всередині тонкого вуглецевого покриття. Електроди на основі цих композитних активних матеріалів показують значно поліпшену стабільність при циклах заряд/розряд та мають повторювальні питомі потужності понад $900 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, що також супроводжується відмінними швидкісними можливостями.

У випадку пористих нанолістів [51] оксиду цинку з покриттям карбоном C-ZnO, одержаних гідротермальним методом з наступним процесом хімічного осадження з парової фази (CVD), характерним була висока повторювальна ємність ($851 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ після 50 циклів при $100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$) і відмінна швидкість ($\sim 800 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при $1000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$). Значне покращення електрохімічних властивостей досліджуваних структур може бути пояснене тим, що вони мають розширену мікропористу текстуру, що дозволяє мати великий простір для розміщення зміни об'єму при літіації/делітіації з добре взаємопов'язаними малими наночастинками ($<15 \text{ nm}$), що максимізує площу питомої поверхні і сприяє формуванню сплаву LiZn; графітовий шар відіграє сприятливу роль у стабілізації морфології, підвищує питому ємність і покращує повторюваність. Крім того, графітове покриття зберігає морфологію нанолістів від деградації, викликаній електрохімічними реакціями [64].

Висока повторюваність та збереження ємності на рівні 92% після 700 циклів було досягнено в анодному композиті на основі тривимірної карбонової піни та двовимірних наномембран ZnO [59]. Гнучкість даного композиту забезпечує ефективний електронний і іонний транспорт по всій тривимірній структурі, а ємність карбонової піни підвищує поверхневу ємність і стабільність композиту.

Оскільки оксиди перехідних металів, як правило, зазнають сильної деградації потужності при їх використанні в якості потенційних анодних матеріалів для літій-іонних батарей, як наслідок великої зміни об'єму аноду під час конверсійних реакцій, що призводить до руйнування електродних структур.

Одним із шляхів подолання цих проблем є одержання конкретних наноструктур оксидів металів з високою кристалічністю. Однак, висока кристалічність і бажана наноструктура зазвичай є суперечливими в процесі нанофабрикації, оскільки термічна обробка призведе до колапсу наноструктури. Авторами роботи [65] було запропоновано полідофамінне покриття з подальшою термічною обробкою в азоті для підвищення ступеня кристалічності і одночасно збереження наноструктури мікросфер ZnO та досягнуто хороших електрохімічних характеристик анодного матеріалу.

Наявність значного варіювання літературних результатів стосовно дослідження оксиду цинку свідчить про те, що функціональні властивості суворо залежать від процесу та умов синтезу, техніки виготовлення аноду та морфологічних особливостей (пористість, розміри частинок тощо) одержаного матеріалу. Зокрема, при порівнянні електрохімічних властивостей одно- (наностержні), дво- (моно- або мультишарові нанолисти) та тривимірних (наношітки) наноструктур ZnO [66], синтезованих гідротермальним методом, було встановлено, що найкращі показники мають саме нанолистки з $400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ після 100 циклів при $1 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$. Проте також ці двовимірні структури показали великі незворотні втрати потужності.

Значна увага дослідників приділяється бікомпонентним матеріалам на основі оксиду цинку та нікелю або його оксиду [61, 67, 68]. Металевий Ni як провідник може поліпшити високошвидкісні властивості оксидів металів, виконувати роль так званого буфера для знаття напруженостей в електроді під час процесу розряду-заряду для підвищення циклічності. Крім того, Ni має каталітичну активність для полегшення розкладання Li_2O для підвищення кулонівської ефективності оксидів перехідних металів [67]. ZnO з покриттям Ni, одержаний шляхом безелектродного нікелювання, демонструє покращену повторювальну ємність $490 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, в порівнянні з вихідним ZnO $130 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, демонстрували хорошу циклічність, а початкова кулонівська ефективність ZnO була значно збільшена після нанесення покриття Ni з 49,5% до 75%.

З метою покращення електрохімічних показників анодів ZnO була зроблена спроба поєднати переваги наноструктурованих плівок з каталітичним та провідним ефектами металевих фаз [61]. Квітоподібні плівки ZnO-NiO-C з високою повторювальною ємністю і швидкодією для літій-іонних акумуляторів були виготовлені за допомогою простих етапів занурення в розчин і подальшої термічної обробки при помірній температурі. Найвагомим результатом є те, що вдалося одержати повторювальні ємності 380, 300, 230, і 180 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при режимах розряд/заряд 1, 2, 3 і 4 C, відповідно. Покращені електрохімічні властивості плівок ZnO-NiO-C були спричинені перевагами квітоподібної архітектури, а також каталітичного та провідного впливу фази Ni, отриманої в процесі першого розряду.

Авторами роботи [68] були синтезовані методом контрольованого кальціювання біметалевих органічних каркасів у повітрі специфічні високопродуктивні метало-органічні структури ZnO/NiO типу ядро-оболонка, де оболонка складалася з наностержнів, а ядро мало форму мікросфери. Як наслідок унікальної морфології ці структури мають відмінні характеристики зберігання літію, в тому числі високу питому ємність ($1008,6 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при $0,1 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ після 200 циклів), підвищену швидкість ($437,1 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при $2 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$) і чудову стабільність циклу ($592,4 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ при $0,5 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ після 1000 циклів).

З наведених прикладів є очевидним, що структура поверхонь має величезне значення для електрохімічних характеристик електродних матеріалів. У разі графітових вуглецевих анодних матеріалів після модифікації їх структури поверхні шляхом м'якого окислення, осадження металів або оксидів металів, покриття полімерами або іншими видами вуглецю, були досягнуті помітні поліпшення електрохімічних характеристик. Таким чином, формування наноструктурованих шарів вуглецю, оксиду цинку та композитів на основі цих двох матеріалів з оптимальними електрохімічними характеристиками є важливим завданням у розвитку літій-іонної технології.

2 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ВУГЛЕЦЮ

2.1 Пристрій для отримання пористих наночарів вуглецю

Відомо, що вуглецеві аноди LІВ мають найнижчий потенціал 0,1 В по відношенню до літію. Цей факт обумовлює його широке застосування у якості аноду літій-іонних акумуляторів з високою напругою. Для покращення характеристик аноду із вуглецю, використовують різноманітні форми вуглецю, такі як графен, нанотрубки та нанопористі структури [69-79].

З метою отримання вуглецевих наноматеріалів з керованими структурно-морфологічними характеристиками, значний інтерес представляють дослідження селективних процесів при конденсації відносно високоенергетичних ($\sim 40-100$ eV) атомів (іонів) вуглецю. При цьому в області взаємодії високоенергетичної частинки з ростовою поверхнею, яка захоплює досить обмежену кількість атомів, виникають температура та інші термодинамічні параметри, які відрізняються від подібних параметрів всієї термодинамічної системи пар-конденсат. Отже, у цьому випадку закони статистичної фізики, що описують процес осадження, не можуть бути застосовані, оскільки термодинамічні параметри які використовуються в них не повною мірою відповідають дійсності. Слід також зазначити, що при підвищенні енергії конденсованих частинок посилюється індивідуальність характеру їх взаємодії з ростовою поверхнею. У зв'язку з цим теоретичні уявлення про прояв фазової селективності у вуглецевих конденсатах базуються на феноменологічному підході, а використовувані при цьому ймовірності процесів визначаються експериментально.

Такий підхід викладено в роботі [80]. В якості вихідної моделі в [80] приймалося стаціонарне осадження колінеарного потоку атомів (іонів), що мають середню енергію E_k з незначним її розкидом ($\Delta E_k \ll E_k$). З урахуванням ряду спрощень рівняння феноменологічної теорії, що визначає відносний об'єм однієї з двох фаз (наприклад графіту або алмазу), має такий вигляд [80]:

$$\frac{dw_1}{dx_0} = \frac{w_1 D_1 + (1 - w_1) D_2}{m(\alpha - \xi)} [(q_{11} - q_{12})w_1 + q_{12}] \quad (2.1)$$

де x_0 – координата поверхні конденсату;

w_1 – відносний об'єм першої фази;

D_1 і D_2 – відповідні щільності першої і другої фаз;

α – коефіцієнт термічної акомодатії атомам;

q_{ik} – ймовірність того, що падаючий на ростову поверхню атом вуглецю викликає перетворення k -ї фази в i -ту;

ξ – коефіцієнт розпилення конденсату.

Важливо підкреслити, що як випливає з (2.1), фазовий склад конденсату залежить від координати ростової поверхні, тобто в шарах вуглецю повинна спостерігатися просторово розподілена фазова селективність. Крім цього при осадженні іонізованих атомів і підведення до ростової поверхні негативного зсуву може спостерігатися польова селективність. Такий варіант селективності обумовлений флуктуаціями напруженості електричного поля над ростовою поверхнею.

З метою реалізації конденсації за умови близькості до термодинамічної рівноваги та формування пористих наносистем вуглецю з широким спектром структурно-морфологічних характеристик було розроблено новий розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі (Рисунок 2.1). Даний пристрій містить анод і розташований під ним співвісно катод, у вигляді пустотілого корпусу встановленого на основі, яка закріплена на ізоляторі тримачем. Пустотілий корпус катода виконано із графіту у формі циліндру з діаметром D , що співставний з діаметром аноду, і висотою L , розміри якого відповідають нерівності $0,9 \leq L/D \leq 1,2$.

Використання розробленого пристрою у сукупності з всіма істотними ознаками, включаючи відмітні, дозволяє, з одного боку, завдяки більш простій будові катоду знизити затрати на виготовлення пристрою, а з іншого боку

знизити відтік теплової енергії від поверхні нарощування та підвищити енергію іонів, які діють на ростову поверхню, що є необхідною передумовою формування пористих шарів графіту. Основна ідея нового технологічного підходу по отриманню пористих наносистем С шляхом конденсації в вакуумі полягає в тому, що характерна особливість роботи пристрою полягає в накопиченні розпиленої речовини біля поверхні росту всередині пустотілого катоду та в нелінійних зв'язках між інтенсивністю осаджуваного потоку, температурою ростової поверхні і пересиченням осаджуваної пари, що визначають самоорганізацію близькорівноважної конденсації. Важлива особливість конденсації речовини при малих значеннях пересичення парових потоків визначається вбудовуванням окремих атомів в активні центри ростової поверхні з реалізацією ними максимально міцних хімічних зв'язків. У силу неоднорідності в розподілі активних центрів по ростовій поверхні спостерігається селективний ріст структурних фрагментів з різною швидкістю. У свою чергу неповне зрощення поруч розташованих структурних фрагментів призводить до формування пористих структур. За цих умов можна відтворювано отримувати пористі наносистем з різними структурно-морфологічними характеристиками, використовуючи добре контрольовані різні тиск робочого газу та потужність розпилювача.

Розпилювальний пристрій містить анод 1, катод 2 та встановлену співвісно катоду 2 водоохолоджувану магнітну систему 3. Анод 1 складається з герметичного, виконаного з немагнітного матеріалу циліндричного корпусу 4. Водоохолоджувана магнітна система 3 розташована всередині корпусу 4 анода 1 та представляє собою одну секцію циліндричного постійного магніту. До торцевої частини магнітної системи 3 співвісно приєднаний, виконаний з магнітного матеріалу, фокусуючий магнітопровід 5, який має форму зрізаного конусу. Нижня частина корпусу 4 анода 1 приварена до фокусуючого магнітопроводу 5. На верхньому торці корпусу 4 анода 2 встановлені два патрубки 6 і 7, відповідно, для подачі та відводу води. Всередині корпусу 4 анода 1 розміщена трубка 8 для подачі води, що з'єднана верхнім кінцем з

патрубком 6, а нижній її кінець знаходиться поблизу магнітної системи 3. Катод 2 складається з циліндричного графітового корпусу 9 з його основою 10, на якій розташовуються підкладки 11. При цьому пустотілий катод 2 має циліндричний графітовий корпус 9 з діаметром D , співставним з діаметром аноду та висотою L , що задовольняє нерівність $0,9 \leq L/D \leq 1,2$. В свою чергу основа 10 з'єднана з тримачем 12, а тримач 12 закріплений на ізоляторі 13.

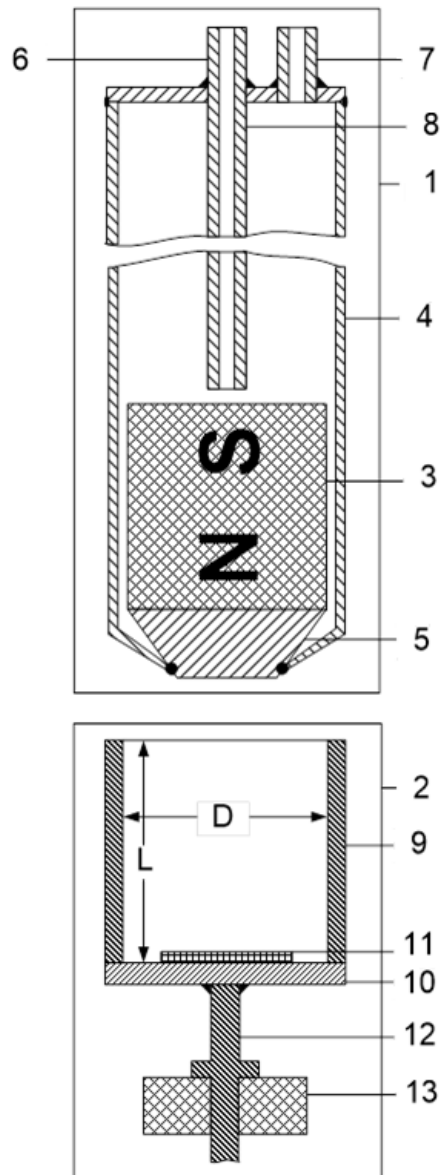


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення пристрою для формування вуглецевих конденсатів.

Пристрій працює наступним чином. Спочатку в об'ємі вакуумної камери, де знаходиться розпилюваний пристрій, створюється технологічний вакуум.

Далі проводять напуск робочого газу, в складі молекул яких є атоми вуглею (наприклад, парів ацетону) до тиску 200-250 Па. Наспуск робочого газу проводиться в проточному варіанті, тобто одночасно з напуском відбувається його відкачування з вакуумної камери. Після напуску газу подають напругу між анодом 1 і катодом 2. Завдяки присутності робочого газу відбувається виникнення тліючого розряду, стабілізація та підтримка якого обумовлюється, по-перше, наявністю області схрещених електричного та магнітного полів в проміжку між анодом 1 і катодом 2, тобто магнетронним ефектом, і по-друге, іонізуючим впливом вторинних електронів, що утворюються в об'ємі графітового корпусу 9. Область розряду розповсюджується в об'єм графітового корпусу 9 катода 2. При цьому відбувається іонне розпилення, в основному, верхньої частини графітового корпусу 9, а також дисоціація молекул робочого газу (наприклад, ацетону) на їх складові з додатковим виділенням атомів вуглецю. Накопичені в об'ємі корпусу 9 атоми та іони вуглецю конденсуються на підкладку 10 у вигляді пористих шарів графіту.

Отримання пористих шарів графіту з різними структурно-морфологічними характеристиками досягається шляхом регулювання технологічних параметрів осадження вуглецю та шляхом зміни розміру циліндричного катоду. Розглянемо спочатку, як геометричні характеристики катоду впливають на формування пористих шарів графіту. Експериментально встановлено, що розміри катоду з діаметром D і співставним з діаметром аноду та висотою L , повинні задовольнити нерівність $0,9 \leq L/D \leq 1,2$. Межі змін відношення L/D визначаються тим, що при $L/D > 1,2$ електричне поле недостатньою мірою проникає до підкладки 11. Схематично цей варіант проникнення електричного поля до підкладки 11 зображено на рисунку 2.2 а.

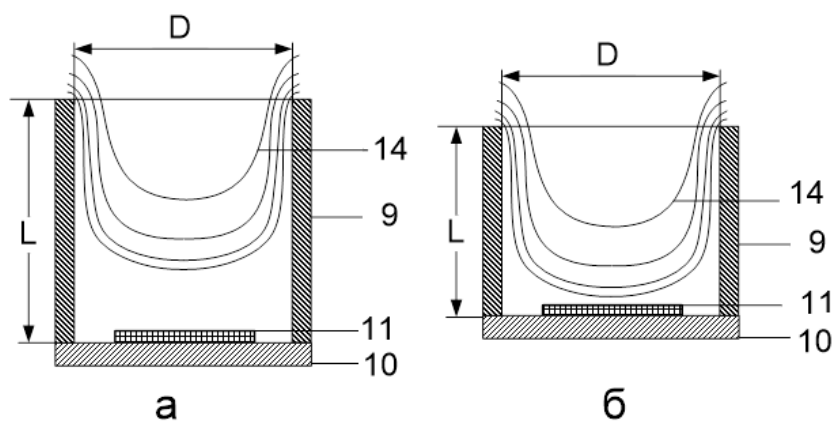
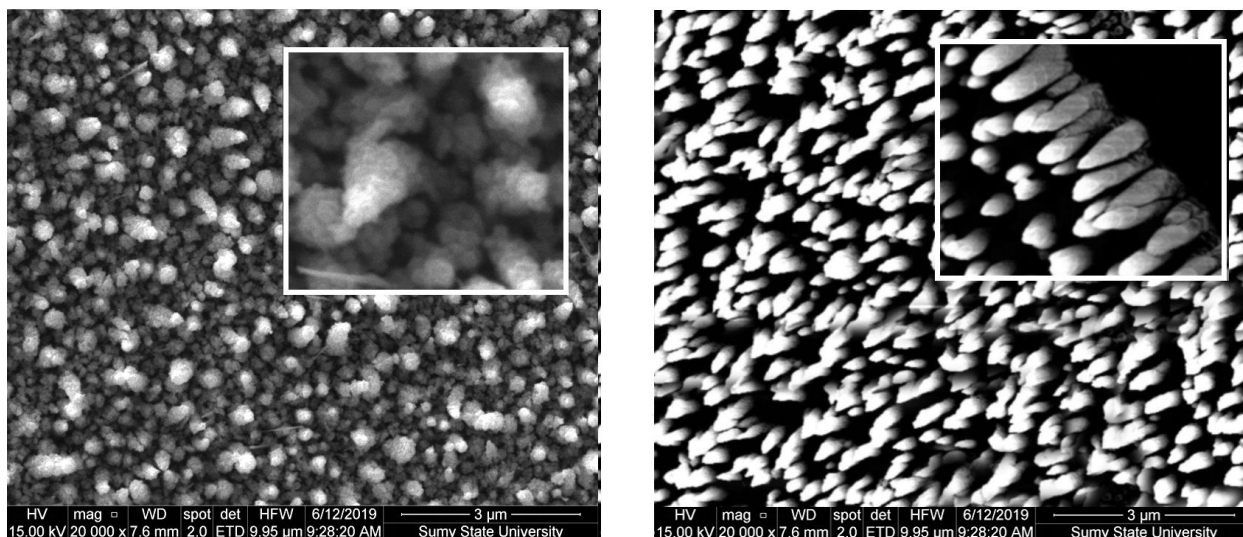


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення проникнення електричного поля до підкладки.

Разом з тим, якщо $L/D < 0,9$ напруженість електричного поля над поверхнею нарощування буде досить значною. Схематично цей варіант проникнення електричного поля до підкладки 11 зображено на рисунку 2.2 б. Таким чином, на рисунку 2.2 схематично зображений розподіл перетинів еквіпотенціальних площин 14 при значенні параметра $L/D = 1,2$ (варіант а) і $L/D = 0,9$ (варіант б).

На рисунку 2.3 представлено зображення структури пористих шарів графіту, отриманих при значенні параметра $L/D = 1,2$, і $L/D = 0,9$. Заявлені межі змін параметру L/D підтверджуються експериментально. Так при $L/D > 1,2$ відбувається формування конденсатів графіту за відсутності пор. Разом з тим при $L/D < 0,9$ суттєво скорочується швидкість нарощування конденсатів і зменшується ефективність пороутворення. В той же час при використанні оптимальних розмірів порожнистого катоду, що відповідають нерівності $0,9 \leq L/D \leq 1,2$, більш прискорено формуються покриття з суттєво вищою поруватістю (див рис. 2.3 а, б).



а

б

Рисунок 2.3 – РЕМ-зображення структури конденсатів графіту за відсутності пор.

Результати досліджень залежності ефективної товщини конденсатів і відповідної швидкості їх нарощування від параметра L/D за умов їх отримання на протязі 15 хв. представлені в табл. 1.

Таблиця 2.1 – Залежність ефективної товщини конденсатів і відповідної швидкості їх нарощування від параметра L/D .

L/D	0,65	0,73	0,9	1,1	1,2	1,3	1,43
Товщина конденсата (мкм)	2,2	3,1	3,5	3,8	3,6	2,1	0,3
Швидкість нарощування конденсатів (нм/с)	2,44	3,44	3,89	4,22	4,0	2,33	0,33

Наведені в таблиці 2.1 результати дослідження підтверджують заявлені оптимальні геометричні характеристики порожнистого катоду, що відповідають нерівності $0,9 \leq L/D \leq 1,2$. Разом з тим формування пористих систем вуглецю пояснюється тим, що циліндрична форма катода з заявленим співвідношенням L/D визначає присутність над поверхнею нарощування пористих шарів графіту підвищеного значення напруженості електричного поля, що прискорює іони

плазми в пустотілому катоді. Під дією іонів з підвищеною енергією ростова поверхня розігрівається до підвищених температур. Розігрів поверхні нарощування пористих шарів графіту при використанні заявлених меж розмірів корпусу катода та підвищені енергії осаджуваних іонів вуглецю визначають наближення системи плазма-конденсат до термодинамічної рівноваги. За цих умов в пристрої реалізується просторово розподілена селективність закріплення адсорбованих атомів вуглецю виключно на тих локальних частинах поверхні нарощування шарів графіту, які відповідають за підвищені енергії хімічних зв'язків. Різноманітний характер нарощування конденсату на різних його локальних частинах і визначає формування пористості. Залежно від значення параметру L/D в заявлених межах можна змінювати значення напруженості електричного поля над поверхнею нарощування графітових шарів і завдяки цим змінам переходити від формування лабіринтних пористих структур (рисунок 2.3 а) до стовпчастих структур графіту (рисунок 2.3 б). В разі використання розмірів корпусу катода, що виходять за заявлені межі, відбувається зменшення швидкості нарощування пористих шарів графіту. Так, за межами заявлених розмірів, тобто при виконанні для параметрів катода нерівності $L/D > 1,2$ зменшується швидкість нарощування пористих шарів графіту за рахунок часткової конденсації атомів та іонів вуглецю не на підкладку, а на внутрішню нижню частину більш видовженого корпусу катода. Крім того, за умови $L/D > 1,2$, внаслідок зменшення напруженості електричного поля над поверхнею нарощування і, відповідно, енергії іонів, що бомбардують поверхню нарощування шарів графіту, також зменшується розігрів їх ростової поверхні, що визначає перехід до формування шарів вуглецю за відсутності пор. І, навпаки, за умови $L/D < 0,9$ підвищується напруженість електричного поля над поверхнею нарощування графітових шарів і, як наслідок, також підвищується енергія іонів, що діють на поверхню нарощування. Такі зміни технологічних умов визначають перехід до формування шарів графіту у вигляді стовпчастих систем, а повторне розпилення поверхні графітових шарів та більш висока їх температура суттєво зменшують швидкість нарощування. При цьому

формування шарів графіту у вигляді стовпчастих систем обумовлено підвищеним значенням напруженості електричного поля над поверхнею нарощуваних шарів вуглецю, що, в свою чергу, фокусує іони вуглецю на виступаючі частини графітового конденсату.

2.2 Закономірності структуроутворення пористих наночарів вуглецю

У першій серії експериментів потік осаджуваного вуглецю був отриманий при використанні парів ацетону в якості робочого газу. В силу рекордно низького значення тиску рівноважного пару для вуглецю, прояв процесів селективності досягався за допомогою його високотемпературної конденсації ($T_c \sim 1500 \dots 1600^\circ\text{C}$) на підкладку в графітовому катоді. При цьому осаджуваний потік вуглецю, в основному, формувався за допомогою розкладання під дією розряду парів ацетону, тиск яких у вакуумній камері становив ~ 3000 Па. Оскільки зі збільшенням потужності розряду зростає плазмовий потік, що входить в порожнистий катод, навіть при досить високих температурах конденсація вуглецю не припиняється. Варіюючи діаметр порожнистого катода при осадженні вуглецю, можна змінювати конфігурацію внутрішнього електричного поля і ступінь концентрації плазми, що впливає на характер формування конденсатів. У зв'язку з цим особливий інтерес представляють дослідження закономірностей структуроутворення шарів вуглецю залежно від діаметра вхідного отвору катода D , що і покладено в основу проведення першої частини експерименту.

В силу інтенсивного бомбардування ростової поверхні потоком іонів за відкритого вхідного отвору полого катода ($D=L$), утворення конденсату не відбувається. Очевидно, в цьому випадку електричне поле максимально проникає в об'єм катода і енергія взаємодіючих з підкладкою іонів буде досить високою. Це, в свою чергу, сприяє повному повторному розпиленню всього осаджуваного матеріалу.

При $D=0,9L$ на різних ділянках підкладки відбувається утворення різних за формою графітових ажурних структур (див. рис. 2.4 а, б). Мабуть, через досить велике D значна кількість вуглецю виходить з об'єму катода, а його частина, що залишилася, вибірково конденсується уздовж напрямків іонних струмів (підвищених значень напруженості електричного поля E_s). У зв'язку з цим форма ажурної будови конденсату (див. рис. 2.4 а), певною мірою, залежить від напрямку струмів розряду поблизу поверхні підкладки, а пересичення в основному визначається локальним зростанням осаджуваного потоку.

При $D=0,7L$ концентрація вуглецевої плазми в порожнистому катоді різко зростає. Це призводить до прискореного формування більш щільних графітоподібних шарів стовпчастого характеру з верхніми розгалуженими частинами (див. рис. 2.5 а). Така товщинна неоднорідність, можливо, обумовлена тим, що при формуванні чисто стовпчастої структури поступово відбувається збільшення напруженості електричного поля поблизу все більш виступаючих частин ростової поверхні, що визначає локальне посилення іонних струмів і перехід до встановленої раніше ажурної структури. При цьому надмірне локальне посилення напруженості електричного поля може привести до утворення опуклостей, оточених зонами забороненого зростання (див. рис. 2.4 б).

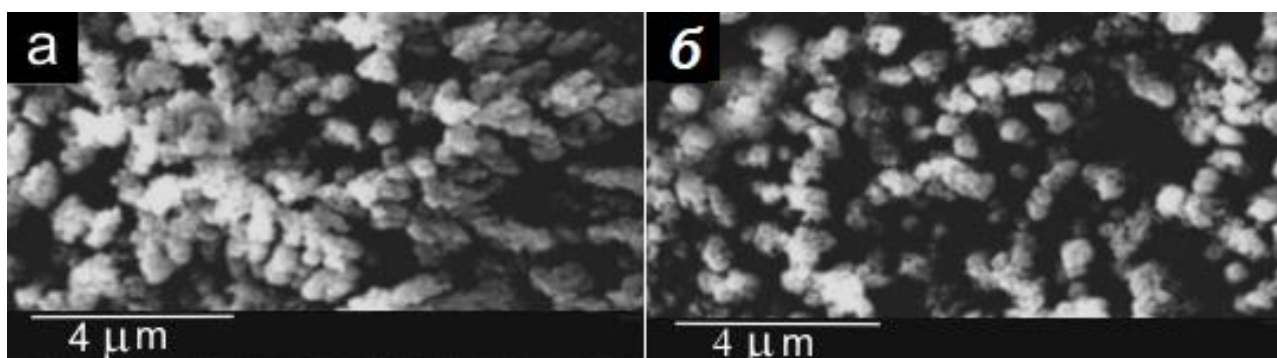


Рисунок 2.4 – Графітоподібна ажурна структура конденсатів у центральній частині підкладки (а) та на її краях (б).

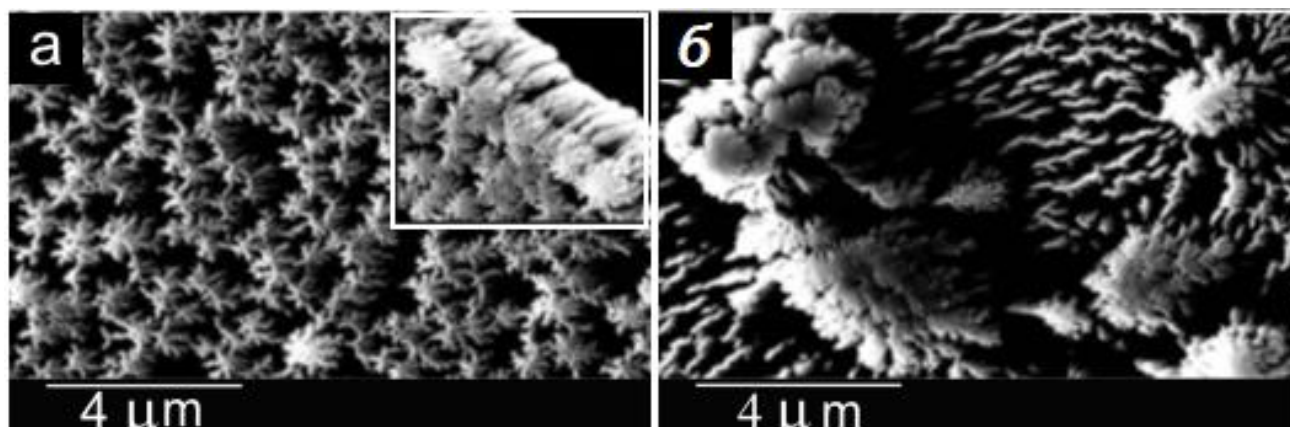


Рисунок 2.5 – Стовпчаста графітоподібна структура з ажурним верхнім шаром (а) і включеннями (б).

У міру подальшого зменшення D до $0,54L$ ажурна форма шарів поступається більш вираженою стовпчастою структурою, причому поступово відбувається перехід від стовпів, сконденсованих в ряди, до стовпів, віддалених один від одного на деякій відстані (див. рис. 2.6 а, б). Таку закономірність можна пояснити зменшенням плазмового потоку, спрямованого всередину порожнього катода. У зв'язку з цим просторово розподілена селективність утворення конденсату буде у більшій мірі визначатися розподілом E_s над ростовою поверхнею, причому реалізована кінетика виборчого зростання на мікрорівні змінюється в часі.

Так, на початковому етапі формування первинних зародків конденсату в силу їх малих розмірів флуктуації електричного поля над ростовою поверхнею мінімальні, що мінімізує вплив з боку E_s на морфологію конденсату. Однак, в міру зростання первинних зародків, поблизу їх верхніх частин E_s також зростає, що призводить до відповідного фокусування потоку осаджених іонів. Таким чином, в міру збільшення розмірів зародків, на них фокусується все більш сильний потік іонів. Очевидно, подібний процес пригнічує вторинне зародкоутворення на поверхні підкладки, що в кінцевому підсумку призводить до формування стовпчастої структури з малою поверхневою щільністю центрів зародження.

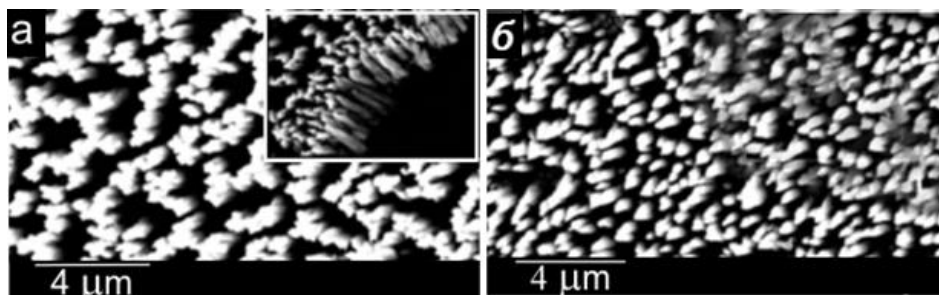


Рисунок 2.6 – Структура шарів графіту при $D=0,6L$ (а) та $D=0,54S$ (б).

Як показав рентгенофазовий аналіз, у разі осадження на танталові підкладки конденсати складаються з гексагонального текстурованого графіту, під яким знаходиться відносно товстий і, як потім було встановлено, досить твердий шар, що має ГЦК-решітку $TaC_{0.7}$.

У другій частині роботи при використанні пристрою, представленого на рисунку 2.1, розряд формувався в середовищі очищеного Ar , тиск якого становив 20 Па. Важливо відзначити, що розпилення вуглецю відбувалося, в основному, поблизу отвору катода, причому конденсація відбувалася на підкладки з титану. Необхідно також відзначити, що в обсязі катода при робочому струмі розряду 1-3 А генерується висококонцентрована плазма, яка рівномірно покриває всю внутрішню поверхню. Отже, структуроутворення конденсату буде визначатися процесами масопереносу в області взаємодії плазми з ростовою поверхнею, а умови конденсації всередині катода при іонному розпиленні графіту мають цілу низку особливостей. Так, в початковий момент роботи пристрою під дією бомбардування іонами і атомами внутрішня поверхня катода і підкладка з Ti будуть розігріватися до необхідної температури ($T_k = 1050-1140^{\circ}C$) і тим самим зазнавати розпилення і сублимації. Отримана таким чином парова фаза частково виходить з об'єму катода і частково, переходячи в плазмовий стан, знову осаджується, причому в останньому випадку "кільцевий" характер руху конкретного атома може повторюватися багато разів.

Так як площа поверхні оберненої до плазми титанової підкладки суттєво менше площі графітової поверхні, всередині катода вуглецева складова плазми

кількісно переважає над титановою. З цих причин на початковому етапі роботи пристрою поверхня Ті поступово насичується вуглецем, формуючи шар TiC . У міру зростання концентрації С на ростовій поверхні титанова складова плазми зменшується. Цей факт, в свою чергу, ще більше підсилює концентрацію С на ростовій поверхні, створюючи певний концентраційний профіль.

РЕМ-дослідження отриманих в цих умовах конденсатів показали, що на їх пористій поверхні зароджуються діелектричні включення (див. рис. 2.7 а), що складаються приблизно на 99.8 ат.% з С і на 0,2 ат.% з Ті.

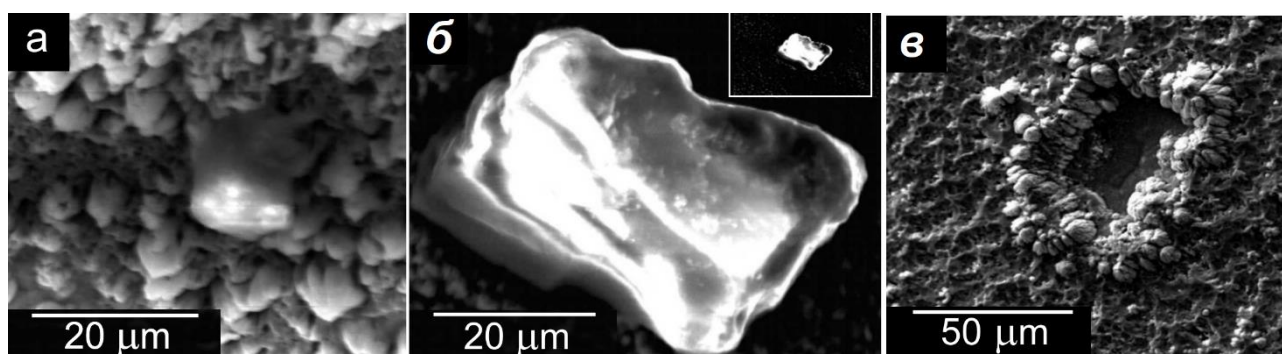


Рисунок 2.7 – Структуроутворення діелектричних включень: а – зародження діелектричних включень; б – зростання діелектричного включення до максимального розміру; в – місце відриву діелектричного включення.

Надалі відбувається селективний ріст діелектричних включень до розмірів приблизно 50 мкм (див. рис. 2.7 б). Оскільки при РЕМ-дослідженнях діелектричні включення акумулюють на собі негативний заряд електронів, утворюючи тим самим навколо себе темний фон (див. рис. 2.7 а). Маючи на увазі діелектричні властивості і хімічний склад включень, а також появу на рентгенограмах слабких відображень 111 алмазу, представляється досить обґрунтованим вважати приналежність цих включень до алмазної фази. Однак отримати більші діелектричні включення не вдалося, оскільки при досягненні деякого критичного розміру вони відривалися від місця закріплення (див. рис. 2.7 в).

Таким чином, використання парів ацетону в якості робочого газового середовища, а також різних геометричних характеристик полого катода

дозволяють отримати пористі конденсати графіту з різними морфологічними характеристиками. При цьому просторово розподілена селективність зародження і зростання стовпчастих структур графіту визначається флуктуаціями напруженості електричного поля над ростовою поверхнею. Конденсація вуглецево-титанових парів всередині порожнистого катоду, при використанні в якості робочого газу аргону, супроводжується різношвидкісним і просторово розподіленим зростанням графітової і алмазної фаз.

3. ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

3.1 Пристрій для формування пористих наночарів окислу цинку

Так як оксиди металів мають значні перспективи використання в якості електродів ефективних літій-іонних акумуляторів, технології отримання наносистем металів окислів металів у різних структурно-морфологічних формах привертають значний інтерес науковців. До найбільш перспективних для застосування у якості анодів ЛІВ відносяться, головним чином, оксиди олова або композитні оксиди на основі олова, оксиди 3d-перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu) і оксиди цинку [81-83]. Серед зазначених матеріалів оксид цинку має найбільше значення теоретичної ємності.

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. Детально принцип роботи розробленої нами накопичувальної іонно-плазмової системи (НПС) описано у роботах [84-86].

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 [84, 86].

На рис. 3.1 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 [84].

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 катода, 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 [84-86].

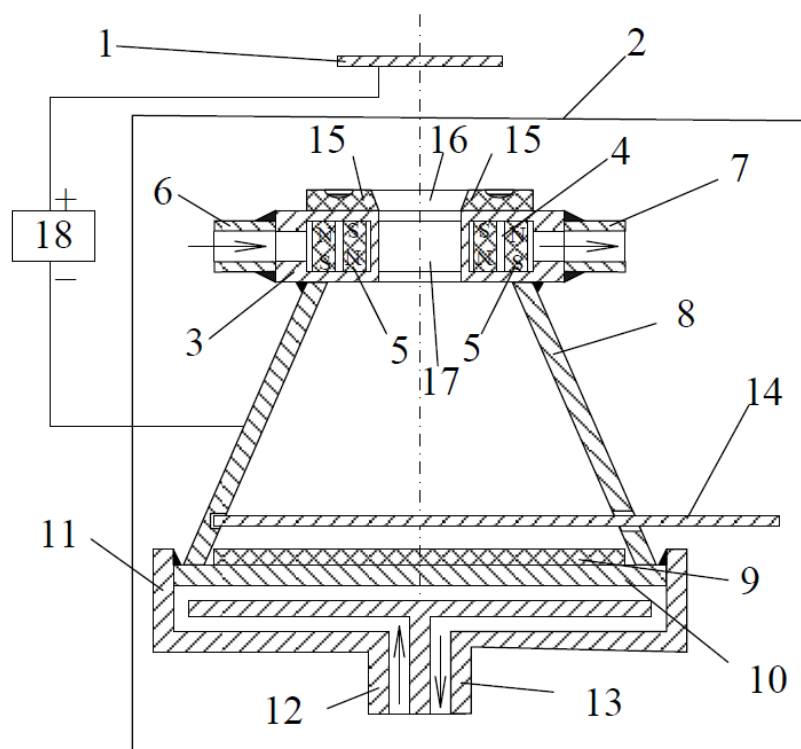


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення накопичувальної іонно-плазмової системи: 1 - анод; 2 - катодний вузол; 3 - корпус магнетрону; 4 - охолоджуюча система магнетрону; 5 – магнітна система; 6, 7, 12, 13 - трубки для подачі води; 8 - корпус порожнистого катоду; 9 - підкладка; 10 - охолоджуюча система підкладки; 11 - основа порожнистого катоду; 14 - заслінка; 15 - мішень; 16 - отвір в мішені; 17 - отвір в магнетроні; 18 - високостабільне джерело живлення.

На рис. 3.2 представлений етап зародження конденсатів цинку. Із представленої структури можна зробити висновок про відсутність росту суцільної плівки і формуванні пористості уже на етапі зародження

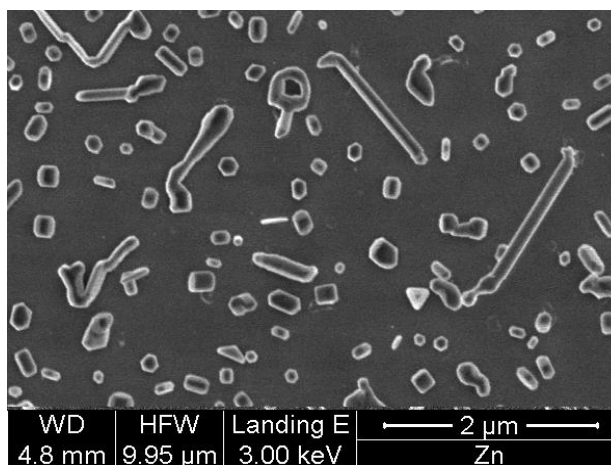


Рисунок 3.2 – Етап зародження конденсату цинку [86].

На протязі 45 хвилин формується пористий конденсат цинку, що має товщину ~ 5 мкм. Подальше окислення конденсатів відбувалося при температурі 350 °C на протязі трьох годин. При цьому встановлено, що швидкість зміни опору конденсатів значною мірою залежить від температури окислення (див рис. 3.3).

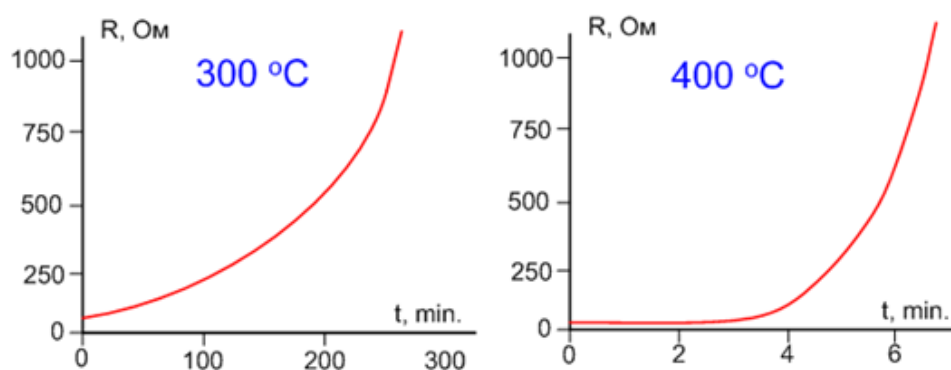


Рисунок 3.3 – Залежність зміни опору конденсатів при різних температурах окислення [86].

На рис. 3.4 а представлено РЕМ зображення структури наносистем цинку, що складається з нанониток. Товщина нанониток цинку варіювалася приблизно в межах від 50 до 140 нм, а товщина всього пористого шару становила 2 мкм. Прискорений початковий розігрів наносистем цинку в атмосфері повітря зі середньою швидкістю $\sim 16\div 21$ °C /с і подальше окислення отриманих наносистем цинку при температурі 350 °C протягом трьох годин призводить до

формування наносистем ZnO з незначними округлими наростами (див. рис. 3.4 б). При цьому морфологічні характеристики окислених зразків більшою мірою відповідала вихідній морфології неокисленого цинку (див. рис. 3.4 а, б). Можливо за менші зміни морфологічних характеристик відповідає підвищена швидкість окислення безпосередньо поверхні ниток, що запобігає розвиток дифузійних процесів. Разом з тим співставлення морфологічних характеристик до і після окислення говорить про те, що значна кількість найбільш тонких нанониток при швидкому початковому розігріві випаровується.

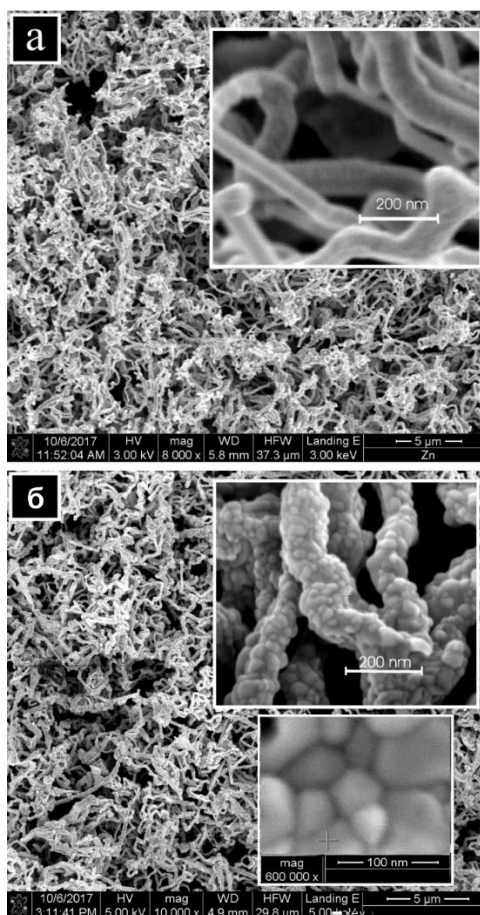


Рисунок 3.4 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а), наносистеми ZnO після окислення вихідних конденсатів цинку (б) [84-86].

При підвищенні тиску робочого газу від 4 до 8 Па, як показали РЕМ дослідження, відбувається перехід від ниткоподібних наносистем до систем, що складаються із об'ємних кристалів (рис. 3.5 а). Такий перехід обумовлений відповідним підвищенням пересичення парів Zn над поверхнею нарощування.

При окисненні наносистем цинку у вигляді об'ємних кристалів, як правило, спостерігається порушення кристалічного огранювання і округлення структурних фрагментів (рис. 3.5 б).

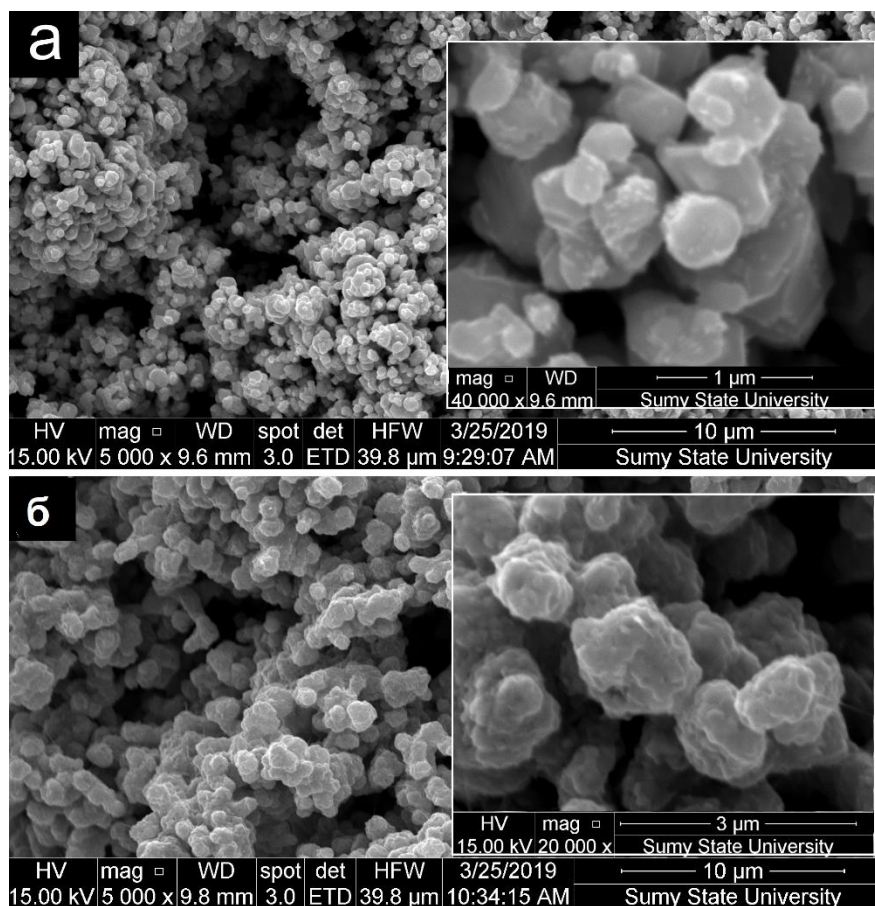


Рисунок 3.5 – Результати РЕМ-досліджень морфології наносистеми у вигляді об'ємних кристалів цинку (а), оксиду цинку (б) [85].

Вивчення мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ в режимі світлого (рис. 3.6 а) і темного (рис. 3.6 б) поля підтверджує їх полікристалічну будову. При цьому мікроструктура ниток при великих збільшеннях має добре виражений поверхневий шар (рис. 3.6 в). Очевидно, в початковий момент окислення на поверхні формується полікристалічний шар за допомогою дифузії атомів цинку до поверхні. При цьому серцевина нитки окиснюється за рахунок дифузії кисню в її внутрішню частину. Слід підкреслити, що мінімальний діаметр окремих нанониток або їх окремих локальних ділянок становить величину $\sim 80 \div 100$ нм, що порівняно з двома товщинами дебаєвського

екранування. 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.

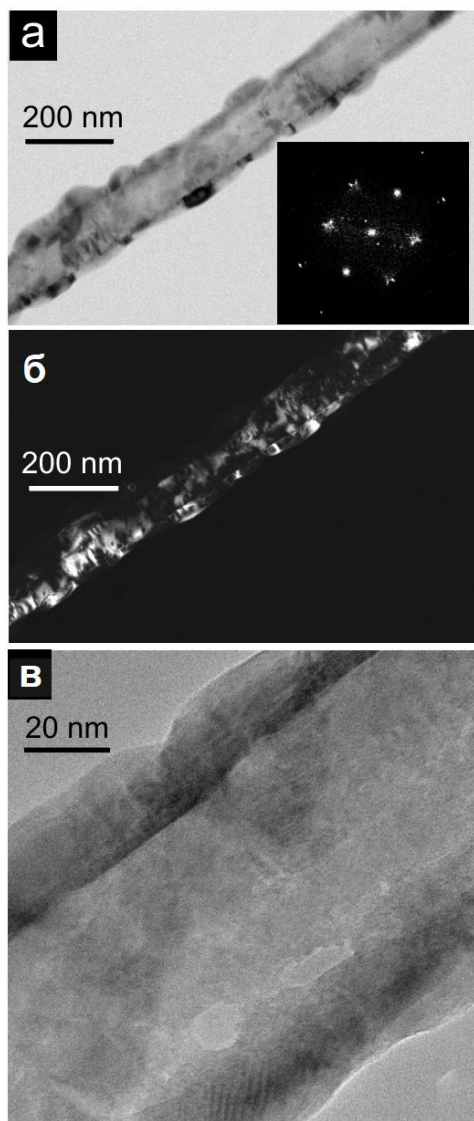


Рисунок 3.6 – Результати вивчення мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ (а, б – відповідно світлопільне і темнопільне зображення нитки; с – зображення нитки при великих збільшеннях) [85]

На основі рентгенофазових та EDX досліджень встановлена відповідність елементного та фазового складів Zn до окислення і сполучі ZnO після окислення (рис. 3.7).

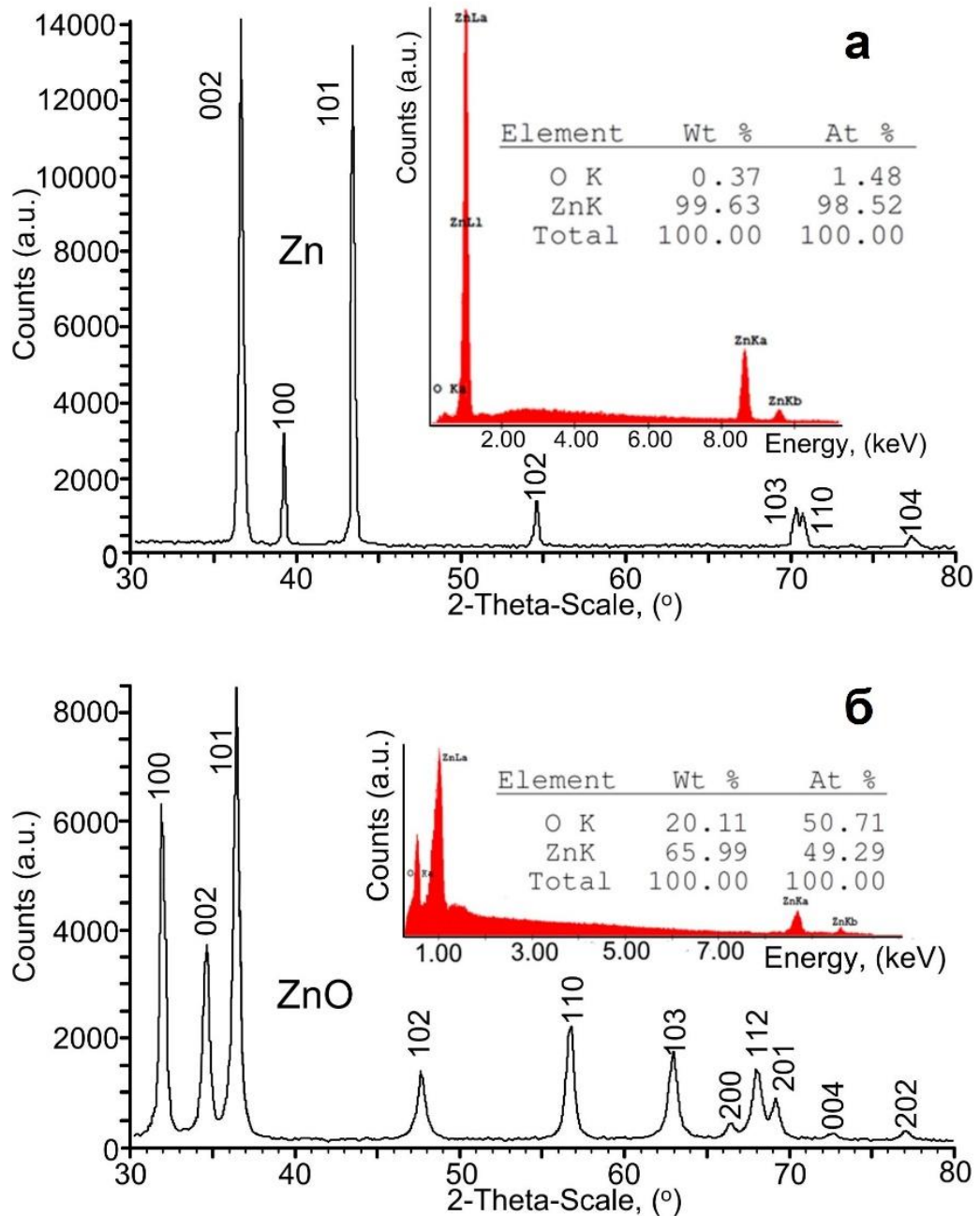


Рисунок 3.7 – Результати досліджень елементного і фазового складів до (а) і після (б) окислення конденсатів цинку [84].

На рисунку 3.8 представлено ПЕМ-зображення мікроструктури ZnO, яка складається з зрощених кристалів, тобто відповідає морфології, представленій на рис. 3.5. Як і у випадку ниток, після окиснення монокристалічні фрагменти наносистем перетворюються в полікристали. Розрахунок міжплощинних відстаней на підставі електронограми, представленої на рис. 3.8, вказує на їх відповідність міжплощинним відстаням ГЦУ решітки ZnO.

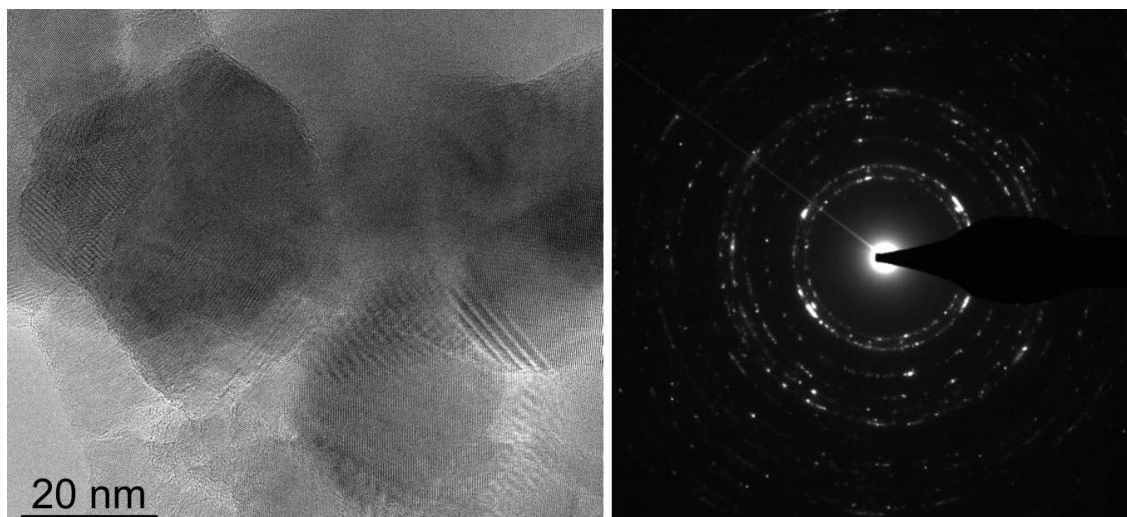


Рисунок 3.8 – ПЕМ зображення фрагментів наносистем ZnO і відповідна електронограма [85].

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

Аналіз літературних даних показав, що ефективним способом підвищення ефективності роботи акумуляторів є виготовлення ZnO/NiO-електродів з пористими структурами. Так різні наноструктури ZnO/NiO [87, 88] були підготовлені різними методами, що дозволило отримати підвищені електрохімічні характеристики. В цьому випадку процес зарядки, зумовлений значною пористістю, забезпечує більше активні електрохімічні поверхні [89]. В роботі [90] використовується ZnO як пороутворювач для отримання нанопористих плівок NiO. Таким чином пористі наносистеми NiO є перспективними будівельними блоками для анода високої ємності літій-іонних акумуляторів. У роботі [91] пористі шари ZnO вирощуються безпосередньо на підкладках з мідної фольги методом хімічного осадження у ванні. В цьому випадку пориста наноструктура ZnO демонструє кращу циклічність. У роботі [92] розглянута технологія формування композитів ZnO/Ni/C у вигляді мікросфер, які мають високі показники циклічності, ніж мікросфери ZnO.

Особливий інтерес представляють фрактально-перколяційні наносистеми які складаються з 1-D елементів, що мають будову, що зовні нагадує біологічну нейронну мережу [93]. У подібних тривимірних сіткових утвореннях відношення поверхні нанониток до їх об'єму приймає велике значення, що створює передумови для підвищення характеристик літій-іонних акумуляторів [84, 85].

Тому остання частина даної роботи присвячена розробці методики отримання композитів на основі наносистем ZnO/NiO, а також у вивченні їх структурно-морфологічних характеристик і деяких особливостей зарядопереносу. В якості підкладок для формування наносистем на основі ZnO/NiO було використано лабораторне скло. Попередньо на підкладки наносилися провідні шари хрому, які були стійкі до окислювальних процесів, а також володіли достатньою твердістю і мали високу адгезію. Для вивчення ВАХ використовувалися контактні ділянки у вигляді ІТО шарів [85].

Наносистем ZnO/NiO були сформовані наступним чином. Спочатку використовуючи розроблену авторами технологію [84-86, 94] були отримані пористі наносистеми цинку. При цьому в порівнянні з відомими технологіями [95-98] розроблена авторами методика дозволяла проводити самоорганізацію наднизьких пересичень [99] і, як наслідок, отримувати відтворювану архітектуру наносистем [100-103]. Слід також зазначити, що в отриманні відтворюваних за архітектурою наносистем цинку важливе значення відіграло глибоке очищення робочого газу (Ar) за методикою [104].

На заключному етапі на окислену наносистему цинку методом реактивного магнетронного розпилення в газовій суміші Ar 70 %+ O₂ 30% наносилася плівка NiO. При цьому за допомогою ПЕМ-досліджень попередньо було встановлено, що плівки NiO мали полікристалічну структуру, а фазовий склад відповідав тригональній решітці просторової групи $R\bar{3}m$ [105] (див. рис 3.9).

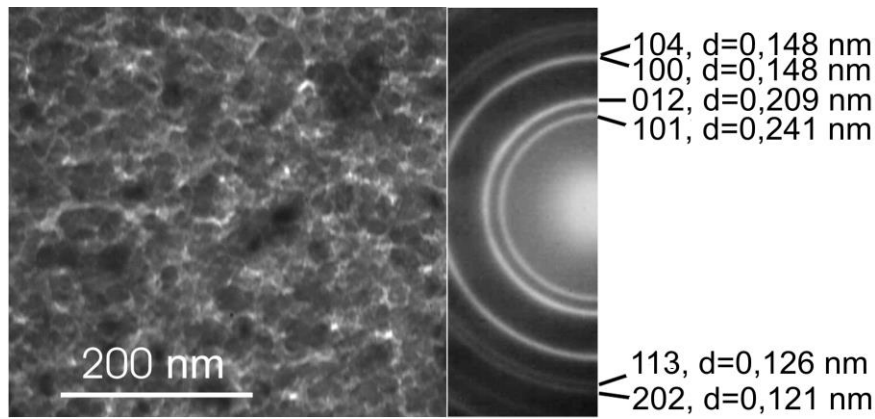


Рисунок 3.9 – Результати ПЕМ–досліджень плівок NiO [85].

При рентгенофазових дослідженнях наносистем ZnO/NiO встановлена присутність дифракційних максимумів тільки ГЦУ-решітки ZnO (рис. 3.10), що свідчить про малу товщину плівок NiO. Разом з тим EDX–аналіз вказує на близький до стехіометричного елементний склад наносистем ZnO/NiO.

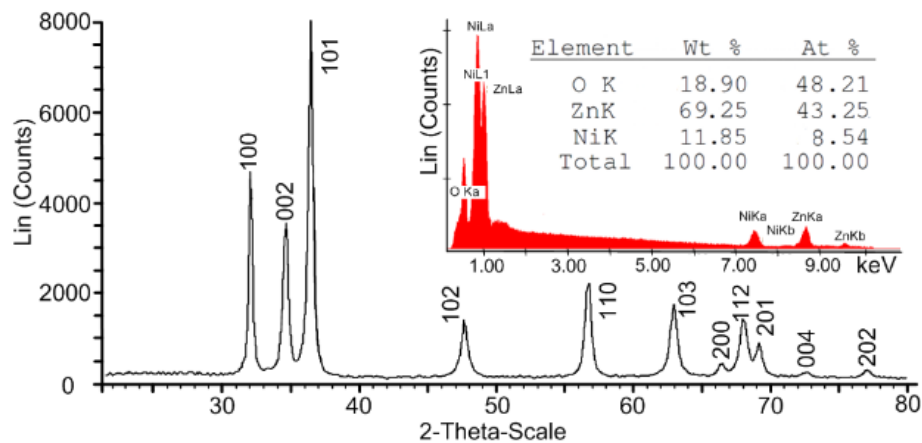


Рисунок 3.10 – Результати дослідження елементного та фазового складів наносистем ZnO/NiO [85].

Для вивчення ВАХ отриманих наносистем в цифровому варіанті ми використовували програмне забезпечення LabVIEW 2012. Після зміни умов, в яких знаходиться p (ZnO)-p(NiO) – перехід (температури, тиску навколишньої повітряної атмосфери, наявності або відсутності відновлювальних газів), здійснювався вимір декількох безперервних циклів ВАХ, причому ці вимірювання проводилися при однакових швидкостях зміни напруги і закінчувалися за умови збігу ВАХ останнього циклу з попереднім. ВАХ

останнього циклу і характеризувала зарядоперенос наносистеми після всіх змін, які відбуваються при впливі навколишнього середовища. У всіх експериментах швидкість зміни напруги при вивченні ВАХ становила величину 54 мВ/с, а температури наносистем 350 °С. Спочатку ми вивчили ВАХ p(NiO)-n(ZnO)-переходу на повітрі при атмосферному тиску, а також при наявності в атмосфері повітря 190 ppm метану або 200 ppm метанолу (рис. 3.11).

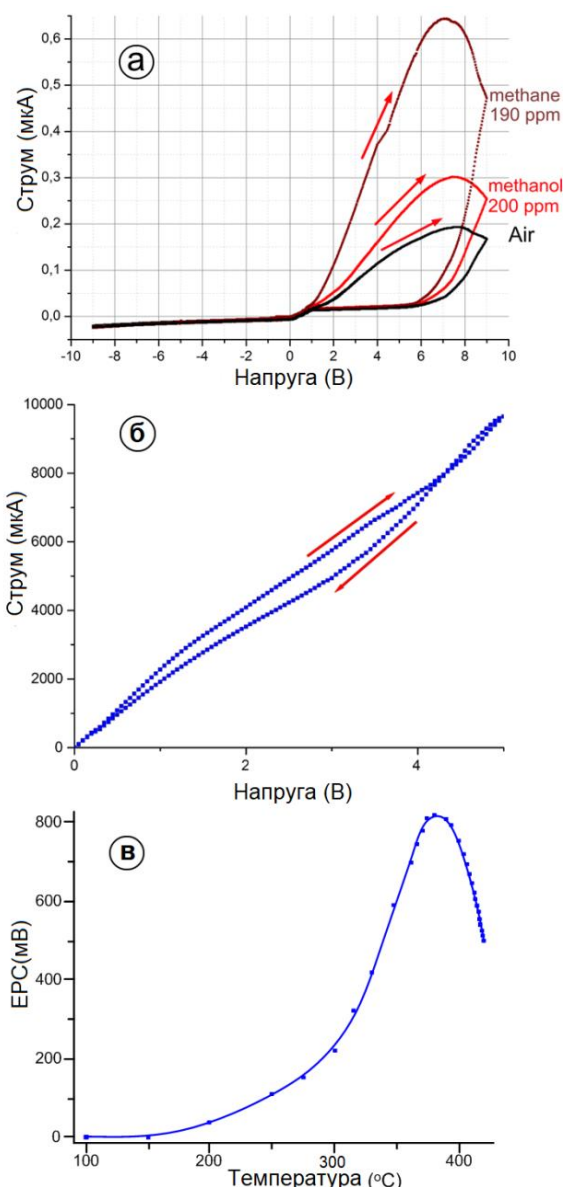


Рисунок 3.11 – ВАХ p(NiO)-n(ZnO) – переходу в чистому повітрі, а також при вмісті в повітрі метанолу і метану (а), ВАХ наносистеми ZnO/NiO при тиску повітря 3.4 Па (б); залежність ЕРС від температури (в) [84, 85].

При цьому p(NiO) - гілка формувалася в плівковому вигляді, а n(ZnO) - гілка - у вигляді наносистеми зі структурою, представленою на рис. 3.4 б. З

наведених ВАХ (див. рис. 3.11), особливості струму прямого зміщення визначаються значним гістерезисом. 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-n-переходи, що мають суттєво різні струми прямого і зворотного зміщення. Розглянемо модельні уявлення про зарядоперенос в перколяційних наносистемах ZnO/NiO (рис. 3.12).

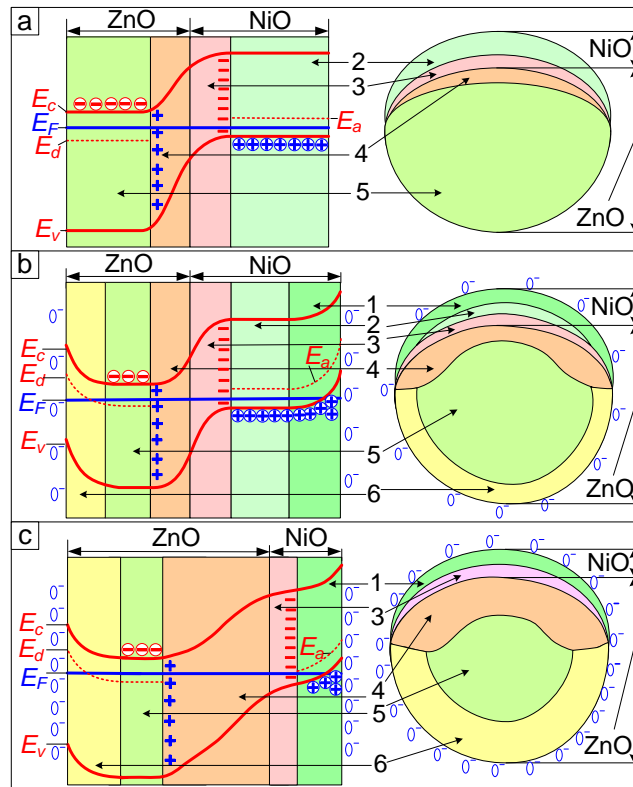


Рисунок 3.12 – Модельні уявлення про зонну структуру (ліва частина рис.) поперечного перерізу нанонитки ZnO/NiO і відповідні їм перерізи нанонитки з елементами різної провідності (права частина рис.) При відсутності адсорбованого кисню (а), а також при наявності малої (б) і великої (в) кількості адсорбованого кисню (1 – збагачений дірками поверхневий шар NiO при адсорбції на поверхні кисню; 2– провідна частина шару NiO; 3– включений в р-n-перехід збіднений основними носіями (дірками) шар NiO; 4– включений в р-n-перехід збіднений основними носіями (електронами) шар ZnO; 5 – провідна частина нитки ZnO; 6 – збіднений електронами поверхневий шар ZnO чи утворений при адсорбції кисню шар дебаєвського екранування).

На рис. 3.12 схематично представлені зонні структури наносистеми ZnO/NiO і відповідні їм структури поперечного перерізу нанонитки з елементами різної провідності при відсутності (а) і наявності в різних кількостях адсорбованого кисню (б, в). При цьому на схематичному зображенні представлені наступні позначення: E_c – енергія нижнього краю зони провідності, E_F – енергія Фермі, E_d і E_a – відповідно енергії донорних і акцепторних центрів, E_v – енергія верхнього краю валентної зони.

Оскільки енергія Фермі у всіх частинах схематичного зображення не змінює своє положення, представлений варіант зонної структури відноситься до рівноважного випадку. На підставі поданої зонної структури, в першому наближенні будемо вважати, що області 3, 4 і 6 збіднені основними носіями струму і мають близькі до діелектричних властивості. Поряд з цим, області 1, 2 і 5 визначають напівпровідникову провідність наносистеми, а наявність тонкого поверхневого шару NiO може істотно знижувати переріз провідної частини нитки 5 ZnO [100-102]. Так при адсорбції на поверхні нитки малої кількості кисню (див. рис. 3.12 б) поверхневий шар NiO збагачується основними носіями і відповідно підвищує свою провідність. Однак у випадку досить тонких шарів NiO таке збагачення носіями призводить до зменшення товщини шару 3 і до істотного збільшення шару 3.

Так, виходячи з класичних уявлень про р-п-перехід, сумарна товщина шару 3 і 4 визначається співвідношенням:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_o U_c (n_n + p_p)}{n_n p_p} \right)^{0.5} \quad (3.1)$$

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

U_c – контактна різниця потенціалів.

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 або потоку електронів з ZnO в NiO. У цьому випадку примикаючий до поверхні шар 4 оксиду цинку збіднюється основними носіями на велику глибину. Так при виконанні нерівності $p_p \gg n_n$ співвідношення (3.2) набуває вигляду

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_o U_c}{n_n} \right)^{0.5} \quad (3.2)$$

Іншими словами товщина шару 4 істотно перевищує товщину шару 3. Таким чином, наявність досить тонкого шару NiO на поверхні нитки ZnO призводить до зменшення її струмопровідного перерізу 5, що, спільно з підвищеними каталітичними властивостями NiO по відношенню до відновлюючих газів [100-102], робить сенсори більш ефективними.

Для пояснення характеру зарядопереносу, особливий інтерес представляють модельні уявлення про структуру поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами, що мають напівпровідникову провідність, і елементами без основних носіїв струму (див. рис. 3.13). Для зручності розгляду цього питання номера позначень елементів поздовжнього перерізу (див. рис. 3.13) відповідають номерам позначення елементів рис. 3.12. З модельних уявлень поздовжнього перерізу необхідно зробити висновок про те, що утворення перемичок елементами 3, 4 і 6, в яких відсутні основні носії струму, формує розгалужену систему конденсаторів. При підвищенні поверхневої концентрації кисню кількість утворених при цьому конденсаторів підвищується (див. рис. 3.13 б, в), 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 також формуються ємності зарядів р-п-переходів (див. рис. 3.13).

При вивченні ВАХ наносистем ZnO/NiO ми практично завжди спостерігали гістерезис (див. рис. 3.11), присутність якого можна пояснити процесами зарядки, а потім розрядження конденсаторних систем в точці переходу від зростання до зниження напруги. Це пов'язано з тим, що при зміні зростання

напруги на його зниження, струми розрядження 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.

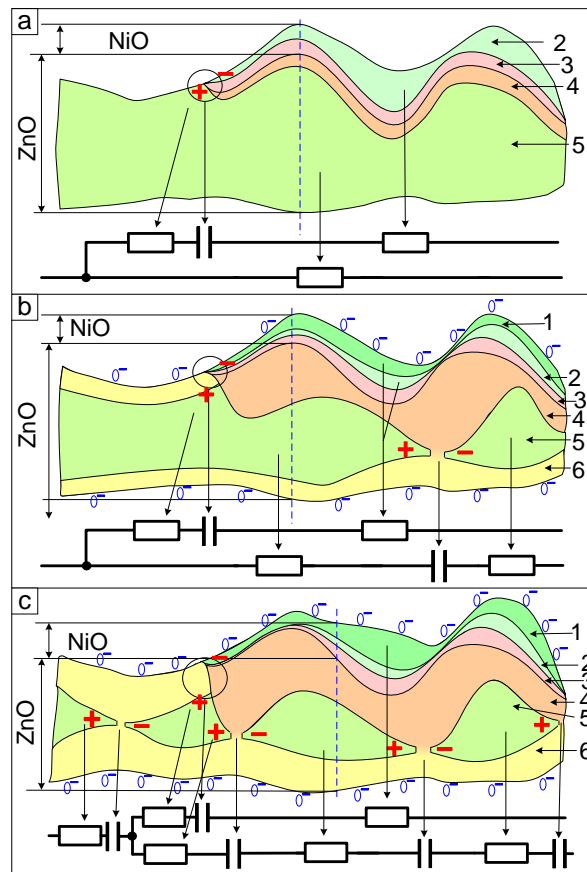


Рисунок 3.13 – Модельні уявлення про структуру поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами різної провідності, а також еквівалентні їм електричні схеми за відсутності адсорбованого кисню (а), а також при наявності малої (б) і великої (в) кількості адсорбованого кисню (1 – збагачений дірками поверхневий шар NiO при адсорбції на поверхні кисню; 2 – провідна частина шару NiO; 3 – включений в р-п-перехід збіднений основними носіями (дірками) шар NiO; 4 – включений в р-п-перехід збіднений основними носіями (електронами) шар ZnO; 5 – провідна частина нитки ZnO; 6 – збіднений електронами поверхневий шар ZnO або утворений при адсорбції кисню шар дебаєвського екранування).

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 у вакуумі 10^{-3} Па при температурі 350 °С. У подібних умовах мінімізації адсорбованого кисню, прояв гістерезису відбувається в значно меншій мірі, ніж на повітрі (рис. 3.13), що також підтверджує наявність RC-ланцюгів.

На рис. 3.13 с 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, для локалізації заряджених конденсаторів за допомогою перекриття напівпровідникових каналів протікання ми виконали наступні операції. Спочатку ми розігріли наносистеми ZnO/NiO в вакуумі 10^{-3} Па до температури 370 °С і потім витримали при цій температурі протягом 1 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. 3.13 а. Потім до наносистем підвели постійну напругу 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 відповідне утворення системи локалізованих заряджених конденсаторів (див. рис. 3.13 в). Після зарядки конденсаторів наносистема перебувала на повітрі при кімнатній температурі протягом декількох днів. Потім ми помістили наносистем в вакуумну камеру при тиску 10^{-3} Па і поступово її нагрівали до температури 440 °С. Одночасно з нагріванням проводилось вимірювання різниці потенціалів на підвідних до наносистеми контактах. Нами встановлено, що в міру нагрівання наносистем

звільняється ЕРС заряджених конденсаторів. Залежно від температури розігріву наносистем значення цієї ЕРС представлено на рис. 3.11 в. Таким чином, проведений експеримент із зарядки і розрядки конденсаторів підтверджує наявність RC-ланцюгів, модельні уявлення які представлені на рис. 3.13.

В завершення використовуючи саморобну трьох-електродну електрохімічну комірку представлену на рисунку 3.14 були проведені дослідження циклів зарядки та розрядки літій-іонних акумуляторів за умови використання в якості аноду наносистем ZnO/NiO у вигляді нанониток (рис. 3.15), у якості катоду та електроду відліку використовувалися пластинки літію.

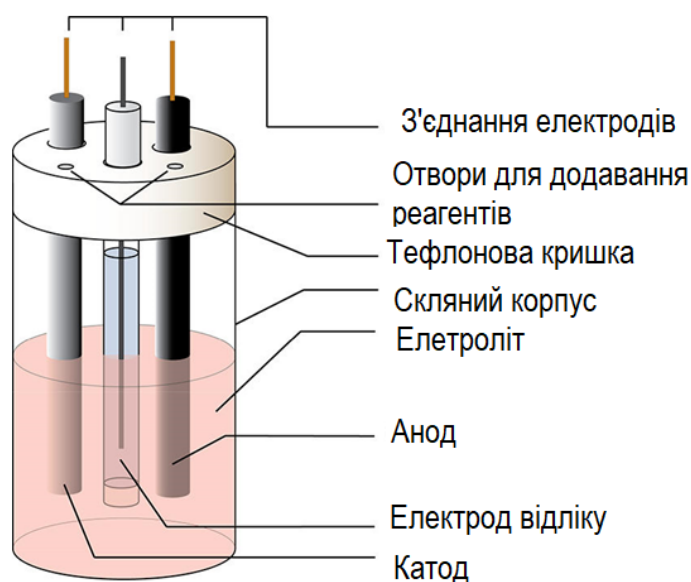
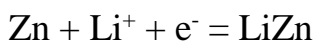
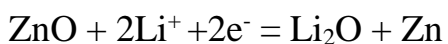


Рисунок 3.14 – Електрохімічна комірка з трьома електродами.

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.

Електрохімічні реакції на поверхні аноду



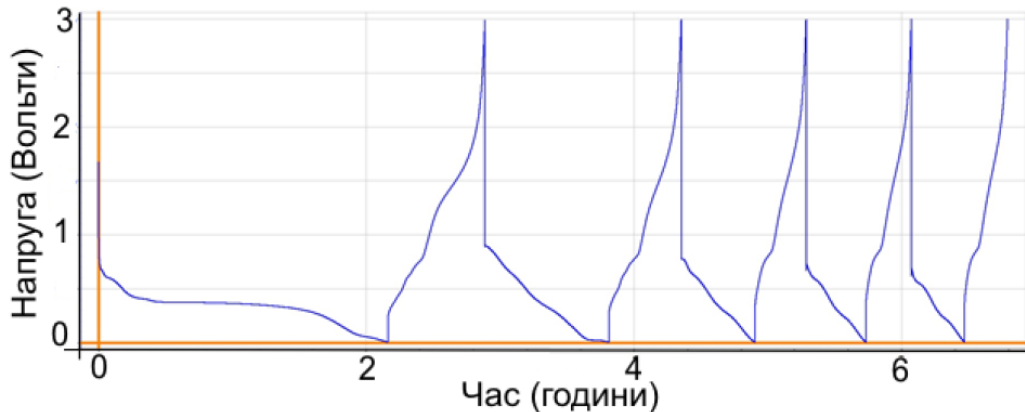
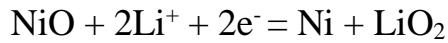


Рисунок 3.15 – Криві зарядки-розрядки аноду на основі ZnO/NiO.

Таким чином в останній частині роботи запропонований метод отримання наносистем ZnO/NiO, який включає в себе формування тривимірних структур у вигляді з'єднаних кристалів або нанониток Zn, подальше окиснення і утворення наносистем ZnO і, на заключному етапі, нанесення на наносистеми ZnO тонкої плівки NiO. Присутність на ВАХ значного гістерезису пояснюється формуванням в наносистемах RC-ланцюгів. У свою чергу утворення мікроконденсаторів визначається адсорбцією кисню і сумірністю радіусів гранично тонких нанониток з товщиною дебаєвського екранування. 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.

ВИСНОВКИ

1. Створений новий розпилювач на базі пустотілого катоду та магнетрону на постійному струмі, що дозволяє реалізувати конденсацію за умови близькості до термодинамічної рівноваги та забезпечує формування пористих наносистем вуглецю, оксиду цинку, окислу нікелю з широким спектром структурно-морфологічних характеристик.

2. У роботі показано, що використання парів ацетону в якості робочого газового середовища, а також різних геометричних характеристик полого катода дозволяють отримати пористі конденсати графіту з різними морфологічними характеристиками. При цьому просторово розподілена селективність зародження і зростання стовпчастих структур графіту визначається флуктуаціями напруженості електричного поля над ростовою поверхнею.

3. У роботі запропонована методика отримання наносистем ZnO, що складається з двох етапів. На першому з них за допомогою конденсації цинкового пару за умов стаціонарного низького пересичення останнього формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж або вигляді об'ємних кристалів. На другому етапі проводилося окислення отриманих наносистем цинку в атмосфері повітря.

4. Проведені дослідження, фазового, елементного складів, а також морфології поверхні конденсатів ZnO, NiO та C. Встановлений взаємозв'язок між морфологічними характеристиками отриманих пористих шарів ZnO та C та технологічними параметрами їх формування.

5. Розроблений пристрій для вимірювання циклічних вольт-амперних характеристик отриманих електродів. Використовуючи програму LabView 2012 створене програмне забезпечення, що дозволяє визначити характеристики акумуляторів на основі отриманих електродів, та виводити дані у цифровому вигляді на комп'ютер.

СПИСОК ПРАЦЬ

1. V.I. Perekrestov, V.M. Latyshev, A.S. Kornyushchenko, Y.O. Kosminska. Formation, charge transfer, structural and morphological characteristics of ZnO Fractal-percolation nanosystems. // Journal of Electronic Materials. – 2019 - Volume 48, Issue 5, P. 2788–2793.

2. A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko. Selective processes during formation of porous carbon nanosystems. // Proceedings of 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties 2019, Part 1, P. 01SSAN20-1-4.

3. A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko. Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems. // Proceedings of 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties 2019, Part 2, P. 02NEE18-1-4.

4. Подана заявка на патент на корисну модель «озпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі.» МПК C23C14/35 Галузь використання: електроди літій–іонних акумуляторів, сенсорна електроніка.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Whittingham, M.S. Electrical energy storage and intercalation chemistry / M.S. Whittingham // *Science*. – 1976. – V. 192. – p. 1126-1127.
2. Yoshio, M. Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies / M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa // Springer, 2009. – 452 p.
3. Abu-Lebdeh, Y. Nanotechnology for Lithium-ion Batteries / Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson // Springer, New York, 2013. – 282 p.
4. Xin, S. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries / Xin S., Guo Y. G., Wan L.J. // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45. – p. 1759-1769.
5. Nanostructured carbon for energy storage and conversion / S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J. G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao // *Nano Energy*. – 2012. – V. 1. – p. 195-220.
6. Su, D.S. The use of natural materials in nanocarbon synthesis / D.S. Su // *ChemSusChem*. – 2009. – V. 2. – p. 1009-1020.
7. Su, D.S. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications / D.S. Su, R. Schlogl // *ChemSusChem*. – 2010. – V.3. – p. 136-168.
8. Sutter, P.W. Epitaxial graphene on ruthenium / P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter // *Nat. Mater.* – 2008. – V.7. – p. 406-411.
9. Largescale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, // *Nature*. – 2009. – V. 457. – p. 706-710.
10. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets / A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, V. Phillips, M. Frenklach // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – p. 2012-1016.
11. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – p. 1558-1565.

12. Subrahmanyam, K.S. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method / K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. R. N. Rao // *J. Phys. Chem. C* . – 2009. – V.113. – p. 4257-4259.

13. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis / D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W. X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue [et al.] // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – p.1188-1193.

14. Freestanding graphene by thermal splitting of silicon carbide granules / D. Deng, X. Pan, H. Zhang, Q. Fu, D. Tan, X. Bao // *Adv. Mater.* – 2010. – V.22. – p. 2168-2171.

15. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons / J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel // *Nature*. – 2010. – V.466. – p. 470-473.

16. Precursor-controlled formation of novel carbon/metal and carbon/metal oxide nanocomposites / L. Zhi, Y.S. Hu, B. E. Hamaoui, X. Wang, I. Lieberwirth, U. Kolb, J. Maier, K. Müllen, // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – p. 1727-1731.

17. Zhi, L. A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials / L. Zhi, K. Müllen // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18, p. 1472-1484.

18. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage / J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, X.W. Lou // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – p. 5166-5180.

19. Layered Double Hydroxide Nano- and Microstructures Grown Directly on Metal Substrates and Their Calcined Products for Application as Li-Ion Battery Electrodes / J. P. Liu, Y. Y. Li, X. T. Huang, G. Y. Li // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V.18. – p.1448.

20. Dimov, N. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations / N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V.48. – p.1579-1587.

21. Vertically Aligned 1D ZnO Nanostructures on Bulk Alloy Substrates: Direct Solution Synthesis, Photoluminescence, and Field Emission / J. P. Liu, X. T. Huang, Y. Y. Li, X. X. Ji, Z. K. Li, X. He, F. L. Sun // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – p. 4990-4997.

23. Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries / H.B. Wang, Q.M. Pan, Y.X. Chen, J.W. Zhao, G.P. Yin // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V.54. – p. 2851-2855.

24. Electrode Materials For Lithium-Ion Batteries / A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S. Malode, N. Shetti, S. Shukla, M. Nadagouda, T. Aminabhavi // *Materials Science For Energy Technologies.* – 2018. – p.182-187.

25. Zhang, D. Two-dimensional nanosheets as building blocks to construct three-dimensional structures for lithium storage / D. Zhang, S. Wang, Y. Ma, S. Yang // *J. Energy Chem.* – 2017. – V. 27. – p. 128-145.

26. Kumar, A. Advance engineered materials in fabrication of biosensing electrodes of enzymatic biofuel cells / A. Kumar, S. Sharma, L.M. Pandey, P. Chandra // *Mater. Sci. Energy Technol.* – 2018. – V.6. – p.689-703.

27. Application of a Cu–Co alloy dendrite on glucose and hydrogen peroxide sensors / H.-B. Noh, K.-S. Lee, P. Chandra, M.-S. Won, Y.-B. Shim // *Electrochim. Acta.* – 2012. V. 61. – p. 36-43.

28. Chandra, P. Detection of daunomycin using phosphatidylserine and aptamer co-immobilized on Au nanoparticles deposited conducting polymer / P. Chandra, H.-B. Noh, M.-S. Won, Y.-B. Shim // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – V.26. – p. 4442-4449.

29. Shim, Y.B. Gold nanoparticles and nanocomposites in clinical diagnostics using electrochemical methods / Y.B. Shim // *J. Nanopart.* 2013. – V.2013. – 12 p.

30. Nitta, N. Li-ion battery materials: present and future / N. Nitta, F. Wu, J. Lee, G. Yushin,. // *Materials Today.* – 2015. – V.18(5). – p. 252-264.

31. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon/ K. Persson, V. Sethuraman, L. Hardwick, Y. Hinuma, Y. Meng, A. van der Ven [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2010. – V.1 (8). – p. 1176-1180.

32. Kaskhedikar, N. Lithium Storage in Carbon Nanostructures / N. Kaskhedikar, J. Maier // *Advanced Materials*. – 2009. – V.21, p.2664-2680.

33. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries / S. Goriparti, V. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 257. – p. 421-443.

34. Mizushima, K. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density / K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, P. // *Materials Research Bulletin*. – 1980. – V. 15(6). – p. 783-789.

35. Du Pasquier, A. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications / A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V.115(1). – p.171-178.

36. Rougier, A. Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{[sub 1-z]}\text{Ni}_{[sub 1+z]}\text{O}_{[sub 2]}$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies / A. Rougier // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1996. – V.143(4). – p.1168.

37. Arai, H. Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism/ H. Arai // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 109(3-4). – p.295-302.

38. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries / L. Fu, H. Liu, C. Li, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Wu // *Solid State Sciences*. – 2006. – V.8(2). – p.113-128.

39. Li, H. Updating the Structure and Electrochemistry of Li_xNiO_2 for $0 \leq x \leq 1$ / H. Li, N. Zhang, J. Li, J. Dahn // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V.165(13). –p.A2985-A2993.

40. Kalyani, P. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review / P. Kalyani, N. Kalaiselvi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2005. – V. 6(6). – p.689-703.

41. S.L. Dalton, et al. Lithium metal oxide materials and methods of synthesis and use. – Google Patents. – 2008.

42. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries / C. Chen, J. Liu, M. Stoll, G. Henriksen, D. Vissers, K. Amine // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 128(2). – p.278-285.
43. Rossen, E. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ / E. Rossen, C. Jones, J. Dahn // *Solid State Ionics*. – 1992. – V.57(3-4). – p.311-318.
44. Elham, K.-H. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review/ K.-H. Elham, K. Ata, H. Mahmoud, A. Abolghasem // *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*. – 2018. – V. 51(1). – p.1-12.
45. Cabana, J. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions / J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – p.170-92.
46. Dong, X. Controllable synthesis of RGO/ Fe_xO_y nanocomposites as high-performance anode materials for lithium ion batteries / X. Dong, L. Li, C. Zhao, H. Liu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – p.9844-9850.
47. Zhou, W. A general strategy toward graphene-metal oxide core-shell nanostructures for high-performance lithium storage, storage / W. Zhou, J. Zhu, C. Cheng, J. Liu, H. Yang [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V.4. – p. 4954–4961.
48. Liu, X. Template-directed metal oxides for electrochemical energy storage / X. Liu, K. Wang, J. Chen // *Energy Storage Materials*. – 2016. – V.3. – p.1-17.
49. Vu, A. Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries - How to Prepare Them and What Makes Them Special / A. Vu, Y. Qian, A. Stein // *Advanced Energy Materials*. – 2012. – V. 2(9). – p.1056-1085.
50. Transition-Metal-Doped Zinc Oxide Nanoparticles as a New Lithium-Ion Anode Material / D. Bresser, F. Mueller, M. Fiedler, S. Krueger, R. Kloepsch, D. Baither, M. Winter, E. Paillard, S. Passerini // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V. 25(24). – p. 4977-4985.

51. Amorphous carbon-coated ZnO porous nanosheets: Facile fabrication and application in lithium- and sodium-ion batteries./ Y. Teng, M. Mo, Y. Li, J. Xue // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V.744. – p.712-720.

52. ZnO decorated TiO₂ nanosheet composites for lithium ion battery / L. Gao, S. Li, D. Huang, Y. Shen, M. Wang // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V.182. – p.529-536.

53. Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries/ H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao, G. Yin, // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54(10). – p.2851-2855.

54. Sealing ZnO nanorods for deeply rechargeable high-energy aqueous battery anodes / Y. Zhang, Y. Wu, H. Ding, Y. Yan [et al.] // *Nano Energy*. – V. 53. – p.666-674.

55. Facile Synthesis of Ultrathin ZnO Nanotubes with Well-Organized Hexagonal Nanowalls and Sealed Layouts: Applications for Lithium Ion Battery Anodes / K. Park, F. Xia, S. Kim, T. Song [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V.117(2), p.1037-1043.

56. Anodically fabricated TiO₂-SnO₂ nanotubes and their application in lithium ion batteries / M. Madian, M. Klose, T. Jaumann, A. Gebert [et al.]// *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V.4(15). – p.5542-5552.

57. Photochemical synthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanotube arrays with enhanced lithium storage performance / P. Zhang, S. Zhu, Z. He, K. Wang, H. Fan, [et al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V.674. – p.1-8.

58. Carbon/ZnO Nanorod Array Electrode with Significantly Improved Lithium Storage Capability / J. Liu, Y. Li, R. Ding, J. Jiang, Y. Hu, X. Ji [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V.113(13). – p.5336-5339.

59. Three-dimensional carbon/ZnO nanomembrane foam as an anode for lithium-ion battery with long-life and high areal capacity / Y. Zhao, G. Huang, Y. Li, R. Edy, P. Gao, H. Tang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V.16. – p. 7227-7235.

60. Qi, Y. Room-temperature synthesis of ZnO nanocomposites as anode for lithium-ion batteries / Y. Qi, C. Zhang, S. Liu, Y. Zong, Y. Men, // *Journal of Materials Research*. – 2018. – V. 33(10). – p.1506-1514.

61. Pan, Q. Flower-like ZnO–NiO–C films with high reversible capacity and rate capability for lithium-ion batteries / Q. Pan, L. Qin, J. Liu, H Wang // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V.55(20). – p.5780-5785.

62. Laurenti, M. Zinc oxide nanostructures by chemical vapour deposition as anodes for Li-ion batteries / M. Laurenti, N. Garino, S. Porro, M. Fontana, C. Gerbaldi, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.640. – p.321-326.

63. Three-dimensional porous $Zn_2VO_4/ZnO/C$ thin film anode materials for high-performance Li-ion batteries / J. Zhou, B. Zhao, J. Bai, Z. Fang, K. Li [et al.]// *Scripta Materialia*. – 2019. – V.166. – p.87-91.

64. Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity, highly stable, and binder-free anodes for lithium-ion batteries / E. Quartarone, V. Dall'Asta, A. Resmini, C. Tealdi, I. Tredici, U. Tamburini, P. Mustarelli // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V.320. – p.314-321.

65. Enhancing the performance of nanostructured ZnO as an anode material for lithium-ion batteries by polydopamine-derived carbon coating and confined crystallization / L. Xiao, E. Li, J. Yi, W. Meng, S. Wang, B. Deng, J. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 764. – p.545-554.

66. Influence of the ZnO nanoarchitecture on the electrochemical performances of binder-free anodes for Li storage / V. Dall'Asta, C. Tealdi, A. Resmini, , U. Anselmi Tamburini, P. Mustarelli, E. Quartarone // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2017. – V. 247. – p.31-38.

67. Zhang, C. Electrochemical Performances of Ni-Coated ZnO as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries / C. Zhang, J. Tu, Y. Yuan, X. Huang, X. Chen, F. Mao // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – V.154(2). – p.A65.

68. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries / J. Li, D. Yan, S. Hou, T. Lu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V.335. – p.579-589.

69. Tarascon, J-M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries / J-M. Tarascon, M. Armand // *Nature*. – 2001. – V.414. – p.359–367
70. Tollefson, J. Car industry: charging up the future / J. Tollefson // *Nat News*. – 2008. – V. 456. – p.436-440
71. Scrosati, B. Lithium batteries: status, prospects and future / B. Scrosati, J. Garche // *J Power Sources*. – 2010. – V.195. – p.2419–2430
72. Thackeray, M.M. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries / M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs // *Energy Environ Sci*. – 2015. – V. 5. – p. 7854–7863
73. Bauer, S. Flexible electronics: sophisticated skin / S. Bauer // *Nat Mater*. – 2003. – V.12 . – p. 871-872.
74. Progress in flexible energy storage and conversion systems, with a focus on cable-type lithium-ion batteries / S-Y. Lee, K-H. Choi, W-S .Choi, Kwon [et al.] // *Energy Environ Sci*. – 2013. – V. 6. – p.2414-2423
75. Gogotsi, Y. Materials science: energy storage wrapped up / Gogotsi Y // *Nature*. – 2004. – V.509. – p. 568–570.
76. Liu, W. Flexible and stretchable energy storage: recent advances and future perspectives / W. Liu, MS. Song, B. Kong, Y. Cui // *Adv Mater*. – 2017. – V.29. – p.1603436.
77. Sun, H. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels / H. Sun, Z. Xu, V. Gao // *Adv Mater*. – 2013. – V.25. – p. 2554-2560.
78. Baughman, R.H. Carbon nanotubes-the route toward applications / R. Baughman, A. Zakhido, W.A. De Heer // *Science*. – 2002. – V.297. –p.787-792
79. Geim, A.K. Graphene: status and prospects / A.K. Geim // *Science*. – 2009. – V.324. – p.1530–1534
80. Бакай, А.С. О структуре углеродных пленок, образуемых при осаждении быстрых ионов / А.С. Бакай, В.Е. Стрельницкий // *ЖТФ*. – 1981. – Т.51, №9. – С. 2004-2007.

81. Kobrinsky, V. Tailoring the gas sensing properties of ZnO thin films through oxygen nonstoichiometry / V. Kobrinsky, A. Rothschild, V. Lumelsky, Y. Komem, Y. Lifshitz // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – p. 113502.

82. Changsheng, X. Highly photoactive sensor based on NiO modified TiO₂ porous film for diethyl ether / C. Xie, L. Yang, S. Zhang, X. Yu. // *Sensors and Actuators B.* – 2014. – V. 195. – p. 439-445.

83. Yidong, Z. Thermal oxidation fabrication of NiO film for optoelectronic devices / Z. Yidong // *Applied Surface Science.* – 2015. – V. 344. – p. 33–37.

84. Perekrestov, V. Formation, charge transfer, structural and morphological characteristics of ZnO fractal-percolation nanosystems / V. Perekrestov, V. Latyshev, A. Korniyushchenko, Y. Kosminska // *Journal of Electronic Materials.* – 2019 – V. 48, I. 5. – p. 2788–2793.

85. Korniyushchenko, A. Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems. / A. Korniyushchenko, V. Natalich, S. Shevchenko. // *Proceedings of 9th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties.* – 2019, Part 2. – P. 02NEE18-1-4.

86. Корнющенко, Г. Отримання, структурно-морфологічні характеристики та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO. / Г. Корнющенко, В. Наталіч, В. Перекрестов // *Металофізика та новітні технології.* – 2019 – Т. 41, № 7. – с. 953- 963.

87. Chen, J.J. Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO₂/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection/ J.J. Chen, K. Wang, W.L. Zhou, // *IEEE Trans. Nanotechnol.* – 2011. – V. 10. – p. 968-974.

88. Wolfrum, E.J. Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at subparts-per-million concentration levels / E.J. Wolfrum, R.M. Meglen, D. Peterson, J. Sluiter // *Sens. Actuators, B.* – 2006. – V. 115. – p. 322-329.

89. Chen, P.-C. A nanoelectronic nose: A hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination/

P.-C. Chen, F.N. Ishikawa, H.-K. Chang, K.Ryu, C. Zhou // *Nanotechnology* 20. – 2009. – p.125503.

90. Kunt, T. Dynamic modeling and optimization of microhotplate chemical gas sensors / T. Kunt, T. J. McAvoy, R. E. Cavicchi, S. Semancik// *Proc. of ADCHEM*. – 1997. – p. 91-95.

91. Joseph, D.P., Bandgap engineering in ZnO by doping with 3d transition metal ions / D.P. Joseph, C. Venkateswaran // *J. At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – p.1–7.

92. Deng, X. ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol / X. Deng, L. Zhang, J. Guo, Q. Chen, J. Ma. // *Materials Research Bulletin* 90. – 2017. – p. 170.

93. Корнющенко, Г.С. Отримання, структура та сенсорні властивості фрактально-перколяційних наносистем ZnO / Г.С. Корнющенко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська // *Журнал нано-електронної фізики*. – 2018. – Т. 10 № 6, – с. 06021-1-4.

94. Perekrestov, V.I. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices /V.I. Perekrestov, A.I. Olemskoi, Y.O. Kosminska, A.A.Mokrenko // *Phys. Lett. A*. – 2009. – V. 373. – p. 3386.

95. Mun, B. Understanding morphology-controlled synthesis of zinc nanoparticles and their characteristics of hydrolysis reaction / B. Mun, D. Lee // *Langmuir*. – 2013. – V.29(20). – p.174-80

96. Fournier, C. Zn, Ti and Si nanowires by electrodeposition in ionic liquid / C. Fournier, F. Favier // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – Т. 13. – №. 11. – с. 1252-1255.

97. Chen R. Zinc oxide nanostructures and porous films produced by oxidation of zinc precursors in wet-oxygen atmosphere / R. Chen, C. Zou, X. Yan, W. Gao // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – Т. 21. – №. 2. – С. 81-96.

98. Chao L.-C. Vertically aligned ZnO nanowires prepared by thermal oxidation of RF magnetron sputtered metallic zinc films/ L.-C. Chao, S.-Y. Tsai, C.-N. Lin, C.-C. Liao, C.-C. Ye // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – V.16(5). – p.1316-1320.

99. Корнющенко, Г.С. Особливості структурно-морфологічних змін наносистем на основі конденсатів Zn при їх окисненні в атмосфері повітря / Г.С. Корнющенко, Ю.О. Рибалко, В.І. Перекрестов // Журнал нано- електронної фізики. – 2018. – Т. 10, № 1. – с. 01021-1-4.

100. Latyshev, V.M. Nanostructured ZnO films for potential use in LPG gas sensors/ V.M. Latyshev, T.O. Berestok, A.S. Opanasyuk, A.S. Kornyushchenko., V.I. Perekrestov // Solid State Sciences. – 2017. – V.67. – P.109-113.

101. Latyshev, V.M. Formation of porous zinc nanosystems using direct and reverse flows of DC magnetron sputtering / V.M. Latyshev, V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, I.V. Zahaiko //Funct. Mater. 24. – 2017. – V.24. –p.154-161.

102. Kornyushchenko, A.S. Two step technology for porous ZnO nanosystem formation for potential use in hydrogen gas sensors / A.S. Kornyushchenko, A.H. Jayatissa, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov // Thin Solid Films. – 2016. – V.604. – P.48-54.

103. Perekrestov, V.I. Change in the composition of residual gases in a vacuum chamber during Ti film deposition / V.I. Perekrestov, S.N. Kravchenko // Instruments and Experimental Techniques. – 2002. –V. 45 (3). – p.404-407.

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

105. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский // Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с. – ISBN 985-6751-04-7. с. 185.