

УДК 544.6,621.351/355,620.22,620 544.6 621.351/355
УКПП
№ 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

ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ C, ZNO, C/ZNO І ZNO/NiO ТА
ВИВЧЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ЇХ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
(проміжний)

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

Г.С. Корнющенко

2020

Рукопис закінчено 29 листопада 2020 р.

Результати даної роботи розглянуті науковою радою СумДУ протокол
від 25 листопада 2020 р. № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, пров. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	28.12.2020	Г.С. Корнющенко (реферат, вступ, розділи 1, 2, 3, висновки)
Відповідальний виконавець старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	28.12.2020	В.В. Наталіч (реферат, підрозділ 1.1, 2)
Виконавці: Старш. наук. співроб., канд. техн. наук	28.12.2020	В.В. Нагорний (розділ 5)
Старш. наук. співроб., канд. техн. наук	28.12.2020	Ю.В. Парфененко (розділ 5)
Старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук	28.12.2020	О.А. Мокренко (розділ 4)
Аспірант	28.12.2020	І. В. Шелест (розділ 1)
Аспірант	28.12.2020	С.Т. Шевченко (підрозділ 1.2, розділ 3)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 86 с., 32 рис., 72 джерела.

ЛІТІЙ-ІОННІ АКУМУЛЯТОРИ, КОНДЕНСАЦІЯ, ЕЛЕКТРОДИ, ОКСИД ЦИНКУ, ВУГЛЕЦЬ, НАНОПОРИСТІ КОМПОЗИТИ, СТРУКТУРО-УТВОРЕННЯ.

Об'єктом дослідження є процес формування пористих нанокompозитів на основі вуглецю, окислу цинку, окислу нікелю що проявляється у поетапному забудуванні активних центрів ростової поверхні при конденсації в умовах близько-рівноважної стаціонарної конденсації.

Метою роботи являється отримання пористих шарів C, ZnO, NiO та композитних матеріалів, на їх основі та вивчення особливостей поетапного формування двошарових і тришарових пористих систем C/Zn, C/Ni, C/ZnO, C/NiO, ZnO/NiO, Zn/ZnO/NiO і встановлення взаємозв'язку між структурно-морфологічними характеристиками отриманих наноструктур, їх фізичними властивостями та технологічними параметрами квазірівноважної стаціонарної конденсації.

Основні результати: Розроблений технологічний метод отримання пористих композитів C/Zn, C/Ni, C/ZnO, C/NiO, ZnO/NiO, Zn/ZnO/NiO з використанням накопичувальної системи плазма-конденсат, а також реактивного осадження. Проведені дослідження фазового, елементного складів та структурно-морфологічних характеристик отриманих композитних пористих наноматеріалів. Виготовлені електроди на основі отриманих пористих шарів вуглецю, оксиду цинку та композитів C/Zn, C/Ni, C/ZnO, C/NiO, ZnO/NiO, Zn/ZnO/NiO для тестування в електрохімічній комірці літій-іонних акумуляторів. Створений пристрій для вивчення в цифровому варіанті циклічних вольт-амперних характеристик виготовлених електродів для літій-іонних акумуляторів. Проведені роботи по створенню web-додатку та мобільного додатку та системи візуалізації даних для моніторингу характеристик літій-іонних акумуляторів.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЮ, ОКИСЛІВ МЕТАЛІВ ТА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ЛІТІЙ ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ	9
1.1 Електроди для ЛІА на основі вуглецевих матеріалів	9
1.2 Використання оксидів металів в якості електродів Li-іонних батарей ...	17
2 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ НАНО-КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У ЯКОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ ЛІА	26
2.1 Фізичні основи формування пористих структур при наближених до термодинамічної рівноваги системи «плазма–конденсат».....	26
2.2 Пристрій для отримання пористих композитів C/Ni і C/Zn	29
2.3 Закономірності структуроутворення пористих композитів C/Ni і C/Zn..	31
3 ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ ТА КОМПОЗИТІВ Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO	37
3.1 Фізичні основи та технологічні особливості отримання пористих базових шарів цинку.....	37
3.2 Формування пористих шарів Zn/ZnO	41
3.3 Формування пористих тришарових композитів Zn/ZnO/NiO	44
4 АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОМПЛЕКС ВИМІРЮВАННЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	47
4.1 Принцип вимірювання електричних характеристик	47
4.2 Апаратна реалізація пристрою для отримання вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ).....	50
4.2.1 Джерело постійної регульованої напруги	51
4.2.2 Розробка вимірювача наднизьких струмів (пікоамперметру).....	53
4.3 Автоматизація процесу вимірювання вольт-амперних характеристик.....	58
5 ІНФОРМАЦІЙНА СИСТЕМА МОНІТОРИНГУ ХАРАКТЕРИСТИК ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ	60
5.1 Підхід до розробки системи моніторингу	60
5.2 Архітектура системи моніторингу	62
5.3 Модель бази даних системи моніторингу	63

	5
5.4 Розробка мобільного додатку.....	64
5.5 Розробка веб-додатку.....	68
ВИСНОВКИ.....	72
СПИСОК ПРАЦЬ	74
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	76

ВСТУП

Висока ємність і велика напруга елементів літійових елементів в поєднанні з їх відносно низьким впливом на навколишнє середовище в порівнянні з іншими перезаряджаємими батареями роблять їх ідеальним кандидатом для портативних джерел живлення. Літійовий елемент заснований на окислювально-відновній хімічній реакції іонів літію, при цьому потенціал елемента створюється різницею потенціалів між іонами Li в двох матеріалах, які можуть оборотно включати Li, так що іони літію переміщуються між електродами в процесі заряду і розряду. Літій-іонні акумулятори (LIB) є основним джерелом енергії в сучасних портативних електронних пристроях. Вони також використовуються у якості джерела енергії для електромобілів і гібридних електромобілів, а також в сучасних портативних засобах пересування, таких як моноколесо, електросамокат та подібні. В комерційних LIB що перезаряджаються використовуються графітові аноди і катод з оксиду металу такого як літій-кобальт оксид (LiCoO_2). Вони мають високу кулонівську ефективність (зазвичай > 90%), але володіють досить низькою ємністю (372 мАгод/г і 145 мАгод/г відповідно). Щоб задовольнити швидко зростаючий попит на питому щільність енергії і безпеку LIB для різних потреб, пошук нових анодних матеріалів з кращими характеристиками став ключовим питанням при розробці LIB.

Серед окислів перехідних металів, найбільше значення теоретичної ємності має ZnO при використанні його у якості аноду у літій-іонних акумуляторах, тому така значна увага науковців присвячена тестуванню даного окислу у літій-іонних комірках. Серед переваг використання ZnO у якості електродів, слід відзначити його низьку вартість, легкість отримання у вигляді різних за структурно-морфологічними характеристиками наносистем, а також хімічну стабільність. Перешкодою практичного використання даного матеріалу у літій-іонних акумуляторах являється його низька провідність, що неминуче приводить до швидкого зменшення ємності при циклах зарядки-розрядки електрохімічної комірки. Таким чином, при отриманні електродів на основі оксидів металів для літій-іонних акумуляторів необхідно, перш за все, збільшити площу контакту

електроліту з поверхнею електрода при збереженні на достатньому рівні провідності. В нашій роботі показано, що одночасна оптимізація структурно-морфологічних характеристик наночастинок та використання композитів Zn/ZnO/NiO дозволяє значно знизити опір і як результат покращити провідність матеріалу, що являється важливою передумовою практичного застосування отриманих шарів у якості анодів літій-іонних акумуляторів. Одержані у роботі нанопористі композитні наноматеріали композитів C/Zn, C/Ni, C/ZnO, C/NiO, ZnO/NiO, Zn/ZnO/NiO можуть бути використані для виготовлення електродів з метою подальших експериментальних досліджень їх електрохімічних характеристик для потенційного застосування у якості анодів літій-іонних акумуляторів.

На сьогодні в комерційно доступних ЛІА найбільш часто використовують у якості анодів графіт, який визначає їх питому ємність на рівні 372 мА год./г. При використанні вуглецевих матеріалів у якості електродів літій-іонних акумуляторів, важливою перешкодою є деформація вуглецевих шарів у процесі багаторазової зарядки-розрядки акумулятора, що також призводить до зменшення ємності і погіршення циклічних ємнісних характеристик. Один із варіантів вирішення проблеми деградації графітових електродів базується на залученні інженерії нановуглецевих матеріалів, до одних із перспективних наносистем вуглецю, що можуть бути використані в ЛІА, слід віднести турбостратний графіт. Таким чином, покращити властивості вуглецевих електродів, можна синтезуючи вуглець у вигляді турбостратного графіту (ТГ). ТГ складається з окремих кластерів, що мають 3÷5 графенових шарів. Важливо відзначити, що середня відстань між графенами в ТГ більша на 0,06 Å, ніж у звичайному графіті. З цих причин інтеркаляція іонів літію в ТГ буде призводити до меншого розбухання і подальшого руйнування анодів ЛІА. Розроблена нами технологія дозволяє синтезувати ТГ та одночасно керувати його структурно-морфологічними характеристиками, використовуючи у якості пористого прекурсору пористі шари нікелю та цинку попередньо нанесені на поверхню підкладки.

Таким чином, 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.

1 ВИКОРИСТАННЯ ВУГЛЕЦЮ, ОКИСЛІВ МЕТАЛІВ ТА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ ДЛЯ ЛІТІЙ ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1.1 Електроди для ЛІА на основі вуглецевих матеріалів

Дослідження анодних матеріалів через швидко зростаючий попит на літій-іонні акумулятори (ЛІА) є активною сферою досліджень. Основною вимогою для використання матеріалів у якості електродів є високе значення робочої напруги, яка визначається окислювально-відновним потенціалом. Основною вимогою вибору матеріалу катоду для літій-іонних батарей (ЛІА) з покращеними характеристиками, являється висока ефективність окислювально-відновних реакцій при інтеркаляції/деінтеркації Li у матеріал катоду при відносно високому потенціалі на комірці (наприклад, 4 В Li/Li⁺). Першою особливістю ЛІА є негативний потенціал анода Li, що знижує можливість отримання високих напруг на комірці. Ідеальним матеріалом для використання у якості негативного електроду (аноду) являється літій, так як потенціал електроду із літію дорівнює нулю. Як показали експерименти, при багаторазовому розряджанні і заряджанні батарей на поверхні літійового електроду формується шар дендритів що призводить до погіршення циклічності батареї [1]. Крім того, проблема утилізації металевого Li зробила цей матеріал непрактичним для широкого застосування. Таким чином, пошуки альтернативних матеріалів для застосування у ЛІА є активною сферою досліджень. При використанні іншого матеріалу анода в деякій мірі жертвують двома характеристиками анода з літію: окислювально-відновний потенціал більш позитивний порівняно з Li/Li⁺, а питома ємність явно менше, ніж у металевого Li. Після літію, найнижчий потенціал 0,1 В має вуглець. Цей факт обумовлює його широке застосування у якості аноду літій-іонних акумуляторів.

Таким чином, для заміни металевого літійового анода (дослідники розглядали багато типів наноструктурованих вуглеців,) був вибраний графіт, який широко використовується в комерційних ЛІА. Теоретична ємність

графітового анода становить 372 мА·год./г, а його окислювально-відновний потенціал трохи вищий, ніж у металічного Li анода [2]. Збільшення потужності можна досягти шляхом зміни морфології та мікроструктури вуглецевих шарів, шляхом збільшення впорядкування решітки, або створюючи пористі структури і як результат збільшуючи площу поверхні. Таким чином ключем до досягнення високої ємності є синтез вуглецю з контрольованим фазовим складом, морфологією, розміром структурних елементів матеріалу [1]. Крім того добре відомо, що чим більше ступінь пористості матеріалу, тим більше площа контакту пористого аноду з електролітом, і тим інтенсивніше відбуваються реакції інтерколяції-деінтерколяції літію. Вуглецеві матеріали і раніше використовувались в різних електрохімічних системах накопичення енергії. Це було обумовлено доброю електричною провідністю sp_2 -гібридизованого вуглецю та його високою хімічною стабільністю. Загалом, sp_2 -гібридизовані вуглецеві матеріали можуть бути синтезовані з високою різноманітністю кристалічності, морфології, пористості та текстури. Ці структурні параметри відіграють вирішальну роль у визначенні та оптимізації електрохімічних показників, при використанні вуглецю у якості електроду ЛІА [3].

Вивченню впливу кристалічності, морфології, пористості, текстури вуглецевих матеріалів на характеристики акумулятора присвячено велика кількість наукових робіт, проведених з метою синтезу вдосконалених функціональних матеріалів для ЛІА. На даний час, вуглецеві матеріали синтезовані у різних формах, таких як вуглецеві наночастинки, вуглецеві нанотрубки, графен та нанопористий вуглець [3]. Було показано що, нановуглецеві матеріали можуть синтезовані у вигляді тривимірних провідних мереж, така морфологія значно покращує експлуатаційні характеристики електродних матеріалів. Так пориста структура забезпечує швидку міграцію іонів Li, крім того нановуглецева мережа може служити ефективною матрицею для диспергування активних матеріалів, щоб запобігти їх агломерації. Завдяки будові нановуглецевих електродних матеріалів у вигляді ієрархічних мереж, вдалося поліпшити як кінетичні характеристики, так і структурну стабільність

електродного матеріалу, і як результат отримано оптимальне поєднання ємності акумулятора, стійкості до циклічності та швидкості електрохімічних реакцій [4].

Для покращення характеристик аноду із вуглецю, використовують різноманітні форми вуглецю, такі як графен, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна, нанопористі структури, впорядкований мезопористий вуглець, вуглецеві моноліти з ієрархічною структурою, нанокompозити на основі вуглецю з іншими елементами або оксидами, турбостратний графіт.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) являються найбільш типовим алотропом вуглецю, вони мають добрі електричні властивості, високу механічну міцність, добру хімічну стабільність, високі значення відношення площі поверхні до об'єму. Іони Li можуть взаємодіяти з електродом, виготовленим на основі ВНТ декількома різними способами: (1) інтеркаляція (стехіометрія LiC_6); (2) адсорбція та накопичення на зовнішній поверхні; (3) адсорбція та накопичення у внутрішньому каналі, коли ВНТ відкриті; (4) накопичення у порожньому просторі між пучками трубок. При постійній напрузі ємність ВНТ становила лише $200 \text{ mA}\cdot\text{год./г}$ [10].

Вуглецеві нанотрубки можуть також бути використані як добавки в електроди. Завдяки своїй одновимірній структурі та великому співвідношенню сторін, ВНТ легко формують мережу шляхом заплутування. Поряд з їх чудовими електричними та теплопровідними властивостями, а також високою механічною міцністю, ВНТ використовуються як наповнювачі або добавки до електродних матеріалів на основі вуглецю, покращуючи їх електро-, теплопровідність та механічну стійкість та компенсують зміни об'єму в процесі заряду та розряду [5, 6].

Вуглецеві нановолокна (ВНВ) також представляють собою графітізовану одновимірну вуглецеву наноструктуру з трубчастим каналом або без нього. Графітові шари ВНВ можуть бути нахилені під будь-яким кутом щодо осі волокна. Така структура утворюється внаслідок укладання дуже дрібних основних структурних одиниць графена у баштоподібну морфологію, а не

внаслідок обгортання великих одиниць графену у трубчасту структуру. ВНВ в основному виготовляються шляхом хімічного осадження парів вуглецю [7].

Механізм взаємодії іонів Li з ВНВ подібний до механізму лписаному для ВНТ. Найважливішою проблемою є величезна експозиція призматичних граней електроліту, що забезпечує дуже легку інтеркаляцію, але, з іншого боку, створює проблему стабільності, оскільки башти графенового блоку можуть втратити контакт і ВНВ можуть легко зламатися. ВНВ також демонструють властивості електродних матеріалів, подібних до ВНТ, залежно від їх мікроструктури/морфології [8]. ВНВ з високим ступенем графітизації демонструють ємність 297-431 мА·год./г, особливо в області з низьким потенціалом.

Нановуглецеві матеріали з графітовою структурою демонструють високу початкову ємність, але мають великі незворотні втрати іонів Li і зазнають значних об'ємних змін під час заряду-розряду акумулятора. Це може спричинити відшарування та розпад електродів і, таким чином, руйнування міжфазового твердого електроліту під час циклу. Як наслідок, незворотні втрати ємності не лише обмежуються першими кількома циклами, але й відбуваються постійно, зменшуючи термін служби батареї. З іншого боку, вуглецеві матеріали з сильно графітизованою структурою демонструють лише незначні зміни об'єму під час циклів заряд-розряд, більш механічно стійкі та міцні при їх використанні в якості анодів. Поєднання цих двох вуглецевих матеріалів, а саме ВНТ та ВНВ в ідеалі збільшить ємність накопичення іонів літію та поліпшить термін служби. Про це свідчить робота [9] в якій описано використання добре графітизованих ВНТ (діаметром 50 нм) як наноконтейнерів для ВНВ (5-6 нм у діаметрі), даний композитний матеріал позначаються як ВНТ-ВНВ (Рисунок 1.1). Композити ВНТ-ВНВ синтезувались шляхом каталітичного хімічного осадження із газової фази (CVD), дана методика синтезу є одним із прикладів формування ієрархічно-впорядкованих вуглецевих наноструктур. Використання композитів ВНТ-ВНВ у якості електродів ЛІА дозволило поєднати абсолютно протилежні фізичні властивості, такі як висока ємність накопичення літію та висока механічна

стабільність та добрий електричний контакт. Дані структури показали високу стабільність при циклах заряду-розряду, так протягом 120 циклів ємність залишалася приблизно постійною на рівні близько 410 мА·год./г в області різниць потенціалів 0-3 В.

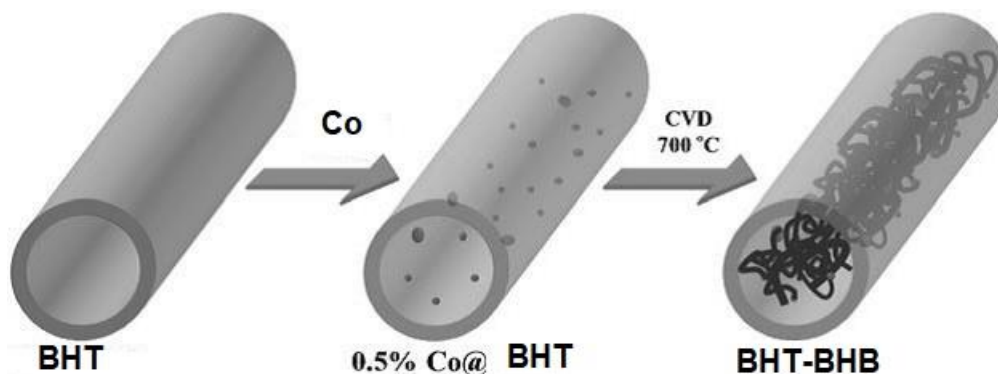


Рисунок 1.1 – Схема синтезу до BNB-BHT [76].

Наступним алотропом вуглецю, що активно досліджується для використання в ЛІА з покращеними ємнісними характеристиками являється графен. Окремий графеновий лист має у наявності дві поверхні (спереду і ззаду) для накопичення іонів Li , при чому накопичення відбувається за допомогою механізму адсорбції, а не інтеркаляції. Аноди, отримані із хімічно синтезованих нанолістів графена, забезпечували питому ємність 945 мА·год./г при першому розряді та ємність 650 мА·год./г. при першій зарядці. [10]. Зазначені характеристики значно вищі, ніж для графітових електродів.

Крім того графен демонструє високу електропровідність, хорошу механічну міцність, чудову гнучкість, велику хімічну стабільність та високу питому площу поверхні. При використанні в якості електродного матеріалу графен може ефективно зменшити розмір активного матеріалу, запобігти агломерації наночастинок, поліпшити пропускну здатність електронів та іонів, а також підвищити механічну стійкість електрода. Як результат, графеномісні електродні матеріали мають високу ємність і хороші показники швидкості.

Однак графеновий електрод має деякі основні недоліки, що перешкоджають його застосуванню в літій-іонних акумуляторах: (1) незворотна ємність дуже висока при першому циклі; (2) розрядна ємність постійно

зменшується із збільшенням числа циклів (хоча втрати не такі великі, як у першому циклі, а питома ємність, наприклад, зберігає своє значення на рівні 460 мА год./г після 100 циклів, [10]). Таким чином, через зазначені недоліки графен не може замінити традиційний графіт як анодний матеріал для ЛІА [11].

Впорядковані мезопористі вуглецеві матеріали (ВМВ) можуть бути синтезовані шляхом карбонізації відповідних прекурсорів вуглецю всередині кремнезему або алюмосилікатних мезопор з подальшим видаленням матриці. У роботі [12] повідомляється про отримання електроду з величезною ємністю для зберігання Li. Так в діапазоні напруг 0,1-0,5 В початкова ємність складала 3100 мА·год./г. Реверсивна ємність 850-1100 мА·год./г спостерігалась при постійній щільності струму 100 мА/г. Мезопористі матеріали, як правило, мають незворотні електрохімічні властивості, що проявляється у вираженому гістерезисі на кривих заряду-розряду. Така поведінка характерна для мезопористих вуглецевих матеріалів, та викликана великою площею поверхні із занадто великою кількістю активних ділянок, що призводить до неконтрольованої взаємодії іонів літію на межі розділу електрод/електроліт. Цей факт перешкоджає їх застосуванню мезопористого вуглецю в літій-іонних батареях.

При використанні пористих вуглецевих монолітів у якості електродів ЛІА, стаціонарна ємність складала близько 500 мА·год./г, що більше ніж для звичайного графіту, а також вище, ніж для вищезазначених композитів ВНВ-ВНТ. Справжньою перевагою ієрархічних монолітних пористих структур є висока швидкість роботи: при 60 °С, матеріал має потужність близько 70 мА·год./г з хорошими циклічними властивостями [13]. Змішана провідна 3D мережа містила великі пори з розмірами до 4 мкм та мезопори приблизно 7.3 нм, полегшуючи дифузію електроліту у матеріал аноду.

Значну увагу науковців привертає також використання нанокompозитів на основі вуглецю з іншими елементами або оксидами. Деякі метали та напівпровідники можуть реагувати з Li-утворюючими сплавами Li_xM_y за допомогою електрохімічних процесів. Питома гравіметрична та об'ємна ємності

перевищують графітову. Наприклад, $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ має гравіметричну та об'ємну ємність відповідно 993 $\text{mA}\cdot\text{год./г}$ та 1000 $\text{mA}\cdot\text{год./см}^3$ проти 372 $\text{mA}\cdot\text{год./г}$ та 855 $\text{mA}\cdot\text{г/см}^3$ відповідно для графіту. Через їх високу теоретичну ємність було докладено багато зусиль для застосування цих матеріалів при розробці анодів для літій-іонних акумуляторів [14].

Потужність акумулятора, що визначається як здатність забезпечити велику ємність при розряді може бути покращена через покращення швидкості дифузії іонів Li у матеріалі електроду. З іншого боку, підвищення швидкості дифузії та накопичення такої великої кількості іонів Li в матеріалі аноду призводить до суттєвого об'ємного розширення, а потім скорочення електродних матеріалів, також через формування сплаву під час електрохімічних реакцій. Іноді в процесах інтерколяції-екстракції іонів Li відбуваються багатофазні фазові переходи. Така зміна об'єму матеріалу електроду при великих механічних деформаціях швидко призводить до погіршення стану електрода (розтріскування, руйнування або, в решті-решт, подрібнення) і спричиняє значну втрату ємності та до скороченого терміну служби.

Наноструктуровані вуглецеві матеріали покращують проблему повільної дифузії, оскільки відстань, яку іони Li повинні дифундувати у твердому стані, зменшується до розміру, скажімо, наночастинок. Концепції нанокompозитів на основі вуглецю успішно розроблені для обмеження або зменшення цих несприятливих наслідків та одночасного посилення транспорту електронів або іонів. Вуглець забезпечує швидке проникнення Li , а також високу електронну провідність. У нанокompозитах вуглець діє як обмежувальний буфер для забезпечення стабільності конструкцій та підвищення електропровідності. Однією із проблем є розподілення активних частинок з якомога меншими обсягами в буфер вуглецевої структури, щоб забезпечити малу зміну об'єму композиту, запобігаючи розшаруванню.

До одних із перспективних наносистем вуглецю, що можуть бути використані в ЛІА, слід віднести турбостратний графіт (ТГ) [15]. Найбільш чисто ТГ складається з окремих кластерів, що мають 3÷5 графенових шарів. При цьому

структура кластерів ТГ відрізняється від кристалічних зерен звичайного графіту тим, що паралельні графенові прошарки зміщені один відносно одного не регулярно, як в графіті, а хаотично, або розвернуті на деякий кут навколо перпендикулярної до графенових шарів осі. При цьому паралельність графенових шарів в кластерах зберігається. Таке розміщення атомів вуглецю в кластерах є двовимірно упорядкованим або турбостратним. Важливо відзначити, що середня відстань між графенами в ТГ більша на $0,06 \text{ \AA}$, ніж у звичайному графіті [15]. З цих причин інтеркаляція іонів літію в ТГ буде призводити до меншого розбухання і подальшого руйнування анодів ЛА. При цьому в кластерах ТГ атоми вуглецю на краях графенів реалізують міцні хімічні зв'язки з сусідніми графеновими площинами, що є передумовою механічної стійкості ТГ.

Таким чином, до одного із недоліків ЛА слід віднести руйнування вуглецевих електродів внаслідок циклічного процесу зарядка/розрядка. Зазначена деструкція електродів визначається інтеркаляцією іонів літію в гексагональний графіт, що призведе до розбухання і руйнування останнього [16, 17]. Один із варіантів вирішення проблеми деградації графітових електродів базується на залученні інженерії нановуглецевих матеріалів [18-20] з використанням плазмохімічних методів [18-24]. Можна стверджувати, що в цьому випадку на поверхню нарощування конденсату діють хімічно- та фізично-активні середовища і, як наслідок, конденсація відбувається за умов наближення до термодинамічної рівноваги [25].

Підсумовуючи вищевикладене, на даний час набуває розвитку синтез нановуглецевих матеріалів для ЛА з використанням прекурсорів або створення композитів з кількома складовими. У цьому випадку в якості додаткового параметру, що впливає на структуроутворення нановуглецевих шарів виступає попередньо нанесений на підкладку прекурсор з певними структурно-морфологічними характеристиками [26, 27]. Вибір матеріалу для прекурсорів, не в останню чергу, пов'язаний з існуванням на сьогоднішній день технологій по отриманню шарів з розвиненою поверхнею, що є передумовою для подальшого формування пористих наносистем вуглецю.

Отже, один з можливих напрямків підвищення функціональних можливостей ЛІА пов'язаний з використанням анодів на основі ТГ. При цьому для розширення спектру структурно-морфологічних форм нановуглецевих анодів, в окремих випадках, використовують попередньо нанесені на підкладки пористі прекуртори. Виходячи з зазначеного вище, основна мета роботи полягає в вивченні процесів структуроутворення композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою складовою на основі ТГ.

1.2 Використання оксидів металів в якості електродів Li-іонних батарей

Оскільки використання літій-іонних акумуляторів з підвищеними характеристиками є запорукою в вирішенні значної кількості проблем, постійно відбувається пошук нових технологій отримання більш ефективних та дешевих складових зазначених акумуляторів. Так все більше уваги звертають на використання пористих наносистем на основі металів та оксидів металів у якості анодів літій-іонних акумуляторів [28-35]. Нанорозмірні оксиди перехідних металів також досліджують у якості можливих кандидатів для анодних матеріалів в ЛІА через їх високу питому ємності і переваги безпеки. Реакції цих матеріалів з Li + включають термодинамічно оборотне утворення і розкладання Li₂O. Серед останніх оксид заліза має певні переваги, такі як низька вартість і низький вплив на навколишнє середовище. Електрод Fe₃O₄ має більш високу теоретичну оборотну ємність (926 мАгод/г) при розряді до 0В порівняно з металевим Li, оскільки один Fe₃O₄ може реагувати приблизно з вісьмома іонами літію. Проте, анодні матеріали з Fe₃O₄ мають погані циклічні характеристики через агломерацію і величезні зміни об'єму активних матеріалів під час введення/вилучення літію. Як варіант вирішення проблем даного матеріалу були проведені спроби отримання композитів на основі Fe₃O₄ [28].

CuO добре відомий як електрод для ЛІА, тому що він використовується як матеріал позитивного електрода в первинних промислових елементах CuO/Li, які показують напругу розряду від 1,4 до 1 В. Дослідження оксиду міді демонструють новий механізм реакційної здатності, на зразках Cu₂O і CuO. Дослідження ПЕМ і дані XRD виявили два сильно оборотних окислювально-відновних явища. Перше включає відновлення Cu₂O до нанозерна міді, при вбудовані в матрицю Li₂O, а другий - зростання органічного шару в результаті реакції молекул електроліту розчинника на поверхні металевих нанозерен. Як тільки досягається перший розряд, нанорозмірний характер позитивного електрода визначає процес реакційної здатності, полегшуючи повторне окислення металу разом з розчиненням органічного покриття. Це покриття забезпечує кращий механічний контакт між сильно подрібненими зернами, але може, в залежності від розміру прекурсора, негативно вплинути на збереження ємності електрода при циклічних процесах заряду/розряду [29]. Також є інформація, що комірки CuO/Li, та Cu₂O/Li, для яких використовують порошки Cu₂O/CuO, отримані за допомогою процесу похідного поліолу і складаються з частинок розміром 1 мкм, демонструють оборотну ємність 400 мАгод/г до 100 циклів без будь якої втрати ємності [31].

Що стосується фосфідів перехідних металів, то вони привертають велику увагу через їх низьку поляризацію і хорошу циклічну стабільність. Однак більшість фосфідів металів отримуються при високих температурах або в складних умовах, таких як гідротермальний синтез, протягом тривалого часу. Плівки Ni₃P, що отримані використовуючи метод електроосадження [34], демонструють хороші електрохімічні характеристики при відносно низькій швидкості. Ці плівки навряд чи можуть забезпечити задовільні високошвидкісні властивості через щільну структуру. Плівки однакового складу, але різної структури мають різні властивості. У порівнянні з щільною плівкою пориста плівка Ni₃P демонструє більш високу оборотну ємність, нижчу поляризацію і поліпшену кінетику електродного процесу. Після 50 циклів оборотна ємність

пористої плівки Ni_3P підтримує 403 мАгод/г і 239 мАгод/г при 0,2 і 2°C відповідно [34].

Оксиди олова були запропоновані в якості анодних матеріалів для заміни вуглецевих матеріалів, оскільки вони мають більшу оборотну ємність. Вважається, що хімія оксидів олова при реакції з літієм складається з двох стадій. Спочатку Li відновлює олово з утворенням невеликих кластерів металевого олова, диспергованих в каркасі з LiO. Потім в металеве олово можна оборотно ввести додаткові іони Li з утворенням сплаву Li/Sn. Легування Li безпосередньо в об'ємне металеве олово викликає велике об'ємне розширення, викликаючи розтріскування електрода і швидку втрату заряду, тому не використовується в практичних батареях. У системах з оксиду олова вважається, що оксидний каркас поглинає частину розширення, стабілізуючи процес вставки. Оксиди олова також нетоксичні і легко доступні, тому вони можуть стати хорошим вибором для нових акумуляторних технологій.

Оксид цинку - ще одна можливість в якості матеріалу анода, так як Zn також може оборотно сплавлятися з літієм. Якщо ZnO реагує за тим же механізмом, що і оксид олова, він повинен показати початкову ємність три Li на Zn, з одним Li на Zn в якості максимальної оборотної ємності. Оксиди цинку і олова гарно демонструють себе в якості анодних матеріалів літій-іонних акумуляторів. Вони володіють низьким вхідним потенціалом по відношенню до металевого Li і мають велику оборотну ємність, що перевищує 500 мАгод/г. Однак вони втрачають приблизно половину початкової ємності по літію через необоротні зміни в оксидній матриці [35].

Серед оксидів металів досить перспективними є оксиди Zn і Ni та композити отримані на їх основі [36-41]. Кубічний оксид нікелю (NiO), що має широку заборонену зону 3,5 eV, є перехідним напівпровідником p-типу, що володіє видатними характеристиками: хімічною і термічною стабільністю, електричними властивостями, а також малою спорідненістю до електрона [41]. Серед переваг ZnO слід відзначити його низьку вартість, легкість отримання у вигляді різних за структурно-морфологічними характеристиками наносистем, а

також хімічну стабільність. Крім того, як показують теоретичні дослідження, використання пористих наносистем ZnO в якості анодів літій-іонних акумуляторів дозволяє підвищити їх ємність до 987 мАгод/г. Але зазвичай він демонструє низьку оборотну ємність і погану циклічність, обумовлену низькою електронною провідністю і великою зміною об'єму частинок ZnO. Незважаючи на певні вдосконалення в анодах ZnO, ефективне зменшення зміни об'єму і збільшення електронної провідності частинок ZnO все ще залишається актуальною проблемою. Отже, важливо збільшити ємність літію і можливість повторного використання анодів ZnO з метою практичного застосування.

Квіткоподібні плівки ZnO-NiO-C з високою оборотною ємністю і швидкодією для літій-іонних акумуляторів отримують в декілька простих етапів - занурення в розчин і подальшої термообробки при помірній температурі. Плівки забезпечують оборотну ємність 380, 300, 230 і 180 мАгод/г при 1, 2, 3 і 4 градусах відповідно. Чудові електрохімічні властивості плівок ZnO - NiO - C є результатом переваг їх архітектури. Завдяки простоті виготовлення та відмінним електрохімічним характеристикам плівки ZnO-NiO-C є багатообіцяючими анодами для літій-іонних батарей. Поліпшення літієвої ємності оксидів перехідних металів можна отримати за рахунок керування як архітектурою, так і складом [42].

Також, оксид цинку як напівпровідник з великою шириною забороненої зони і низькою вартістю привертає увагу завдяки своїм відмінним оптичним, електричним і електрохімічним властивостям. ZnO довів свою корисність в широкому спектрі додатків для сонячних елементів, пристроїв на поверхневих акустичних хвилях, напівпровідникових лазерах і вторинних батареях. За результатами досліджень певні автори припускають, що електрохімічна реакція ZnO з Li протікає за таким же механізмом, що і з оксидом олова. Це означає, що ZnO має інший механізм електрохімічної реакції, ніж інші оксиди 3d-металів (Ni, Fe, Co, Cu) з Li. Та все ж механізм електрохімічної реакції ZnO з літієм все ще залишається неоднозначним [43]. Металевий Zn як 3d-метал має такий же електрохімічний привід, як інші (Ni, Co і Fe) з 3d-металів, що підвищує їх

електрохімічну активність щодо утворення/розкладання Li_2O . ZnO має теоретичну літіюючу здатність 978 мАгод/г. Однак морфологічні зміни під час утворення сплавів Li_xZn є значними, що призводить до погіршення стану електроду. Металевий Ni в якості провідника може покращувати високошвидкісні властивості оксидів металів, діючи як буфер для зменшення напруги в електроді під час процесу заряду-розряду, щоб поліпшити циклічність. ZnO з нікелевим покриттям отримують методом хімічного нікелювання, і розглядають в якості анодного матеріалу для літій-іонних батарей. Нікелева мембрана відіграє кілька важливих ролей в електрохімічних характеристиках ZnO . Нікель в якості провідника поліпшує високошвидкісні властивості ZnO , діє як буфер для зняття напруги під час циклу і володіє каталітичною активністю, що полегшує розкладання Li_2O . У порівнянні з необробленим ZnO , ZnO з нікелевим покриттям має більш високу початкову кулонівську ефективність, більш високу оборотну здатність і набагато кращі характеристики циклічності. Цей метод є простим та недорогим і може в значній мірі поліпшити кулонівську ефективність і циклічні характеристики ZnO -електрода. Крім того, цей метод потенційно можна застосувати до інших металоксидних систем [44].

Для вирішення зазначених проблем було прикладено багато зусиль по створенню різних за геометричними характеристиками тривимірних пористих наносистем. Наприклад нанострижневі масиви ZnO з кульбабоподібною морфологією, що осаджені як аноди на мідних підкладках, демонстрували підвищені електрохімічні показники [45-48]. Високопористі мікросфери CuO з порожнистої структурою, що нагадує кульбабу, отримують методом гідротермального синтезу [45]. Цей CuO електрод продемонстрував стабільно хороше збереження ємності з оборотної ємністю понад 600 мАгод/г до 50 циклів. Згідно з розрахунком, після введення літію об'єм CuO -електрода збільшується до 178% від початкового об'єму. Унікальна структура цих порожніх мікросфер CuO , схожих на кульбабу, сприяє такій значній зміні об'єму. Отже, кристаліти з нанострічками і порожнистими внутрішніми частинами мікросфер CuO ,

безсумнівно, поєднують в собі переваги великої площі поверхні і стійкості до зміни об'єму.

Було доведено, що контроль морфології оксидів перехідних металів може поліпшити їх електрохімічні характеристики, такі як циклічні і швидкісні характеристики і розглянуто на прикладі мікросфер CuO , подібних кульбабі. Масиви нанострижнів ZnO з морфологією кульбаби були вирощені безпосередньо на мідних підкладках за допомогою процесу гідротермального синтезу [48]. Електроди матриці показали стабільну ємність понад 310 мАгод/г після 40 циклів і хороше збереження ємності в якості анодів літій-іонних батарей. Вважалося, що унікальна бінарна структура, схожа на кульбабу, грає важливу роль в електрохімічних характеристиках матричних електродів. Такі унікальні ієрархічні структури з кульбабоподібною морфологією мають підвищену площу контакту електроліт/електрод, більш значну швидкість дифузійного переносу заряду та хороший розподіл напруги по поверхні. Крім того кульбабоподібна морфологія механічно більш стійка і наносистема ZnO добре контактує з мідною підкладкою, тобто кожен її елемент бере активну участь в електрохімічній реакції. Таким чином, наведені результати досліджень в [45-48] показують, що шляхи поліпшення електрохімічних показників анодних матеріалів можливі за умови поєднання в пористих структурах мікро– та наноелементів. Необхідно також відзначити, що пористі наносистеми ZnO можна використовувати в якості прекурсорів для одержання композитів ZnO/C або ZnO/NiO/C .

Цинк відіграє дуже важливу роль в якості матеріалу-попередника для виготовлення багатьох важливих напівпровідників з бінарних і потрійних сплавів на основі цинку. Тому дослідження контрольованого зростання наноструктур металевого Zn дуже важливі для його потенційного використання в різних областях. До числа методів, що дозволяють отримувати пористі структури Zn , слід, перш за все, віднести технології газотранспортного термічного випаровування [49] або електрохімічного осадження [50, 51]. Електрохімічні методи - потужні методи виготовлення нанодротів. Вони дозволяють контролювати діаметр, довжину і морфологію дроту, зазвичай шляхом

регулювання параметрів електролізу (потенціал, щільність струму, електрохімічний метод), складу розчину для нанесення покриття, температури, геометрії шаблону і т. д. [51].

Пористі наносистеми з різними структурно-морфологічними характеристиками також можна отримати методом магнетронного розпилення мішені з чистого цинку. При цьому незначні зміни таких технологічних параметрів, як тиск робочого газу, потужність магнетронного розпилювача і температура підкладки, істотно впливають на структурно-морфологічні характеристики конденсатів. У зв'язку з цим, до недоліків технології магнетронного розпилення слід віднести слабку відтворюваність структурно-морфологічних характеристик пористих конденсатів цинку. Оксид цинку - це ширококутний напівпровідник, що характеризується високою електронною рухливістю і низькою ймовірністю електронно-донорної рекомбінації. Ці властивості роблять ZnO відповідним матеріалом для виготовлення різних видів пристроїв. Наноструктуровані плівки ZnO отримують прожарюванням цинкових плівок, отриманих методом магнетронного розпилення, на гарячій плиті в навколишньому повітрі. Цей метод дозволяє зберегти морфологію цинкової плівки після термічної обробки. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив наявність полікристалічних наноструктур ZnO і відсутність металевої фази виявити не вдалося [52].

До числа відносно простих технологій отримання шарів ZnO з розвиненою поверхнею також відноситься спрей-піроліз. Спрей-піроліз – метод отримання порошків і тонких плівок, заснований на термічному розкладанні аерозолу розчину, що містить іони синтезованого матеріалу в близькому до стехіометрії співвідношенні. З отриманих результатів випливає, що метод спрею-піролізу є ефективним для отримання шарів оксидів цинку і міді з добре сформованою кристалічною структурою і необхідними електро-фізичними властивостями. Гідротермальний синтез дозволяє вирощувати наностержні оксиду цинку довжиною 2-2.5 мкм, що дозволяє збільшити площу активного гетероперехода в десятки разів [53]. Отже, перевага цієї технології базується на високій

продуктивності і простоті реалізації. Однак такі недоліки спреї–піролізу, як обмежена можливість отримання структур з різними структурно–морфологічними характеристиками, а також присутність в ZnO значної кількості домішок, не дозволяють ефективно використовувати цю технологію.

Вищезазначені методи, як правило, вимагають відносно високих робочих температур, умов високого вакууму і включають складні хімічні реакції. Крім того, традиційні методи включають складні багатоступеневі процеси. З іншого боку, для отримання відтворюваних результатів потрібні стаціонарні умови конденсації. В якості альтернативного підходу, який може вирішити ці проблеми, є синтез пористих наносистем в умовах, близьких до рівноважних.

В методах отримання оксиду цинку значне місце займають технології, засновані на окисленні попередньо отриманих конденсатів Zn [54, 55]. В наших попередніх роботах було розглянуто закономірності формування наносистем цинку за допомогою конденсації слабопересичених парів в високочистому інертному середовищі при варіюванні таких технологічних параметрів, як потужність розряду магнетронного розпилювача і тиск робочого газу (Ar). Також було з'ясовано, що процеси окислення наносистем цинку з максимально можливим збереженням морфології вихідних структур можливі при використанні в якості окислювального середовища суміші газів CO₂ і O₂ [54].

В ще одній з наших попередніх робіт була запропонована двоступенева технологія утворення пористого оксиду металу на прикладі ZnO. На першому етапі були синтезовані пористі наноструктури Zn різної морфології. Технологія формування пористих наносистем Zn дозволяла ефективно контролювати морфологію шарів. На другому етапі пористі шари Zn окислювали в атмосфері чистого кисню. Дана методика дозволяє отримувати пористі шари ZnO без істотної зміни вихідної морфології.

Слід зазначити, що окислення пористих наносистем Zn приводить до більш розвиненою поверхні, що є важливим чинником підвищення характеристик акумуляторів.

Таким чином, при отриманні електродів на основі оксидів металів для літій-

іонних акумуляторів необхідно, перш за все, збільшити площу контакту електроліту з поверхнею електрода при збереженні на достатньому рівні провідності. Очевидно, що ці два напрямки оптимізації структурно-морфологічних характеристик знаходяться в суперечності один з одним. Іншими словами, більш високій площі контакту електроліту з поверхнею оксидів і, як наслідок, меншим розмірам структурних елементів пористих систем відповідає менша провідність. Одне з можливих рішень цієї проблеми полягає у створенні пористих композитів на основі Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO, що і є основною метою роботи.

2 ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ НАНО-КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У ЯКОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ ЛІА

2.1 Фізичні основи формування пористих структур при наближених до термодинамічної рівноваги системи «плазма – конденсат»

Добре відомо, що при мінусових температурах і високих відносних пересиченнях водяних парів в повітрі на поверхнях навколишнього середовища може утворитися суцільна льодяна плівка. В той же час, за умов критично малих відносних пересичень, на поверхнях предметів формується пориста паморозь з широким спектром структурно-морфологічних характеристик. Оскільки рівноважний тиск парів води за однакових температурних умов на десятки порядків перевищує рівноважний тиск металів і тим більше графіту, отримати пористі структури або «паморозь» останніх досить складно. Очевидно, що в цьому випадку необхідно в стаціонарних умовах конденсувати пари металів з наднизькими відносними пересиченнями ξ , що визначається виразом

$$\xi = (P_a - P_e) / P_e. \quad (2.1)$$

Тут P_a – поточний тиск пару, що конденсуються, а рівноважний тиск P_e визначається співвідношенням

$$P_e = \Theta \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T_c}\right), \quad (2.2)$$

де E_d – середня енергія десорбції адатомів; Θ – коефіцієнт, що визначається температурою ростової поверхні та параметрами, які залежать від фізичних особливостей конденсуючої речовини [56].

В якості критерія наближення системи "пар-конденсат" до термодинамічної рівноваги також може виступати мала величина зміни хімічного потенціалу атомів $\Delta\mu$ при їх переході в сконденсований стан. При цьому відносне пересичення і $\Delta\mu$ пов'язані між собою виразом [56]:

$$\Delta\mu \cong k_b T_c \xi \quad (2.3)$$

Раазом з тим, за умов незначних відхилень від рівноваги для системи «плазма–

конденсат»

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)(P_a - P_e) - (S_v - S_c)(T_p - T_c) \quad [16]. \quad (2.4)$$

Де Ω_v і Ω_c – питомі об’єми, що припадають на один атом в несконденсованому та сконденсованому станах відповідно; S_v і S_c – ентропії атомів у плазмі і конденсаті відповідно; $\Delta P = P_a - P_e$ – відхилення тиску осаджуваного потоку атомів P_a від рівноважного значення P_e ; $\Delta T = T_p - T_c$ – відхилення температури плазми T_p від рівноважного значення або температури ростової поверхні T_c [57].

Проаналізуємо вплив плазми безпосередньо над поверхнею нарощування конденсату на відносне пересичення або $\Delta\mu$. Перш за все із співвідношення (2.4) можна зробити висновок про зниження $\Delta\mu$ за рахунок підвищеного значення температури плазми T_p або енергії складових плазми. В роботі нами використано магнетронне розпилення речовин за умови підвищеного тиску робочого газу (Ar) $\sim 5 \div 8$ Па. Такі умови визначають термалізацію і відповідне усереднення енергії розпиленних атомів на рівні декількох одиниць еВ [58, 59]. Оскільки енергія термічно випаруваних атомів складає лише десяті долі еВ, можна говорити про зниження ймовірності термічної акомодатії адатомів при переході до системи «плазма - конденсат». Слід також зауважити, що в системі «плазма - конденсат» можлива безпосередня передача енергії від часток плазми до адатомів, а також відбувається додатковий розігрів ростової поверхні. Зазначені фізичні процеси стимулюють ревіпарування адатомів і, як наслідок, E_d в співвідношенні (2.2) знижують до ефективного значення E_{def} [60, 61]. Іншими словами

$$E_{def} = E_d - \delta E, \quad (2.5)$$

де δE – стохастична величина зниження енергії десорбції, яка характеризується дисперсією $\sigma_E^2 \equiv \overline{(\delta E - \langle \Delta E \rangle)^2}$ та має середнє значення $\langle \Delta E \rangle$, що визначається співвідношенням [25]:

$$\langle \Delta E \rangle = k_b T_c \ln \left(1 + \frac{(S_v - S_c)(T_p - T_c)}{\Theta(\Omega_v - \Omega_c)} \exp \left(\frac{E_d}{k_b T_c} \right) \right). \quad (2.6)$$

Таким чином зниження енергії десорбції до ефективного значення, згідно співвідношення (2.2), підвищує P_e і, відповідно, наближає систему «плазма-конденсат» до термодинамічної рівноваги. Крім того зазначене вище усереднення енергії розпилених атомів при підвищених тисках робочого газу викликає зниження дисперсії σ_E^2 , і, як наслідок, підвищення стаціонарності процесу конденсації.

Раніше нами встановлено [25, 62-63], що за умов Фольмера-Вебера перехід від конденсації суцільних плівок до прояву просторово-розподіленої селективності зародження та росту конденсату відбувається при $\xi, < 0.1 \div 0.5$. Разом з тим згідно (2.1), при досить низьких і незмінних в часі відносних пересиченнях, тиск осаджуваного пару P_a пропорційний рівноважному тиску P_e , що пояснює високу швидкість формування водяної паморозі. Виходячи з цього можна стверджувати, що швидкість нарощування пористих систем при малих значеннях ξ буде вища в системі «плазма-конденсат», ніж в системі «пар-конденсат».

Коротко розглянемо причини формування пористих систем поблизу термодинамічної рівноваги. Спочатку відзначемо, що мала поверхнева щільність адатомів при наближенні до термодинамічної рівноваги виключає флуктуаційне їх об'єднання в закритичні зародки. Виходячи з цього конденсація можлива тільки при закріпленні окремих адатомів на ростовій поверхні. Разом з тим за відсутності конденсації ($\xi = 0$) та при підстановці (2.2) в (2.1) можна отримати вираз для критичної енергії десорбції E_c в наступному виді:

$$E_c = k_b T_c \ln \frac{P_a}{\Theta} \quad (2.7)$$

Фізичний зміст енергії E_c полягає в тому, що вона розділяє весь спектр можливих енергій десорбції, що притаманні різним активним центрам ростової поверхні, на дві частини. Так, за умов $E_{def} > E_c$, відбувається закріплення адатомів на відповідних активних центрах і, навпаки, при $E_{def} < E_c$ на активних центрах адатоми не закріплюються. Згідно до виразу (2.7), при підвищенні температури ростової поверхні T_c або при відповідному зменшенню ξ , відбувається

підвищення E_c . Це в свою чергу зменшує поверхневу щільність активних центрів ростової поверхні, на яких можливе закріплення адатомів. Таким чином формування конденсатів відбувається виключно за рахунок закріплення окремих адатомів на активних центрах з підвищеною енергією десорбції ($E_{def} > E_c$). В цьому випадку процеси нуклеації за умов Фольмера-Вебера і подальший ріст конденсату характеризуються добре вираженим проявом просторово розподіленої селективності, тобто формуванням пористих структур.

2.2 Пристрій для отримання пористих композитів C/Ni і C/Zn

Для отримання пористих наносистем була розроблений нами технологічний підхід [60], що пов'язаний з конденсацією зворотніх дифузійних потоків розпиленої магнетроном речовини. Схематичне зображення перетину магнетронного розпилювача, в заглибленні середньої частини якого знаходиться підкладка, наведено на рисунку 2.1.

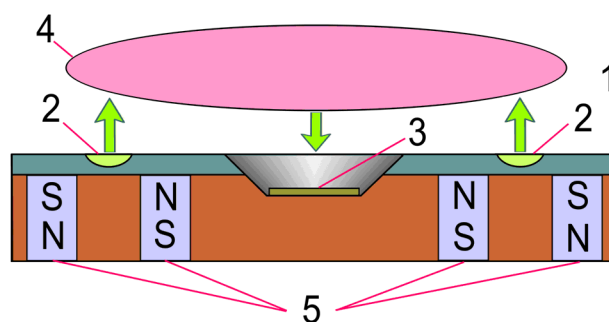


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення перетину магнетронного розпилювача з розміщеною в ньому підкладкою 3 (1 – мішень речовини, що розпилюється; 2 – зона ерозії; 4 – зона повної термалізації розпилених атомів; 5 – магнітна система).

Особливості формування конденсатів на підкладках, що розміщені в заглибленні магнетронного розпилювача, задовільняють усі викладені вище фізичні передумови формування пористих наносистем. Так в цьому випадку конденсат на підкладці 3 перебуває під від'ємним потенціалом магнетрона, що визначає дію плазми на ростову поверхню і, як наслідок, знижує енергію

десорбції та ξ . При цьому стаціонарність процесу конденсації і відтворюваність структурно-морфологічних характеристик забезпечуються нелінійно пов'язаними між собою T_c , ξ та потоком осаджуваної речовини. Важливе значення в таких зв'язках відіграє підвищений тиск робочого газу, в якості якого нами використаний Ar. Так при $P_{Ar}=5\div 8$ Па розпилені атоми, маючи малу довжину вільного пробігу [59], повністю термалізуються в зоні 4, а потім частина з них в іонізованому стані під дією електричного поля дрейфує в область розташування підкладки 3 (див. рис. 2.1). Таким чином з підвищенням підведеної до магнетронного розпилювача потужності збільшується потік осаджуваної речовини і, водночас, дія підвищеного потоку іонів плазми на ростову поверхню підвищує її температуру T_c . Накопичення розпиленої речовини біля підкладки та нелінійний зв'язок між осаджуваним потоком речовини і T_c визначають самоорганізацію низьких стаціонарних пересичень. В свою чергу самоорганізація є передумовою відтворюваності структурно морфологічних характеристик отриманих пористих наносистем навіть при зміні P_{Ar} та потужності магнетронного розпилювача P_w в певних зонах [55]. Більш детально фізичні процеси самоорганізації малих ξ та відповідна математична модель нами викладені в [60].

Як показали попередні дослідження, за наявності в робочому газі деякої критичної концентрації хімічно активних домішок (водню, кисню або азоту) формуються суцільні суцільні плівки гідридів, оксидів або нітридів металів. Маючи це на увазі, в якості робочого газу ми використовували глибоко очищений за методикою [64] Ar. За викладеною вище методикою, отримання композитів відбувалося в два етапи. На першому з них на лабораторному склі формувалися прекурсори у вигляді пористих наносистем Ni або Zn, а потім шляхом розпилення графіту наносилися конденсати вуглецю.

2.3 Закономірності структуроутворення пористих композитів C/Ni і C/Zn

На рисунку 2.2 предствлені РЕМ – зображення структури пористих систем Zn (а, б) та Ni (в). Різні за морфологічними характеристиками конденсати Zn були отримані при $P_{Ar}=6$ Па і $P_w=50$ Вт (а) і $P_{Ar}=8$ Па і $P_w=20$ Вт (б), а пористі шари Ni формувалися при $P_{Ar}=5$ Па і $P_w=60$ Вт.

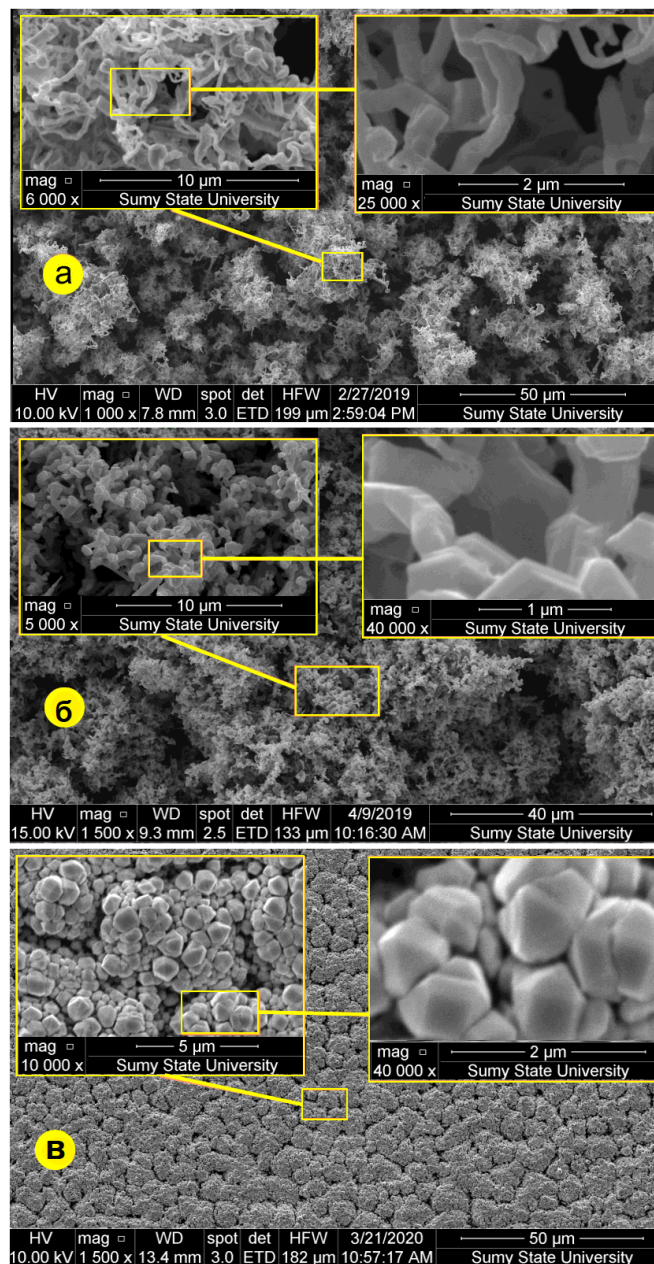


Рисунок 2.2 – Структурно-морфологічні характеристики пористих конденсатів Zn, отриманих при $P_w=50$ Вт (а) і $P_{Ar}=6$ Па (а) та $P_w=20$ Вт і $P_{Ar}=8$ Па (б) а також Ni, отриманих при $P_{Ar}=5$ Па і $P_w=60$ Вт (в).

Ефективна товщина шарів складала величину ~ 50 мкм для Zn і ~ 10 мкм для Ni. Зміна технологічних умов формування конденсатів цинку призведе до переходу від структур на основі нанониток до формування пористості на основі об'ємних кристалів (див. рис. 2.2 а, б). Аналіз наведених на рисунку 2.2 структур при різних збільшеннях вказує на добре виражену їх пористість, як на мікро– так і на нанорівні. При цьому присутність огранки структурних фрагментів свідчить про їх монокристалічну будову.

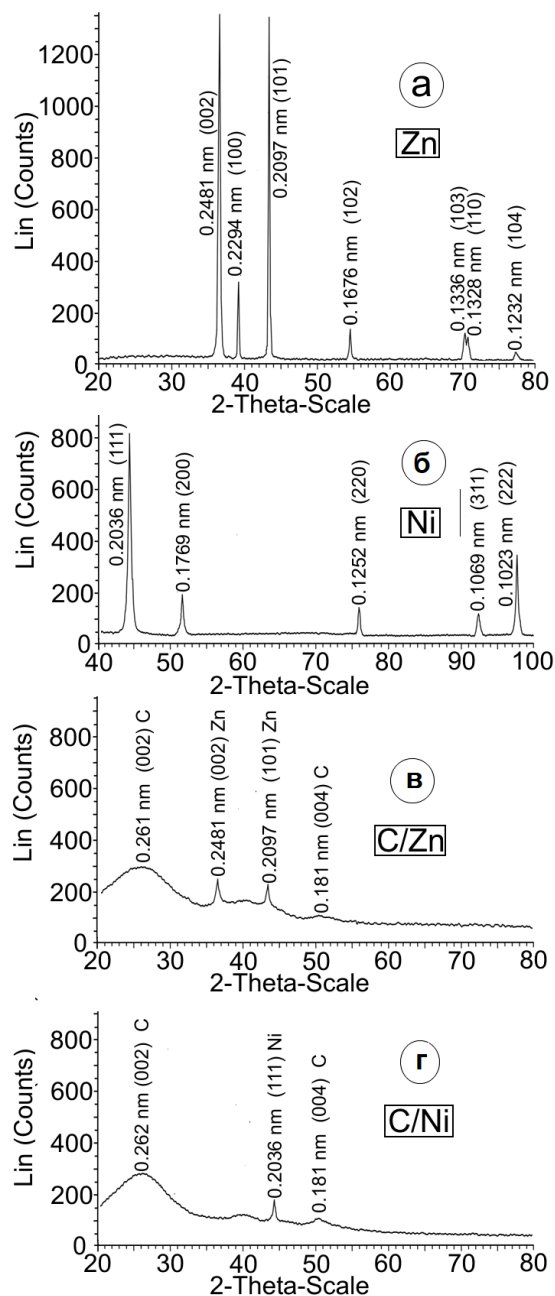


Рисунок 2.3 – Результати рентгено–фазового аналізу пористих систем Zn (а) і Ni (б), а також композитів C/Zn (в) і C/Ni (г).

Рентгено-фазовий аналіз пористих систем, зображення яких представлено на рисунку 2.2, вказує на формування кристалічних фаз на основі ГЦУ і ГЦК фаз з параметрами, що відповідають Zn і Ni (рис. 2.3 а, б). При цьому зміна форми та розмірів структурних фрагментів пористих систем Zn (див. рис. 2 а і 2 б) не впливає на результати рентгено-фазових досліджень. Також звертає на себе увагу добре виражена текстура росту конденсатів Ni (див. рис. 2.3 б), при якій (111) Ni || площині підкладки.

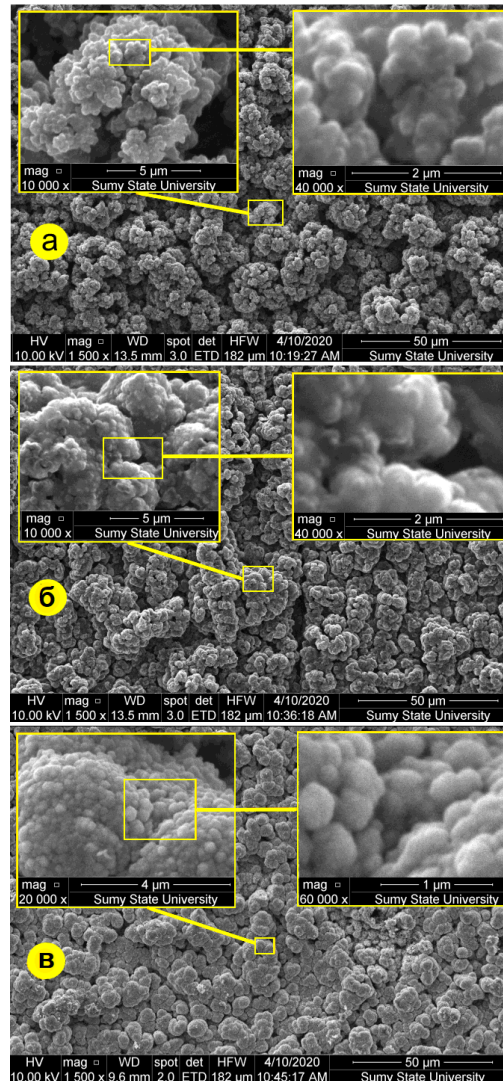


Рисунок 2.4 – РЕМ - зображення поверхні вуглецевих конденсатів, що отримані на цинкових пористих системах (а – в якості прекурсора використана пориста система Zn, що представлена на рис.2.2 а; б – в якості прекурсора використана пориста система Zn, що представлена на рис.2.2 б) та на пористому Ni (в).

При конденсації в умовах, наближених до термодинамічної рівноваги, така текстура пояснюється найбільш щільною упаковкою (111) Ni, що визначає підвищену енергію десорбції адатомів з цієї кристалографічної площини. За цих умов габітуси ГЦК кристалів також переважно формуються на основі (111) та споріднених до неї інших площин [60]. При цьому (111) Ni можуть виступати в якості каталізаторів для формування графіту або графену [66, 66], що, певною мірою, визначав вибір пористих структур Ni в якості прекурсора для подальшого нарощування вуглецю.

Усі вуглецеві конденсати були сформовані на базових пористих структурах Zn і Ni при однакових технологічних параметрах ($P_{Ar}=7$ Па і $P_w=80$ Вт). Це дозволяло визначити вплив матеріалу та структурно–морфологічних характеристик прекурсорів на структуроутворення вуглецевих шарів. Ефективна товщина вуглецевих шарів складала приблизно $12\div 15$ мкм. Із представлених на рис. 2.4 а і 2.4 б РЕМ – зображень можна зробити висновок про майже відсутній вплив на структуроутворення вуглецевих конденсатів структури цинкових прекурсорів. Разом з тим, як показують РЕМ–дослідження при великих збільшеннях, структура конденсатів С, вирощених на Ni на нанорівні має більш розвинену поверхню (див. рис. 2.4 в). Слід зауважити, що співставлення морфології пористих систем С при різних збільшеннях дозволяє говорити про самоподібність структурних форм. В свою чергу це свідчить про фрактальну будову пористих систем С.

Детальні РЕМ–дослідження поверхні композитів C/Zn дозволили виявити більш яскраві на загальному фоні включення (див. рис. 2.5). Формування такого контрасту є наслідком знижених значень роботи виходу вторинних електронів. При цьому дослідження включень при великих збільшеннях показали, що вони в окремих випадках не однорідні за структурою, тобто мають в своєму складі наностінки (C_n) або нановолокна вуглецю (див. рис. 2.5 а). Із літературних джерел відомо [67-68], що C_n здебільшого мають товщину $3\div 10$ нм та представляють собою рентгеноаморфний або кристалічний матеріал з високим потенціалом

використання в якості автокатодів. Найбільш ймовірно, в нашому випадку нановолокна представляють собою скручені в трубки наностінки.

Слід зауважити, що такі включення при дії на них електронів РЕМ не накопичують від'ємний заряд і відповідно не створюють навколо себе темний фон. Разом з тим існують більш яскраві включення, які при дії на них пучка електронів поступово накопичують на собі їх заряд. Наявність таких включень легко виявити при їх яскравому свіщенні на добре вираженому темному фоні (див. рис. 2.5 б). В цьому випадку включення поєднують в собі високі діелектричні і емісійні характеристики, що дозволяє зробити припущення про їх алмазне походження. Вуглецеве походження включень і відповідне локальне формування алотропних модифікацій вуглецю підтверджується їх елементним складом. Так EDX-дослідження елементних складів включень свідчать про те, що їх основу складає вуглець (див. рис. 2.6), а присутність в спектрах піків кисню та цинку пояснюється адсорбцією води на розвиненій поверхні пористого вуглецю та наявністю прекурсора із Zn.

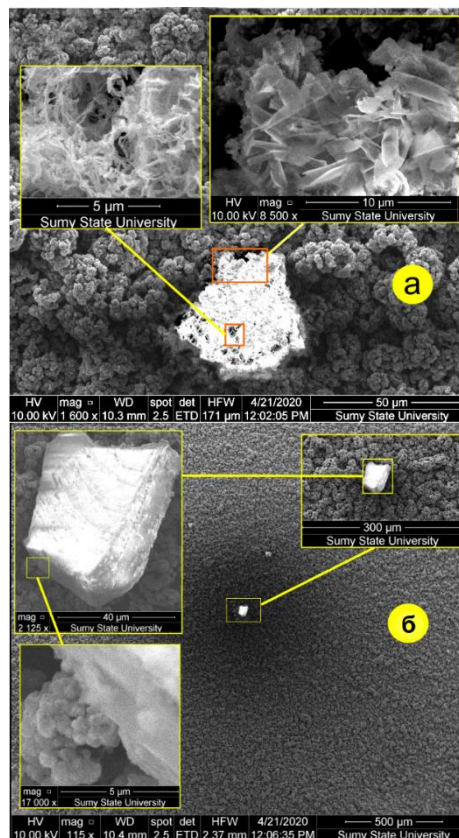


Рисунок 2.5 – Результати РЕМ – досліджень структури включень в композитах C/Zn.

Разом з тим рентгено-фазові дослідження композитів C/Zn і C/Ni показують, що поряд з окремими дифракційними максимумами Zn і Ni на рентгенограмах присутні характерні для турбостратного графіту досить розмиті максимуми (002) і (004) (див. рис. 2.3 в, г).

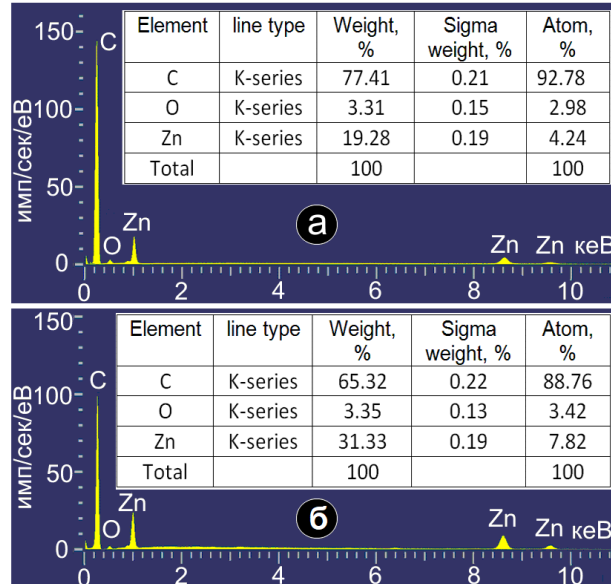


Рисунок 2.6 – Результати EDX – досліджень елементного складу локальних участків композитів C/Zn, що мають включення у вигляді наностінок (а) та алмазну фазу (б).

Присутність в отриманих наносистемах різних алотропних модифікацій вуглецю можна пояснити наближенням умов конденсації до термодинамічної рівноваги, що є передумовою для формування значної шорсткості ростової поверхні. За цих умов в системі «плазма-конденсат» дія плазмових потоків на локальні участки ростової поверхні з часом буде змінюватися по різному. Наприклад, навколо виступаючих частин ростової поверхні напруженість електричного поля буде мати більш високі значення і, як наслідок, дія іонних потоків плазми також буде підвищена. З цих причин в різних місцях ростової поверхні буде підвищуватися локальна температура і відповідним чином змінюватися положення критичної енергії E_c в спектрі можливих енергій десорбції. Зазначені особливості зміни умов конденсації на локальному рівні і призводять до зародження та росту того чи іншого алотропу.

3 ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ ШАРІВ ОКСИДУ ЦИНКУ ТА КОМПОЗИТІВ Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO

3.1 Фізичні основи та технологічні особливості отримання пористих базових шарів цинку

При отриманні пористих систем Zn спочатку на підкладки з лабораторного скла за допомогою двох магнетронних розпилювачів наносилися двошарові контактні площинки на основі Cr і Au (рис. 3.1). При цьому, з метою підвищення адгезії, контактні площинки формувалися при температурі 320 °С в безперервному циклі, тобто при повільному зменшенні швидкості нанесення хромового шару поступово збільшувалася швидкість нанесення плівки із золота. Загальна товщина контактних площинок становила 0.8 мкм. Необхідність попереднього нанесення контактних площинок обумовлена тим, що механізм зародження пористих структур Zn і подальшого їх нарощування залежать від природи поверхні підкладки. Отже, маючи на увазі перспективу використання пористих шарів в якості електродів літій-іонних акумуляторів, їх формування необхідно проводити на підкладках з провідним шаром.



Рисунок 3.1 – Схематичне зображення перетину багатошарової структури Cr/Au/Zn/ZnO/NiO.

На наступному етапі на контактних площинках Cr + Au були отримані пористі шари Zn трьох типів (див. рис. 3.2). Для цього була використана розроблена авторами методика магнетронного розпилення цинку і подальша конденсація його парів поблизу термодинамічної рівноваги. При цьому, як робочий газ використовувався глибоко очищений за допомогою методики [65] Ar.

Оскільки методика формування пористих шарів Zn детально нами викладена в [70], зупинимося тільки на деяких фізичних аспектах структуроутворення пористих систем і управління цим процесом.

При низьких пересиченнях конденсованих парів дифузійне поле адатомів розвинене слабо і флуктуаційне об'єднання адатомів в закритичні зародки виключається. У зв'язку з цим найбільш важливою особливістю формування конденсатів при критично малих пересиченнях є вбудовування окремих адатомів в активні центри ростової поверхні. Оскільки щільність активних центрів з високою енергією десорбції на ростовій поверхні носить обмежений характер, зародження надкритичних зародків спостерігається на достатній відстані між ними (див. рис. 3.3).

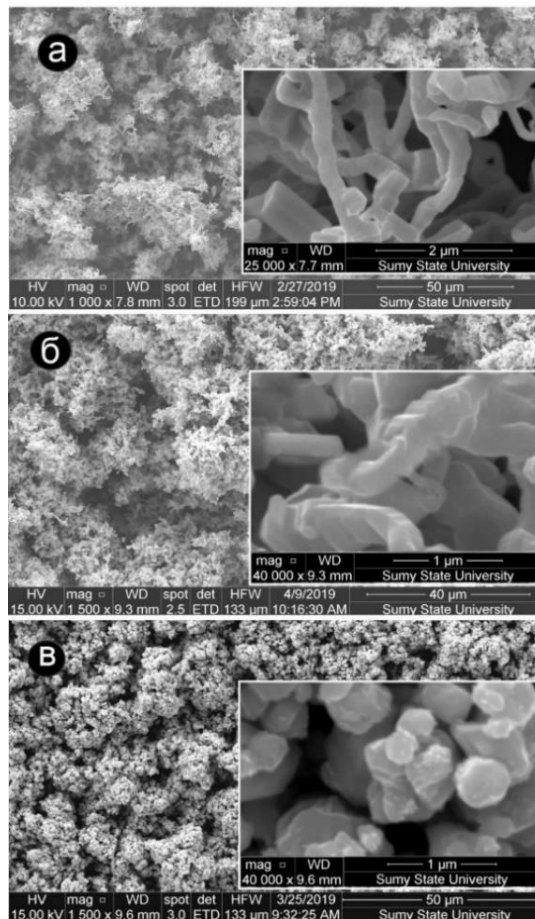


Рисунок 3.2 – РЕМ-зображення морфології поверхні конденсатів Zn, отриманих в трьох зонах зміни технологічних параметрів.

У подальшому конденсат формується без вторинного зародкоутворення. В цьому випадку переважне закріплення адатомів відбувається тільки на кристалографічних площинах зародків з максимальною упаковкою атомами. Тим самим, реалізуються більш високі енергії хімічних зв'язків адатомів і відповідний спрямований ріст зародків (див. рис. 3.2).

Подальша конденсація цинку призводить до формування нових активних центрів. В якості останніх можуть виступати місця на ростовій поверхні з негативною кривизною і поверхневі структурні дефекти. Найбільш ймовірно такі активні центри з'являються в місцях зрощування первинних зародків. В кінцевому підсумку на зазначених активних центрах відбувається зародження нових структурних фрагментів, а викладена послідовність етапів конденсації і визначає формування пористих структур. При цьому, незначно підвищуючи пересичення конденсуючих парів, можна підключити до процесу структуроутворення інші менш упаковані атомами кристалографічні площини структурних фрагментів Zn. В цьому випадку нарощування конденсату на інших кристалографічних площинах визначатиме об'ємний характер росту кристалів. Таким чином, незначно змінюючи малі пересичення конденсованих парів, можна отримати пористі структури на підставі неповного зрощення нанониток або об'ємних кристалів (див. рис. 3.2). Очевидно, в цьому випадку стоїть гостро питання управління пересиченням і відтворюваністю отриманих пористих шарів. Так добре відомо, що поблизу термодинамічної рівноваги тиск парів цинку над ростовою поверхнею має дещо перевищувати значення рівноважного тиску. Оскільки Zn відноситься до металів з підвищеною летючістю або з підвищеним значенням рівноважного тиску, реалізувати значну швидкість нарощування пористих структур Zn відносно просто. Однак, вирішення питання стаціонарності процесу конденсації представляє досить складне технологічне завдання. Так при його вирішенні необхідно враховувати зміну морфології ростової поверхні в процесі нарощування конденсату, яка може впливати на пересичення конденсуючих парів. У зв'язку з цим для реалізації стаціонарної конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги нами був розроблений

технологічний підхід, заснований на самоорганізації малих пересичень [70]. Основою такої самоорганізації є нелінійна взаємозалежність таких технологічних параметрів, як інтенсивність осаджуваного потоку, температура ростової поверхні та відносне пересичення.

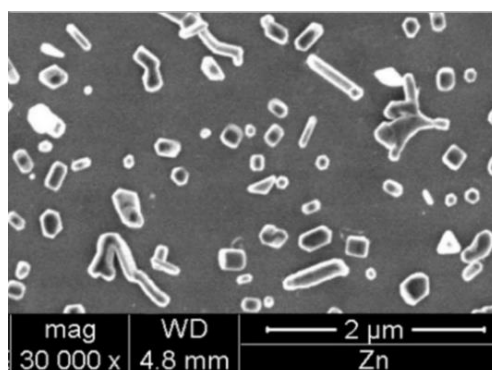


Рисунок 3.3 – Етап зародження конденсатів Zn.

Необхідні для цього розпилювальний пристрій і математична модель процесу самоорганізації нами розглянуті в [30]. При цьому було встановлено існування зон зміни вище перерахованих технологічних параметрів, в межах яких можна отримати пористі шари Zn з приблизно однаковими структурно-морфологічними характеристиками [54, 55]. Таким чином, зміна в межах зон технологічних параметрів не впливає на стаціонарність процесу конденсації, що визначає стаціонарність технологічного процесу і, як наслідок, відтворюваність структурно-морфологічних параметрів. Відповідно трьом зонам зміни технологічних параметрів і були отримані три види пористих структур цинку (див. рис. 3.2). У разі реалізації гранично слабких пересичень утворюються пористі структури у вигляді пов'язаних між собою нанониток (рис. 3.2 а), а при поступовому підвищенні відносного пересичення спостерігається перехід до пористих утворень на основі об'ємних кристалів (рис. 3.2 б, в).

3.2 Формування пористих шарів Zn/ZnO

Для збереження на прийнятному рівні провідності отримання системи Zn/ZnO проводилося двома способами. Для реалізації першого з них попередньо була відпрацьована методика формування плівок ZnO. Для цього використовувався метод реактивного магнетронного розпилення Zn в суміші аргону і кисню (Ar-70%, O₂-30%) при температурі 240 °С. ПЕМ-дослідження плівок ZnO свідчать про їх полікристалічну будову з параметрами гексагональної щільно упакованої решітки, які відповідають оксиду цинку (див. рис. 3.4 б). При цьому осадження плівки на протязі 5 хв. дозволяє формувати плівку NiO товщиною ~60 нм.

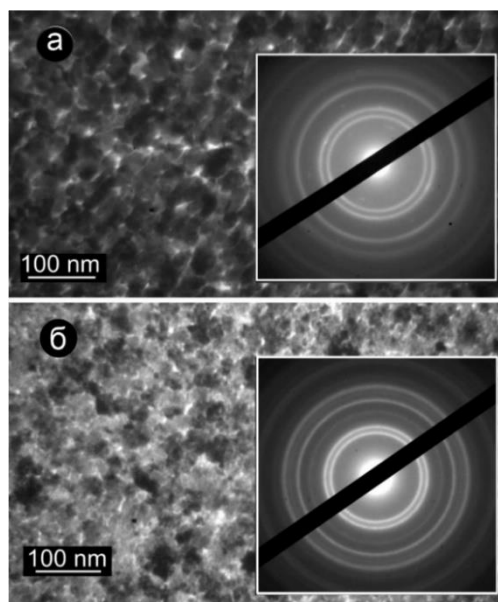


Рисунок 3.4 – ПЕМ – зображення мікроструктур і відповідних їм електронограм плівок NiO (а) і ZnO (б).

Надалі методика отримання плівок ZnO була використана для нанесення останніх на раніше отримані пористі шари Zn (див. рис 3.2). Беручи до уваги час осадження, максимальна товщина плівок ZnO, сформованих на структурних фрагментах пористих шарів Zn становила приблизно 80-120 нм. При цьому в якості параметра оптимізації при виборі товщини плівки ZnO виступало підвищення поперечного опору пористих шарів Zn/ZnO в порівнянні з опором

шарів Zn не більше ніж на два порядки, тобто від $5 \div 13$ до $1200 \div 1350$ Ом. Представлені на рисунку 3.5 а результати дослідження елементного складу пористих систем Zn/ZnO підтверджують присутність оксиду цинку.

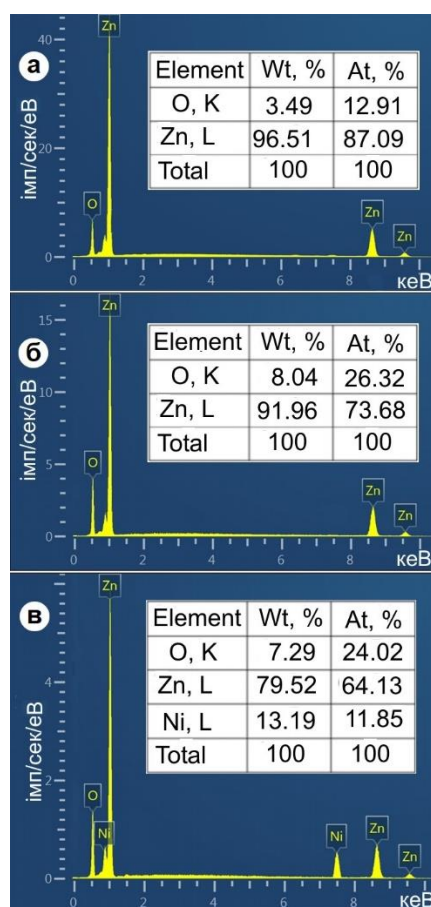


Рисунок 3.5 – Елементний склад пористих шарів Zn/ZnO (а - після нанесення плівки ZnO; б - після часткового окислення пористих систем Zn), в - шарів Zn/ZnO/NiO.

Другий варіант отримання наносистем Zn/ZnO заснований на методі окислення тільки поверхневого шару попередньо отриманих пористих шарів Zn. Процес часткового окислення проводився в атмосфері повітря при температурі 350 °C протягом 0.5 години. При цьому використовувався початковий швидкий розігрів зразків ($\sim 16 \div 21$ градусів за секунду) до температури окислення, а закінчення цього процесу здійснювалося при витягуванні зразка із термостата. Підвищення концентрації кисню приблизно до 26 ат. % (див. рис. 3.5 б) і поперечного опору пористих шарів від $5 \div 13$ до $1450 \div 1600$ Ом підтверджують

поверхнєве окислення структурних фрагментів Zn. Як впливає з рисунку 3.6, в процесі часткового окислення відбулися деякі морфологічні зміни в пористих шарах. Так, зіставляючи зображення морфології поверхні Zn (рис. 3.2) і Zn/ZnO (рис. 3.6) можна зробити висновок про те, що в процесі окислення на поверхні структурних фрагментів з'являються опуклості і обмежена кількість тонких віскерів ZnO.

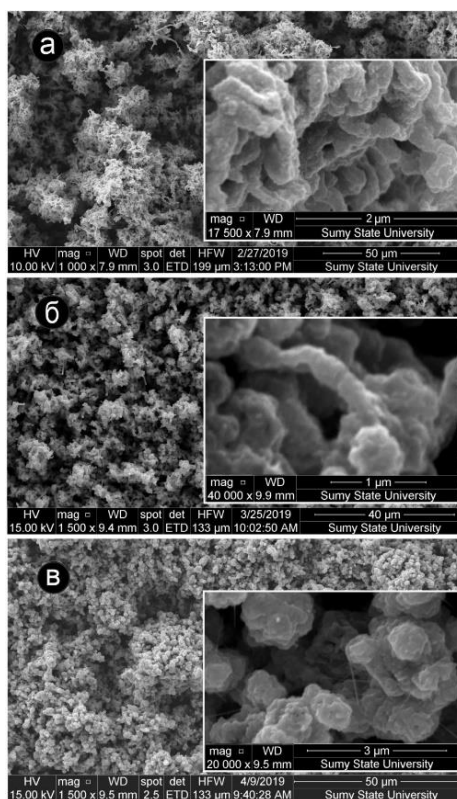


Рисунок 3.6 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn/ZnO після часткового окислення пористих шарів Zn, отриманих в трьох зонах зміни технологічних параметрів (див. рис. 3.2).

На рисунку 3.7 представлені рентгенівські дифрактограми від шарів Zn/ZnO, отриманих при частковому окисненні (а) і при нанесенні плівки ZnO (б). Незалежно від методу формування оксидної плівки на поверхні шарів Zn, в обох випадках на рентгенівських дифрактограмах присутні дифракційні максимуми, як Zn, так і ZnO (див. рис. 3.7).

3.3 Формування пористих тришарових композитів Zn/ZnO/NiO

Попередньо нами були проведені дослідження закономірностей структуроутворення плівок оксиду нікелю методом магнетронного реактивного осадження в киснево-аргоновому середовищі.

З представлених на рисунку 3.4 а результатів ПЕМ-досліджень можна зробити висновок про полікристалічну будову плівок NiO. Проведені на підставі електроннограм розрахунки вказують на присутність кристалічної ґратки з міжплощинними відстанями, близькими до відповідних відстаней в кристалах NiO (див. табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Табличні та експериментальні значення міжплощинних відстаней кристалів NiO.

Табличні дані				Експериментальні результати
ГЦК ґратка, просторова група $Fm\bar{3}m$		Тригональна ґратка, просторова група $R\bar{3}m$		
hkl	d_{hkl} , нм	hkl	d_{hkl} , нм	d_{hkl} , нм
111	0,2410	101	0,2419	0,245
200	0,2080	012	0,2088	0,210
220	0,1476	110	0,1477	0,150
311	0,1259	104	0,1476	0,131
222	0,1206	113	0,1259	0,122
		202	0,1206	

На перший погляд, виходячи з розташування на електроннограмі дифракційних максимумів, плівки NiO мають ГЦК ґратку просторової групи $Fm\bar{3}m$. Разом з тим аналіз літературних джерел [55, 71] вказує на те, що при температурах менших 252 °C відбувається фазовий перехід від ГЦК фази до структурного стану на основі тригональної сингонії. При цьому близькість значень міжплощинних відстаней двох структурних станів (див. табл. 3.1) не дозволяє за допомогою електроннограм встановити їх відмінність. Таким чином, необхідно вважати, що отримані конденсати NiO мають тригональну ґратку. При подальшому нанесенні плівки NiO на отриману при конденсації плівки ZnO

двошарову систему Zn/ZnO поперечний опір тришарової системи Zn/ZnO/NiO в порівнянні з вихідним опором зріс приблизно на один порядок. Однак, в цьому випадку опір тришарової системи Zn/ZnO/NiO приблизно на три порядки менший за опір, що мають повністю окислені пористі шари ZnO. Наявність дифракційних максимумів, що належать сполуці NiO, при рентгеноструктурних дослідженнях шарів Zn/ZnO/NiO, нами не виявлено.

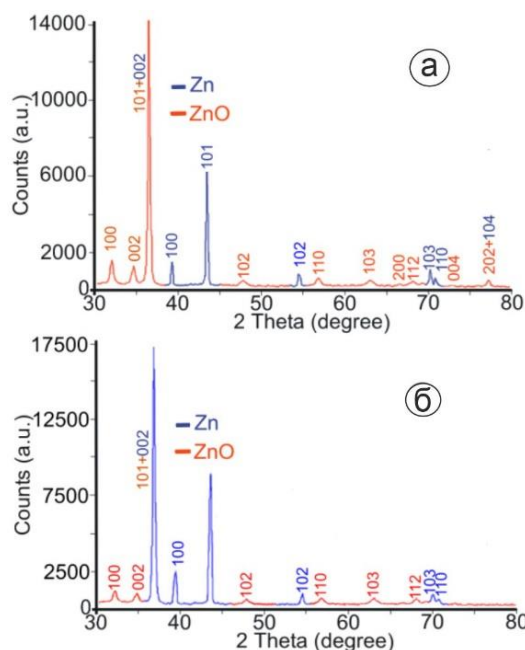


Рисунок 3.7 – Рентгенівські дифрактограми від шарів Zn/ZnO, отриманих при частковому окисненні (а) і при нанесенні плівки ZnO (б).

Поряд з цим EDX-аналіз елементного складу дозволив встановити наявність в конденсатах нікелю на рівні 11,85 ат. % (див. рис.3.5 в). При цьому концентрація кисню після нанесення плівки NiO також збільшилась на величину 11.11 ат. %, що вказує на майже стехіометричний її елементний склад. Слід також підкреслити, що технологічні умови нанесення плівки NiO на наносистему Zn/ZnO повністю співпадали з технологічними умовами отримання плівок NiO, структура та фазовий склад яких представлені на рис. 3.4 а. Виходячи із зазначеного вище, можна стверджувати про наявність плівки оксиду нікелю на фрагментах наносистеми Zn/ZnO з максимально можливою товщиною ~60 нм.

На рисунку 3.8 представлені PEM – зображення перетину композиту Zn/ZnO/NiO, а також якісний розподіл цинку, кисню і нікелю по товщині на

підставі розподілу атомів з відповідним характеристичним рентгенівським випромінюванням. Узагальнений елементний склад цього композиту наведений на рисунку 3.5 в. З представлених на рисунку 3.8 результатів дослідження можна зробити висновок про те, що складові кисню та нікелю локалізовані на поверхневому шарі товщиною приблизно 5 мкм.

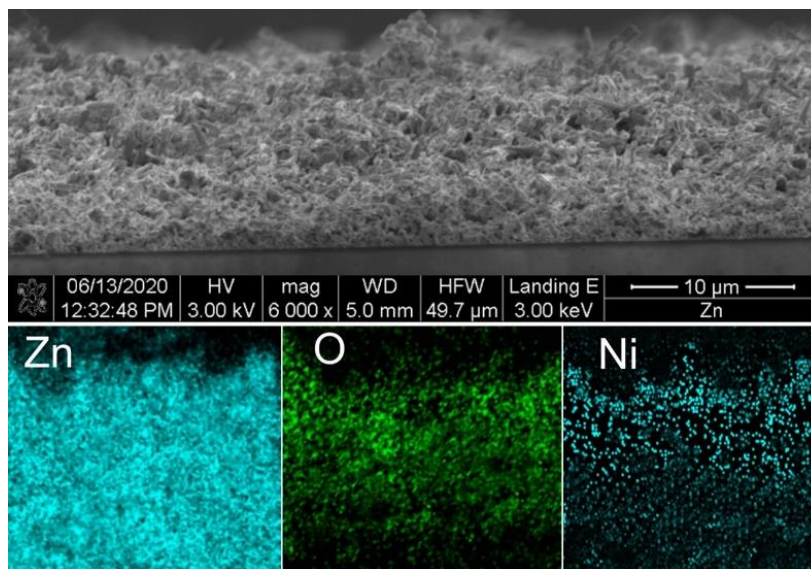


Рисунок 3.8 – РЕМ - зображення перетину шару Zn/ZnO/NiO, та розподіл цинку, кисню та нікелю по його товщині.

4 АВТОМАТИЗОВАНИЙ КОМПЛЕКС ВИМІРЮВАННЯ ВОЛЬТ-АМПЕРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

4.1 Принцип вимірювання електричних характеристик

Вимірювання параметрів об'єктів мікро- та наноелектроніки ставлять нові та підвищені вимоги до засобів вимірювальної техніки, в тому числі напруги та струму. Наприклад, вимірювання параметрів діелектриків або високоомних провідників потребує контролю дуже малих струмів та вимірювання значних опорів. Джерела стабільної постійної напруги та струму необхідні для електроживлення різноманітних технологічних об'єктів та пристроїв при проведенні електрофізичних параметрів.

В мікроелектроніці та нанотехнологіях існує гостра необхідність різноманітних приладах для вимірювання постійних на змінних струмів та напруг, параметрів пасивних та активних компонентів, забезпечення електроживлення пристроїв, в яких вони використовуються та ін.

При проведенні експериментальних досліджень характерним є як відносно повільний дрейф результатів вимірювань, так і швидкий дрейф, який виникає в результаті існування шумів та інших випадкових складових. Останній фактор вимушують ускладнювати прилади для тестування пристроїв та вводити в них нові методи вимірювань.

Велика кількість фірм, наприклад, Keithly, Tektronix, Rohde & Schwarz GmbH & Co KG та інші займаються розробкою та серійним випуском різноманітних контрольно-вимірювальних пристроїв для потреб мікроелектроніки. Звичайно, навіть такі компанії не можуть виробляти все, що потрібно для інструментального та метрологічного забезпечення електро- та радіотехнічних вимірювань.

Забезпечивши пристрої послідовними інтерфейсами виробники контрольно-вимірювальних пристроїв не забезпечують кінцевого споживача програмним забезпеченням для роботи з пристроєм, а лише наводять протокол обміну між пристроєм та зовнішніми обчислювальними системами.

На даний час виробники не забезпечують споживачів їх продукції повноцінними принциповими та функціональними схемами, оскільки вони є предметом комерційної таємниці, а надають лише інструкції користувача.

Узагальнена функціональна схема комбінованих вимірювальних пристроїв (рисунок 4.1) для вимірювань на постійному струмі в загальному випадку складається з джерела постійного струму (I) або напруги (U) з цифровим задаванням їх номіналів та цифрових вимірювачів струму (Imeter) та напруги (Vmeter).

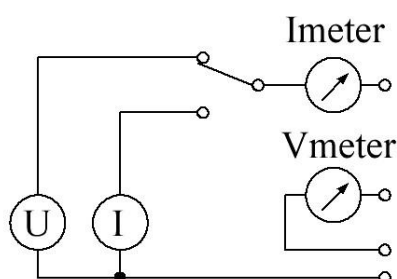


Рисунок 4.1 – Узагальнена функціональна схема комбінованого вимірювального пристрою.

Виходячи з наведеної на рисунку 4.1 функціональної схеми можна отримати різноманітні варіанти вимірювальних схем.

Одним з найпоширеніших методів вимірювання електрофізичних параметрів мікроелектронних пристроїв є отримання вольт-амперних характеристик (ВАХ). ВАХ можуть бути отримані шляхом вимірювання напруги на досліджуваному об'єкті при протіканні через нього струму від високо стабільного джерела струму, а також шляхом вимірювання струму, який протікає через зразок при подачі від зовнішнього джерела стабілізованої постійної напруги. Останній варіант є прийнятнішим для апаратної реалізації оскільки отримання стабільної напруги простішими способами та не потребує високовольтного джерела напруги, як для джерела постійного струму, що є безпечним для використання при експериментальних дослідженнях електрофізичних характеристик.

Вимірювання струму здійснюється двома шляхами безпосереднім або непрямим методом. В першому випадку амперметр вмикається в розрив електричного кола та його показання фіксують струм в колі, але для вимірювання струмів менше 1мА такий метод може давати досить значні похибки, що є неприйнятним. Водночас при вимірюваннях параметрів мікроелектронних пристроїв досить часто використовують надмалі напруги на струми, при яких вони працюють. В цьому випадку характеристики елементів, які при напругах більше 1В лінійні, можуть відхилятися від лінійної, оскільки зумовлені як дискретністю потоку частинок з фіксованим зарядом так і наявністю шумової складової.

Навіть ідеальний резистор має на виході шумовий струм, середньоквадратичне значення якого визначається виразом:

$$I_{ш} = \sqrt{4kT\Delta f/R}$$

де $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постійна Больцмана; T – абсолютна температура (в градусах Кельвіна); Δf – полоса частот (в герцах); R – опір резистора.

На клеммах резистора також діє шумова ЕРС

$$U_{ш} = \sqrt{4kT\Delta fR}$$

Таким чином, при вимірюванні малих струмів (значні значення опору R), при малих напругах на досліджуваному зразку, необхідно використовувати підходи, які дозволять зменшити вплив зовнішніх факторів (шумів) та отримати найбільш достовірні результати.

Для вимірювання струмів від 1мкА до 1пА звичайний метод двоточкового вимірювання струму шляхом вимірювання падіння напруги на досліджуваному зразку є недоцільним, оскільки окрім наведених вище факторів на точність результату також впливають параметри вольтметра, яким здійснюються

вимірювання, що призводить до виникнення похибки вимірювання та є неприпустимим.

З метою вибору оптимального методу вимірювання малих струмів проаналізовано існуючі методи вимірювання (двоточковий, мостовий, перетворювач струм-напруга) та визначено, що найбільш оптимальним для вимірювання струмів в діапазоні 200пА – 2мА є останній.

Використання стандартних амперметрів-мультиметрів є недоцільним (мінімальний діапазон вимірювання яких складає 20мкА, а похибка $\pm(2\%+3$ молодших розряди) в реальних умовах, що не дає зазначеної точності. Необхідно відмітити, що подібні мультиметри позбавлені послідовного інтерфейсу та не забезпечують передачу даних до автоматизованих систем збору та обробки даних.

4.2 Апаратна реалізація пристрою для отримання вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ)

Враховуючи вказане розділі 4.1 актуальною є розробка автоматизованого комплексу для вимірювання електрофізичних параметрів, який дозволить сумістити в одному пристрої наступні елементи:

- джерело постійної стабільної напруги від 0 до 15 В (з можливістю інверсії вихідної напруги) з кроком зміни 0,015В з цифровим задаванням автоматизованою системою збору та обробки даних;
- електронний амперметр з діапазоном вимірювання 200пА – 2мА (роздільна здатність $\pm(1\%+3$ молодших розряди), теоретична роздільна здатність не гірша ± 5 пА в діапазоні 0-200пА) з автоматизованим вимірюванням струму та передачею результату до автоматизованої системи збору та обробки даних;
- можливість локального та віддаленого керування вимірювальним комплексом.

Аналіз існуючих мікропроцесорних систем, які знайшли широке застосування в різноманітних промислових пристроях дозволив визначитися з

наступною апаратною платформою для реалізації вимірювального комплексу, а саме мікроконтролер ATmega328P виробника MicroChip, який має наступні апаратні характеристики: покращену RISC архітектуру з частотою ядра до 16МГц, таймери лічильники (8 біт та 16 біт) з функцією широтно-імпульсної модуляції (ШИМ) – 6 каналів, 8 каналний аналого-цифровий перетворювач (АЦП), апаратний універсальний асинхронний прийомо-передавач (УАПП) та ін.

4.2.1 Джерело постійної регульованої напруги

Отримання стабільної напруги, яка подається на досліджуваний зразок, являється важливим чинником, що впливає на результат вимірювання.

Реалізувати джерело живлення можливо використовуючи інтегральні лінійні стабілізатори напруги. Останні реалізують дискретний набір вихідних напруг (що взагалі не задовольняє вимоги вимірювального комплексу в плані регулювання вихідної напруги) або з регульованою вихідною напругою. Останній варіант, наприклад LM317, може забезпечити вихідну напругу в діапазоні від плюс 1,25 до плюс 37 В, що не може в повній мірі задовольнити вимоги поставленої задачі.

Використання імпульсних стабілізаторів напруги дозволяє розширити діапазон вихідної напруги до меж від 0,5 – 15 В, але на нижній межі вихідної напруги пульсації збільшаться, що в подальшому суттєво вплине на похибку вимірювань.

Більш доцільним є варіант лінійного стабілізатора напруги з біполярним живленням. Перевагою такого стабілізатора напруги є повне перекриття діапазону $\pm(0-15)$ В, але недоліком є обов'язкове використання двополярного джерела живлення та наявність досить складної схеми апаратної реалізації стабілізатора постійної напруги.

Враховуючи можливі варіанти джерел постійної регульованої напруги оптимальним варіантом є використання програмно-апаратної реалізації джерела напруги за допомогою ШИМ, що дасть змогу формувати вихідну напругу в

діапазоні 0-15 В. Для інвертування вихідної напруги достатнього виконати зміну полярності на вихідних клеммах (до яких підключено об'єкт дослідження) шляхом використання реле. Основними перевагами такого апаратного рішення є забезпечення вихідної стабілізованої напруги в діапазоні 0-15 В з кроком зміни 0,015В та досить проста апаратно-програмна реалізація.

Структурна схема реалізації джерела постійної напруги показана на рисунку 4.2

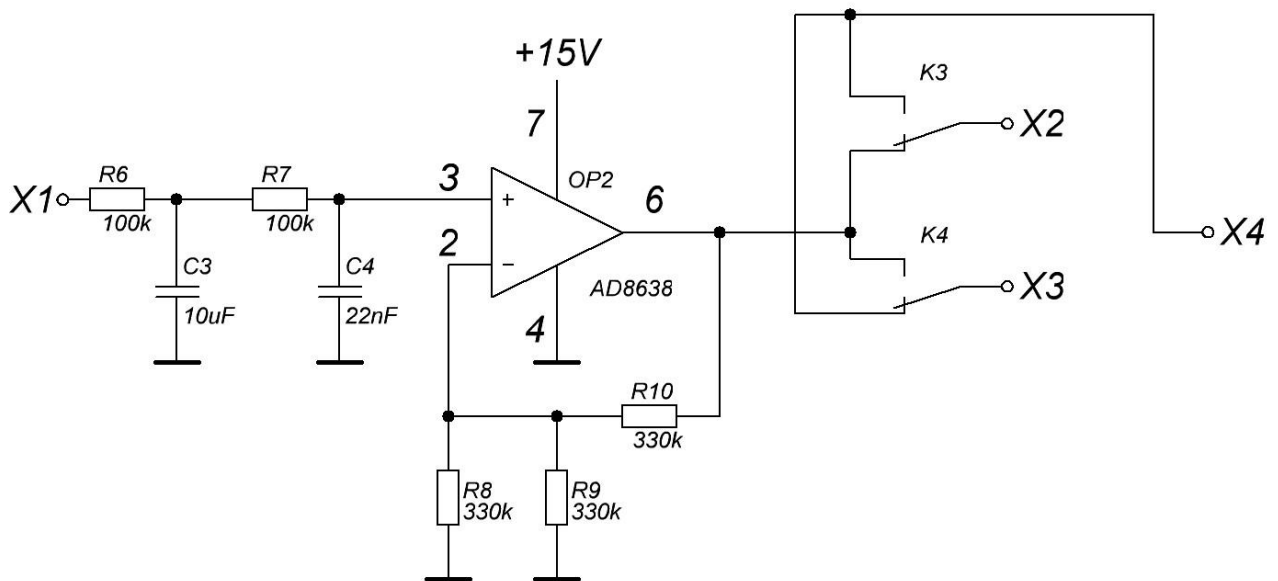


Рисунок 4.2 – Структурна схема джерела постійної напруги.

Досліджуваний зразок підключається до клем X2-X3, електронний амперметр (реалізація якого описана нижче) до клем X4. Напруга, при якій визначається струму зразка задається вимірювальною системою та подається на клему X1 з виходу каналу апаратного формування ШИМ, після підсилювання напруга безпосередньо подається на зразок. Зміна полярності прикладеної до зразку напруги здійснюється шляхом комутації клем реле K3 та K4 при подачі відповідних сигналів мікроконтролером.

Формування стабілізованої напруги в діапазоні 0-15 В здійснюється за допомогою ШИМ – це процес керування тривалістю високочастотних імпульсів (в даному випадку частота складає 1кГц). Подібний метод дозволяє здійснити

керування середнім значенням вихідної напруги шляхом зміни тривалості вихідного сигналу на клемі X1 та X3-X4 відповідно .

Отримання постійної керуючої напруги на вході операційного підсилювача OP2 забезпечується інтегруючими елементами R6-C3, R7-C4, які утворюються фільтр низьких частот (ФНЧ).

Оскільки живлення ($U_{ж}$) мікроконтролерної системи складає +5В, а скважність D (коефіцієнту заповнення) ШИМ сигналу на X1 лежить в діапазоні 0-100%, то напруга на клемі X1 може складати

$$U_{X1} = U_{ж} \cdot D$$

Таким чином напруга на клемі X1 складає 0-5 В. Щоб сформувати необхідну по технічному завданню напругу для дослідження в межах 0-15 В використовується схема неінвертуючого підсилювача побудованого на базі OP₂ з коефіцієнтом підсилення $K_U = 1 + \frac{R_{oc}}{R_{инв.}} = 1 + \frac{R_{10}}{R_8 || R_9} = 3$.

Розрядність ШИМ складає 10 біт, тобто на 1 одиницю молодшого розряду припадає $4.88 \cdot 10^{-3}В$, що з врахуванням коефіцієнта K_U дозволяє забезпечити точність встановлення напруги $14.88 \cdot 10^{-3}В$, а при підборі резисторів R₈-R₁₀ забезпечити кроком зміни 0,015В згідно вимог технічного завдання.

Таким чином, використовуючи описаний вище підхід реалізовано джерело постійної стабільної напруги від 0 до 15 В (з можливістю інверсії вихідної напруги) та кроком зміни 0,015В з цифровим задаванням автоматизованою системою збору та обробки даних (ПЕОМ).

4.2.2 Розробка вимірювача наднизьких струмів (пікоамперметра)

Аналіз зазначених в розділі 4.1 недоліків та переваг промислових амперметрів для вимірювання наднизьких струмів дозволив визначити можливість створення електронного амперметра з діапазоном вимірювання

200пА – 2мА (роздільна здатність $\pm(1\%+3$ молодших розряди), теоретична роздільна здатність не гірша $\pm 5\text{пА}$ в діапазоні 0-200пА).

Розглянемо принципи вимірювання струмів. Точність вимірювання є дуже важливим параметром, але динамічний діапазон вимірювального пристрою також відіграє суттєву роль, оскільки дозволяє отримати широкі межі від піко ампер до десятків міліампер.

Звичайно струм можливо виміряти звичайним амперметром, але коли мова йде про піко амperi, то без спеціалізованого пристрою вимірювання це стає неможливим. Придбання промислових зразків подібних пристроїв вирішує завдання, але в повній мірі вирішити задачу, в тому числі використання з автоматизованими системами збору та обробки даних, поставлену в цій роботі не може забезпечити, оскільки програмне забезпечення виробником не надається.

Одним з методів вирішення задачі вимірювання піко ампер є використання надчутливих гальванометрів, але це значно обмежить діапазон вимірювання та не дозволить отримати результат в цифровому вигляді.

Отже, найбільш очевидне та розповсюджене вирішення електронного амперметра – це розробка перетворювача струм-напруга. Подібний пристрій призначений для перетворення вимірюваного струму в напругу, яка безпосередньо може вимірюватися за допомогою вольтметра, або, в даному випадку, автоматизованої системи збору даних на основі мікроконтролера.

Найбільш простий перетворювач струм-напруга – це звичайний резистор, протікаючи по якому струм викликає падіння напруги, яке визначається законом Ома $U = R \cdot I$, і тому $I = U/R$. Очевидно, якщо відомо значення виміряної напруги та опору можна визначити струм.

Але цей метод має певні недоліки: у випадку вимірювання малих струмів необхідно використовувати резистор зі значним опором. Наприклад, щоб виміряти струм 200пА, отримавши напругу на резисторі 20 мВ необхідно використати резистор номіналом 100МОм, але в такому випадку необхідно використовувати вольтметр з вхідним опором не менше 100МОм, що дуже проблематично, оскільки промислові вольтметри мають вхідний опір порядку

10 МОм і менше, а ціна на спеціалізовані є досить високою. Інша проблема, яка виникає при вимірюваннях полягає в тому, що малі струми викликають мале падіння напруги, тобто внесення додаткового резистора послідовно з вимірюваним зразком призведе до виникнення напруги в колі, яка відповідає вимірній вольтметром, однак ця постійна напруга може призвести до зміни фактичного струму, який протікає в колі. Наприклад, якщо в колі протікає струм 100пА, опір зразка складає 200МОм, а послідовно зі зразком включити опір 100МОм на якому падає напруга в 20мВ, то це призведе до фактичного зменшення струму в колі на 33%, і визначатиметься як

$$I = \frac{U}{R} = \frac{20\text{мВ}}{(100 + 200)\text{МОм}} = 67 \text{ пА}$$

Зменшити похибку вимірювань можливо лише виключенням з вимірювальної схеми будь-яких джерел додаткової напруги, тобто необхідно розташувати вимірювальну схему в колі, але напруга між двома її точками має бути максимально близька до нуля. Таким чином, в схему вводиться додаткове еквівалентне джерело напруги, яке компенсує падіння напруги на вимірювальному опорі (рис. 4.3).

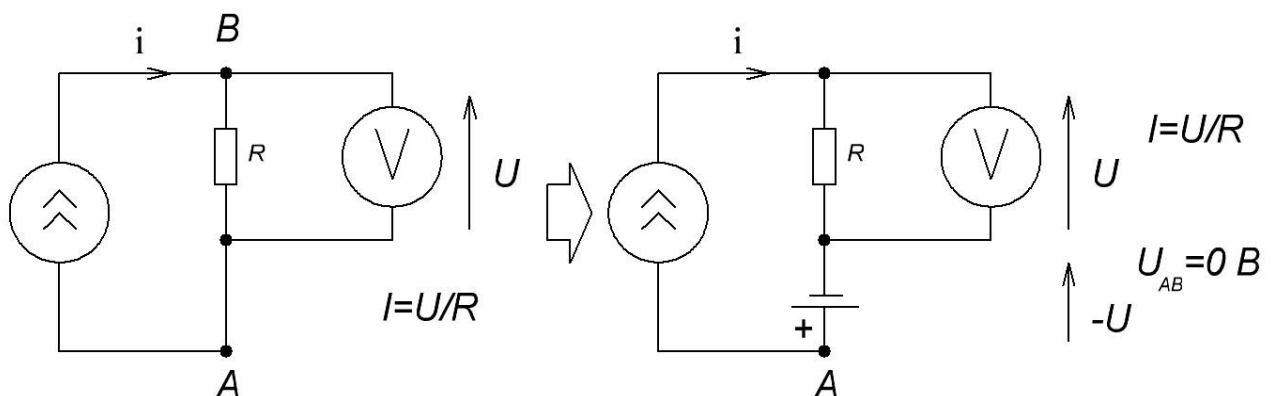


Рисунок 4.3 – Вимірювання струму з компенсацією падіння напруги на вимірювальному опорі.

Значення напруги на ділянці АВ залишається нульовим, тобто відбувається компенсація двох взаємно направлених ЕРС, що дозволяє вимірювати реальне значення струму, який протікає у вимірювальному колі. Додатковою задачею є створення такої проти ЕРС, яка залежить від струму в колі. Якщо струм постійний, проти ЕРС можна встановити постійної, в іншому випадку необхідне введення зворотного зв'язку в систему для автоматичного встановлення ЕРС.

Найбільш простим рішенням такої задачі є використання перетворювача струм-напруга з використанням операційного підсилювача (ОП), який дозволить автоматично коригувати проти ЕРС, тим самим забезпечивши задану точність вимірювання струму (рис. 4.4) та зменшити вплив на вимірювальне коло.

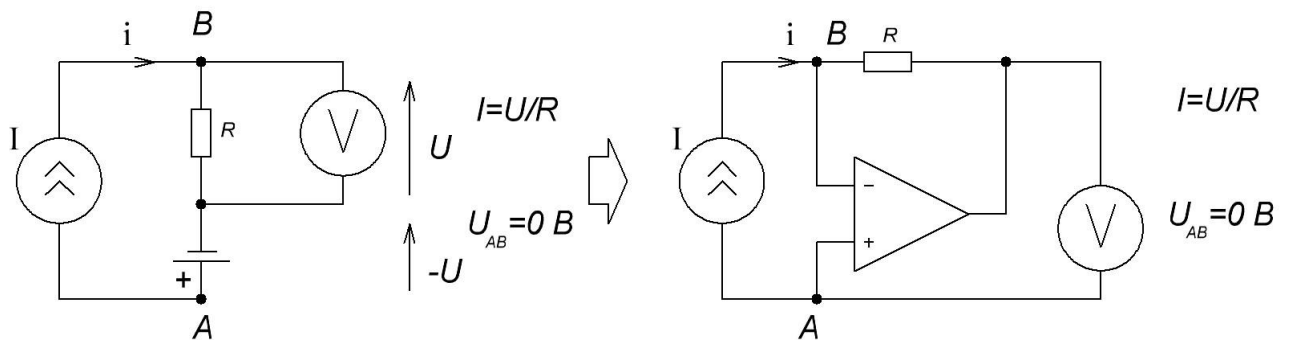


Рисунок 4.4 – Структурна схема перетворювача струм-напруга.

Як видно з рисунку 4.4 обидва входи ОП, який включений по інверсійній схемі, під'єднані до вимірювального кола таким чином, що на виході ОП формується ЕРС, яка здійснює компенсацію падіння напруги до тих пір, поки потенціали на обох входах не стануть рівними, тобто різниця потенціалів між прямим та інверсним входами ОП не стане рівною нулю (зазвичай визначається параметрами реального підсилювача та близька до нуля, насправді коефіцієнт підсилення хоч і складає декілька сотень тисяч, але не дорівнює нескінченності).

При досягненні рівноважного стану напруга на клеммах А-В (рисунок 4.4) буде рівною нулю, тобто вимірювальна схема не буде вносити жодних збурень у вимірювальне коло, тим самим забезпечивши максимальну точність вимірювання.

Використання ОП з малими вхідними струмами (при виконанні вхідних каскадів на МОН транзисторах) дозволяє досягнути зменшення вхідних струмів до сотень фемтоампер та вимірювати струм, що протікає лише через резистор R (а відповідно через досліджуваний зразок) в результаті чого напруга на виході перетворювача струм-напруга складе

$$U_{\text{вих}} = -R \cdot I \quad (4.1)$$

Схемна реалізація схеми перетворювача струм-напруга наведено на рисунку 4.5.

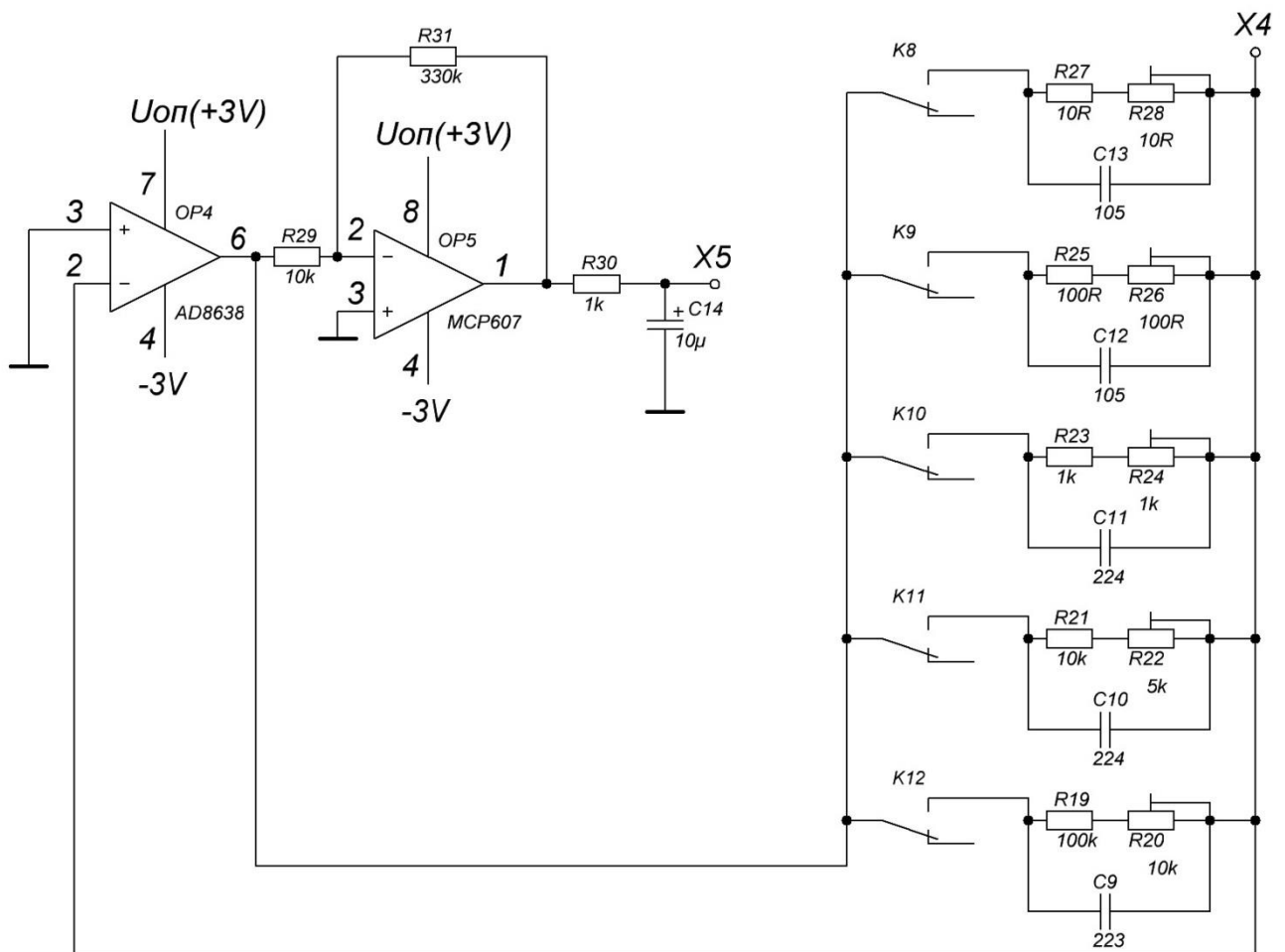


Рисунок 4.5 – Схема перетворювача струм-напруга

Струм, який протікає через досліджуваний зразок подається на клему X4 та п на інверсний вхід операційного підсилювача $OP4$, який виконує функцію

трансїмпедансного підсилювача. Роль резистора R (рис. 4.4) відіграють пари R27-R28-C13, R25-R26-C12, R23-R24-C11, R21-R22-C10, R19-R20-C9, які визначають діапазон вимірювань та комутуються контактами реле K8-K12 відповідно. Ємності C9-C12 необхідні для уникнення автоколивальних процесів та переходу підсилювача *OP4* в режим автогенератора, що є неприпустимим.

Оскільки напруга на виході *OP4* визначається формулою (4.1), а на вхід АЦП неможлива подача від'ємних значень встановлено підсилювач *OP5*, який здійснює інвертування напруги та підсилення напруги (коефіцієнтом підсилення складає 33) та подаючи сигнал перетвореного струму на інтегруючий ланцюг R30-C14, який утворює ФНЧ з виходу якого сигнал подається на клему X5 – вхід АЦП мікроконтролера, який здійснює вимірювання напруги та приведення її до значення струму шляхом математичних розрахунків з врахуванням коефіцієнтів підсилення та значення реєстрів АЦП.

4.3 Автоматизація процесу вимірювання вольт-амперних характеристик

Автоматизація отримання результатів дослідження електрофізичних характеристик об'єктів сприяє мінімізації впливу людського фактору на процес вимірювання. З цією метою комплекс містить мікропроцесорну систему (див. розділ 4.2), основна задача якої полягає в отриманні команд від керуючого пристрою (наприклад, персональний комп'ютер): команди на встановлення значення напруги на виході джерела постійної напруги, виконання вимірювання струму та інверсії вихідної напруги. подача команд та отримання результатів через послідовний інтерфейс в тестовому вигляді.

Напруга, яка формується апаратним ШИМ мікроконтролера подається на зразок (клеми X2-X3 рисунок 4.2) після закінчення перехідних процесів, які складають порядку декількох мілісекунд, можна здійснювати вимірювання струму в колі, для чого керуюча система подає команду на здійснення вимірювання струму.

При прийманні команди встановлення вихідної напруги мікроконтроллер аналізує знак та абсолютне значення отриманого від системи керування значення та формує відповідні керуючі сигнали.

В разі необхідності зміни полярності напруги на зразку керуюча автоматизована система надсилає команду до мікроконтроллера, який здійснює включення реле К3-К4 (рисунок 4.2) після чого може бути подані команди на задання вже інверсної напруги та вимірювання струму.

Лістинг програми мікроконтроллера наведено в додатку 1.

Приймання команди на виконання вимірювання струму програмне забезпечення мікроконтроллера аналізує значення напруги на вході АЦП (клема Х5 рисунок 1.5) та виходячи з фактично виміряного значення приймає рішення на вибір вимірювального ланцюга шляхом включення відповідного реле К8-К12 після чого робить повторне вимірювання. Для зменшення шумової складової, яка робить особливий внесок при вимірюванні струму використовується усереднення результату по 2500 вибіркам, що додатково зменшує статистичну похибку АЦП та мінімізує вплив випадкових чинників (шумів).

Вимірюване значення АЦП множиться на відповідний коефіцієнт і заносить у змінну, відформатоване значення якої через послідовний інтерфейс RS-232 з TTL рівнями надсилається на перетворювач TTL-USB та до ПЕОМ. Використання сучасних мікроконтролерів (наприклад, ESP8266) з наявністю бездротового інтерфейсу стандарту IEEE802.11 (Wi-Fi) відкриває можливості для побудови вимірювальних систем, які реалізують передачу даних на віддалені ЕОМ без використання фізичних ліній передачі даних, що робить системи більш гнучкими та універсальними у використанні.

5 ІНФОРМАЦІЙНА СИСТЕМА МОНІТОРИНГУ ХАРАКТЕРИСТИК ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ

5.1 Підхід до розробки системи моніторингу

Системи моніторингу як правило використовуються для отримання оперативної інформації, на основі якої здійснюється підтримка прийняття рішень щодо управління об'єктом моніторингу, дозволяючи здійснити оцінку різноманітних факторів невизначеності та зовнішніх впливів. Мета кожної системи, що проводить моніторинг, в першу чергу в собі несе інформаційний характер. Результатом такої програми є отримання інформації та усунення невизначеності або браку інформації. Такі системи створюються для зменшення часу для збору даних та ресурсів, які б використовувались для того щоб безпосередньо перебувати біля об'єкту, за яким ведеться спостереження, а також для прогнозування стану об'єкта спостереження на основі даних моніторингу [72].

На сьогодні інформаційні системи моніторингу також широко використовуються у наукових дослідженнях, допомагаючи віддалено проводити досліди. За їх відсутності науковці зобов'язані перебувати і працювати весь час поряд з установками, що потребує значних трудових ресурсів, тоді як проведення експериментів віддалено є менш трудозатратним і при цьому швидким та безпечним способом. Розглянемо процес моніторингу у загальному вигляді (рис. 5.1), який характеризує і процес роботи з експериментальними установками. Моніторинг призначений для оцінки фактичного стану об'єкта спостереження з метою регулювання його стану шляхом управління певними характеристиками регульованого об'єкта. Моніторинг під час проведення експериментів має здійснюватися в онлайн режимі, дослідники повинні мати постійний віддалений доступ до зібраних з експериментальної установки даних.

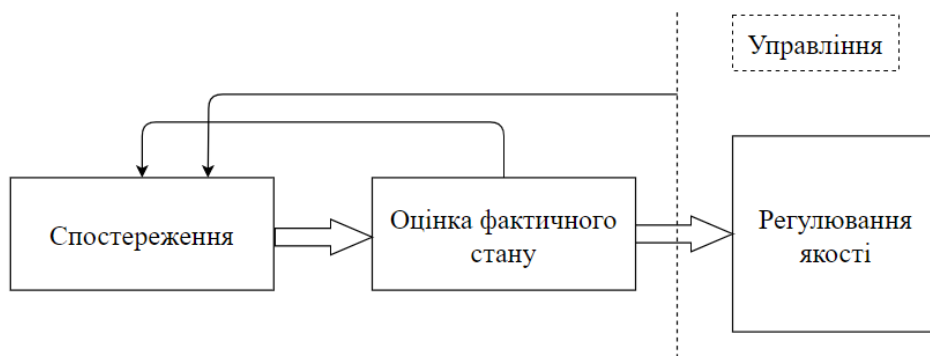


Рисунок 5.1 – Схема системи моніторингу у загальному вигляді

Розробка інформаційної системи моніторингу є необхідністю при проведенні експериментів над літій-іонними батареями, зокрема при дослідженні можливості потенційного застосування наносистем у якості електродів літій-іонних акумуляторів [1]. Необхідність віддаленого управління експериментальною установкою, отримання показників моніторингу в режимі онлайн, візуалізації цифрових даних при проведенні експерименту має на меті істотне зменшення часу збору та виконання аналізу експериментальних даних моніторингу електрохімічних характеристик електродів літій-іонних батарей. Підхід до розробки інформаційної системи моніторингу характеристик літій-іонних батарей полягає у поєднанні мобільного та веб-додатку зі спільною базою даних в єдиній архітектурі інформаційної системи моніторингу.

Мобільний додаток дозволяє одержати доступ до даних моніторингу у будь-який момент часу та запустити дослід на виконання або завершити вимір при необхідності. Веб-додаток надає можливість обробляти дані циклічних вольт-амперних характеристик та кривих заряду-розряду зі збором показників, що надходять віддалено з експериментальної установки та на основі цих даних будувати графічні зображення.

5.2 Архітектура системи моніторингу

Для системи моніторингу було побудовано архітектуру, яка відображена на рис. 5.2.

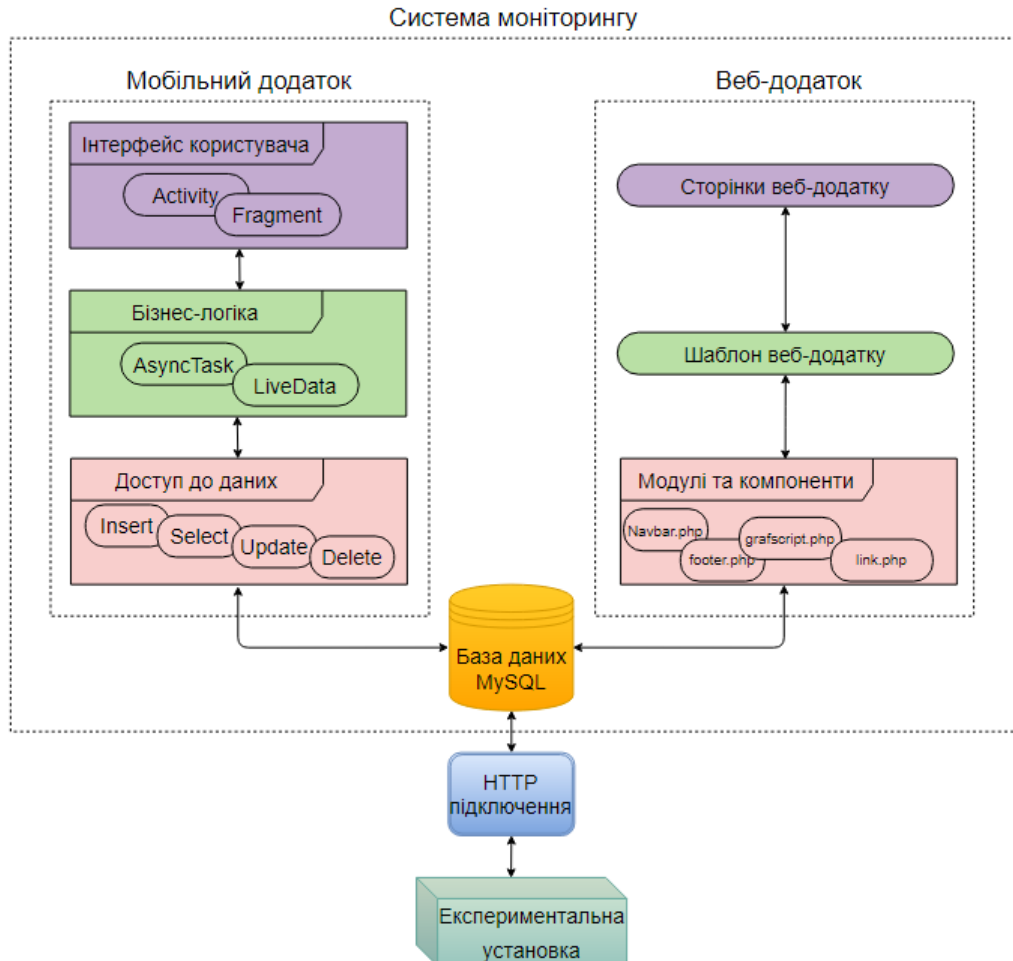


Рисунок 5.2 – Архітектура системи моніторингу

Мобільний додаток спроектований на основі архітектурного шаблону MVVM (Model, View Model, View), що є модифікацією більш загального шаблону MVC і який відображає основні три компоненти програмних модулів мобільного додатку, а саме:

- компонент інтерфейсу користувача – це компонент, що містить головну активність (*activity*), та фрагменти екрану (*fragment*), які відображаються при взаємодії з мобільним додатком;

- компонент бізнес-логіки – це компонент, що містить усі модулі та дані, які необхідні для роботи мобільного додатку;

– компонент доступу до даних – це компонент, що містить php скрипти, за допомогою яких відбувається з'єднання з базою даних, додавання, редагування, та видалення інформації.

Веб-додаток спроектований на основі трирівневої клієнт-серверної архітектури. Дані до веб-додатку надходять з бази даних, які надходять з експериментальної установки по протоколу HTTP. З'єднані разом модулі з шаблоном та підключені до бази даних утворюють веб- додаток моніторингу характеристик літій-іонних батарей.

5.3 Модель бази даних системи моніторингу

На основі аналізу інформаційних потоків при проведенні дослідів, вимог щодо збереження та обробки експериментальних даних було спроектовано базу даних. Виділено основні сутності, встановлено зв'язки між ними (рис. 5.3). ER-діаграма складається з 4 зв'язаних таблиць, що містять результати експериментів та окремої таблиці, яка виділена для збереження даних авторизації.

Сутність `test` призначена для зберігання імені експерименту та дати запуску, має такі атрибути: номер досліду, назва досліду (`name`) та дата початку досліду (`edit_date`).

Сутність `part` призначена для зберігання результатів експерименту, складається з таких атрибутів: номеру значень, номеру досліду (`test_id`), номеру циклу (`loop_num`), часу виконання експерименту (`_time`), значення напруги(`u`) та значення струму (`i`).

Сутність `history_start_value` складається з таких атрибутів: номеру історичних значень, номеру досліду, мінімальної напруги, максимальної напруги, кроку зміни напруги, кількості циклів та стану досліду.

Сутність `start_value` призначена для зберігання початкових значень для запуску експерименту, складається з таких атрибутів: номеру поточного досліду (`test_id`), мінімальної напруги (`umin`), максимальної напруги (`umax`), кроку зміни напруги (`du`), кількості циклів (`cycles_num`) та стану досліду (`_status`).

Сутність user складається з таких атрибутів: номеру дослідника, логіну, пароля, імені та прізвища дослідника.

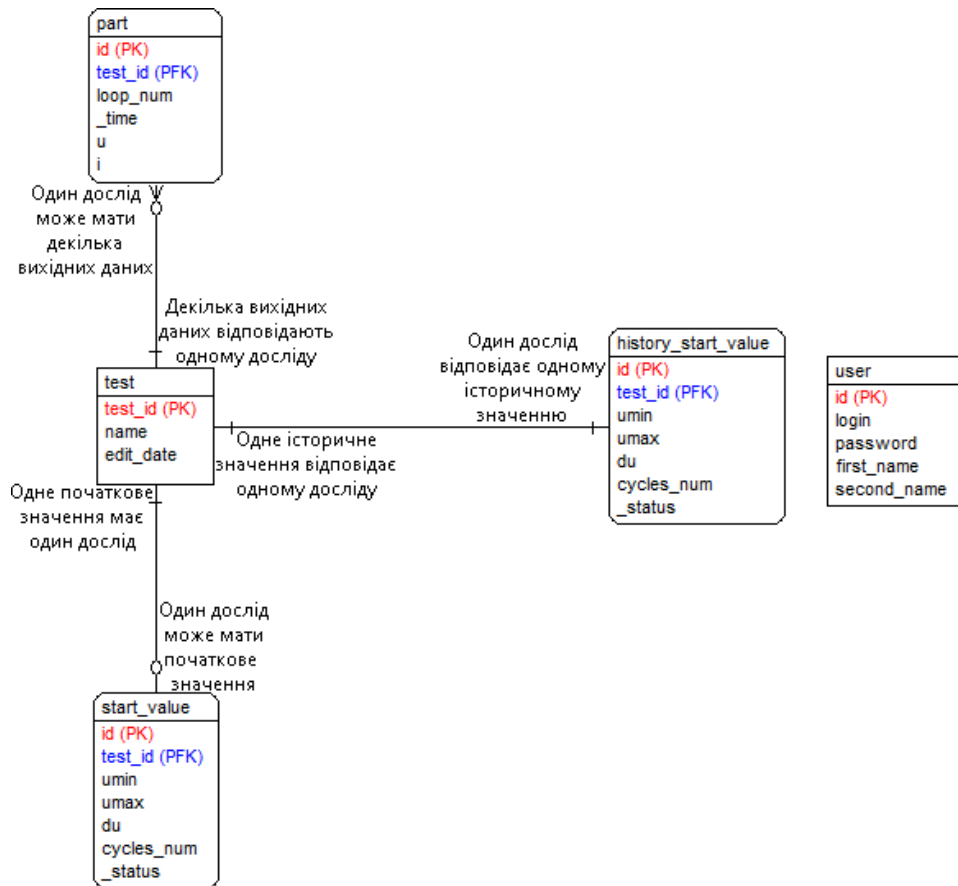


Рисунок 5.3 – ER діаграма для інформаційної системи моніторингу характеристик літій-іонних батарей

Виділені на діаграмі сутності перетворені у відповідні таблиці бази даних MySQL.

5.4 Розробка мобільного додатку

Мобільний додаток розроблено мовою java під операційну систему Android. Спочатку був налаштований користувацький інтерфейс у layout файлі, після створення layout файлу було створено відповідні java класи.

Наступним етапом розробки було створення модуля історії замірів, який складається з двох layout файлів. За допомогою першого layout файлу було

розроблено макет сторінки, в якому знаходиться список замірів, після вибору необхідного заміру відображається другий layout файл, який містить детальний опис обраного заміру, та графік залежності струму від напруги.

На рис. 5.4 представлено вигляд layout файлу макету сторінки історії замірів у текстовому редакторі, а на рис. 5.5 файлу, який містить детальний опис обраного заміру.

```
<?xml version="1.0" encoding="utf-8"?>
<FrameLayout xmlns:android="http://schemas.android.com/apk/res/android"
    xmlns:tools="http://schemas.android.com/tools"
    android:layout_width="match_parent"
    android:layout_height="match_parent"
    android:background="@color/colorFrame"
    tools:context=".HistoryFragment">

    <androidx.recyclerview.widget.RecyclerView
        android:id="@+id/rv_history"
        android:layout_width="match_parent"
        android:layout_height="match_parent">

    </androidx.recyclerview.widget.RecyclerView>

</FrameLayout>
```

Рисунок 5.4 – Список історії замірів у текстовому редакторі

```
<?xml version="1.0" encoding="utf-8"?>
<LinearLayout xmlns:android="http://schemas.android.com/apk/res/android"
    xmlns:tools="http://schemas.android.com/tools"
    android:layout_width="match_parent"
    android:layout_height="match_parent"
    android:background="@color/colorFrame"
    android:orientation="vertical"
    tools:context=".ClickHistoryRecyclerViewFragment">

    <TextView
        android:id="@+id/textDB"
        android:layout_width="match_parent"
        android:layout_height="wrap_content"
        android:gravity="top|center"
        android:layout_marginTop="10dp"
        android:layout_marginLeft="10dp"
        android:layout_marginRight="10dp"
        android:text="База даних"/>

    <com.github.mikephil.charting.charts.LineChart
        android:id="@+id/linechart_history"
        android:layout_width="match_parent"
        android:layout_height="match_parent"
        android:layout_margin="10dp"/>

</LinearLayout>
```

Рисунок 5.5 – Сторінка детального перегляду інформації по заміру у текстовому редакторі

Після створення layout файлів було створено відповідні java класи що описують основний функціонал перегляду поточного заміру за його відсутності або за умови що замір вже було розпочато.

Останнім етапом розробки було створено модуль налаштувань. За допомогою layout файлу було розроблено макет сторінки, на якому знаходяться такі пункти налаштувань: розмір тексту, колір тексту, радіус точки, колір точки. Після створення layout файлу було створено відповідний java клас, що описує основний функціонал зміни налаштувань.

Після запуску мобільного додатку необхідно авторизуватись для доступу до основного функціоналу мобільного додатку. Вікно авторизації наведено на рисунку 5.6.

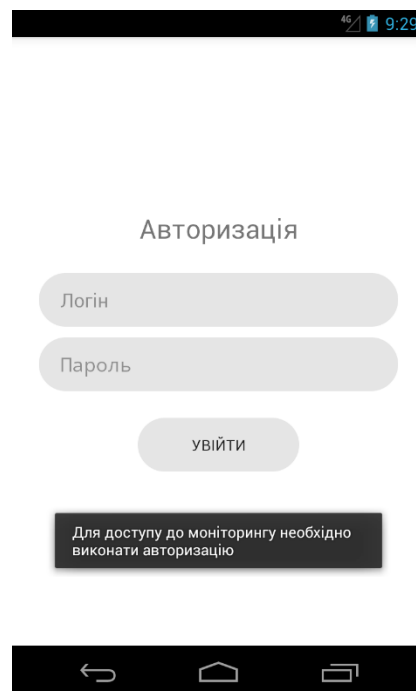


Рисунок 5.6 – Вікно авторизації

Після успішної авторизації дослідник може перейти у меню налаштувань (рис. 5.7) та вибрати відповідну опцію – переглянути історію замірів, подивитися інформацію про поточний замір та виконати налаштування графіків.

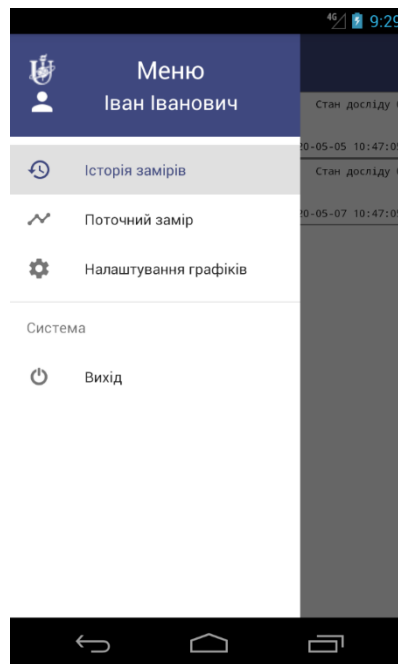
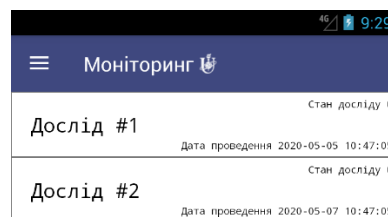


Рисунок 5.7 -Меню налаштувань

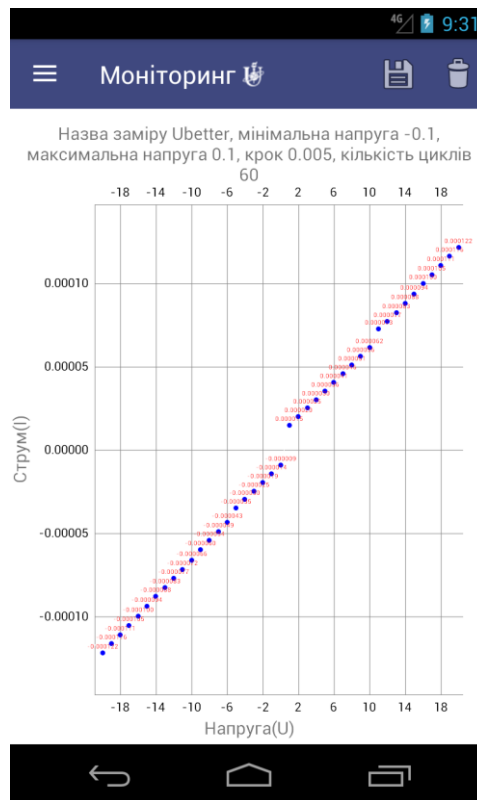


Успішна авторизація



Рисунок 5.8 -Меню історії замірів

Після вибору необхідного заміру надається опис даних, які використовувалися під час проведення експерименту та їх графічне представлення, в залежності струму від напруги на основі даних з бази. Вікно детального перегляду обраної історії заміру наведено на рисунку 5.9.



Рисунк 5.9 – Вікно детального даних заміру

Під час перегляду опису історії заміру у дослідника є можливість зберегти графік у форматі png. Також є можливість налаштувати основний вигляд графіку під свої потреби, змінивши розмір крапки, підпису крапки та їх колір.

5.5 Розробка веб-додатку

Для реалізації веб-додатку було використано такі програмні засоби:

- HTML 5;
- CSS 3;
- PHP;
- Plotly.js;
- Bootstrap.

У першу чергу було створено базу даних MySQL, що знаходиться на виділеному сервері хостингу (рис. 5.10).

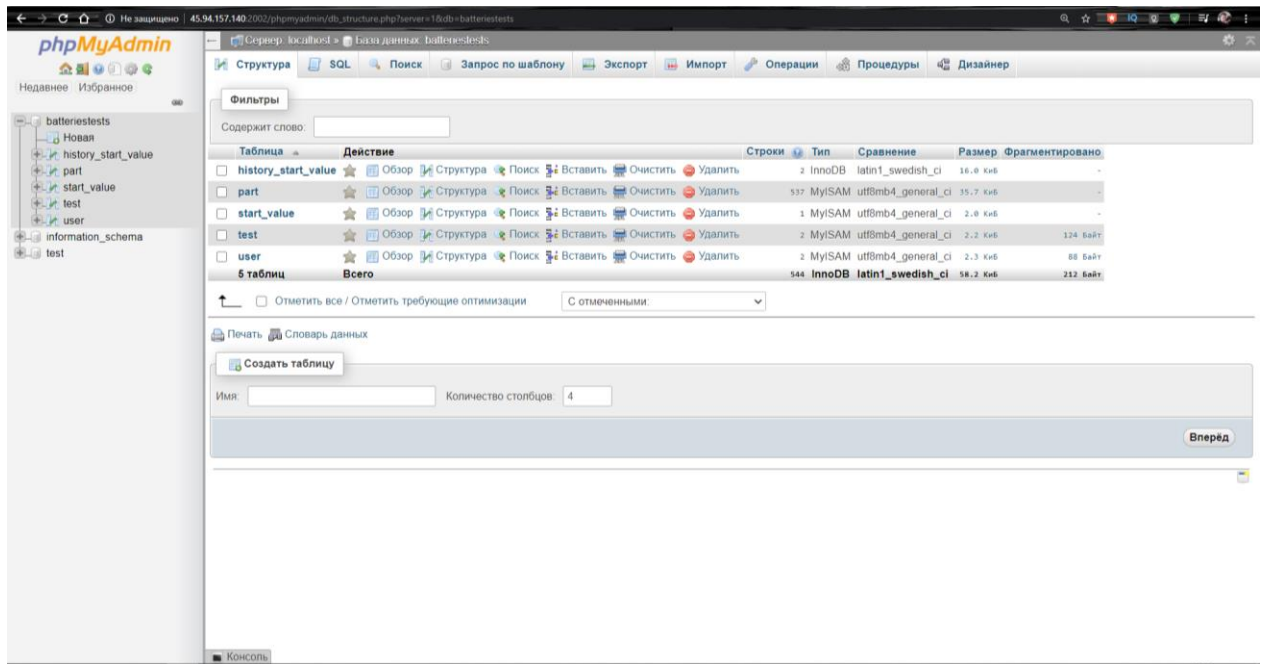


Рисунок 5.10 – База даних в phpMyAdmin

Розробка веб-додатку здійснювалася модульним шляхом. Було розроблено відповідні модулі для роботи з базою даних та реалізації основного функціоналу інформаційної системи. Для початку роботи на сайті потрібно авторизуватись як дійсний користувач. Потрібно ввести данні в форму на сторінці авторизації та підтвердити натиснувши на кнопку «Ввійти». Якщо авторизація пройшла успішно, користувач потрапить на головну сторінку, де матиме змогу обрати, переглянути данні, що знаходяться в базі даних, або запустити дослід. Натиснувши на графік, користувач потрапляє на сторінку з графіком, де він може запустити дослід чи переглянути архівні дані (рис. 5.11). Якщо користувач вибрав пункт «Запуск дослід», у вікні з'явиться форма, де потрібно ввести дані для дослід, як зображено в прикладі (рис. 5.11) та натиснувши на кнопку «Розпочати» розпочнеться дослід.

Обравши пункт «Зупинка дослід», з'явиться кнопка з написом «Завершити», натиснувши на яку, дослід закінчиться, і дані припинять надходити до бази. Після завершення заміру дані потрапляють у базу даних та візуалізуються на веб-сторінці у вигляді графіків. Користувач може переглянути графік заміру в історії замірів.

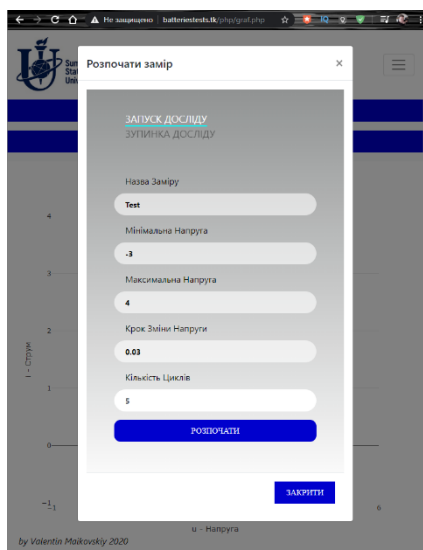


Рисунок 5.11 – Форма заміру

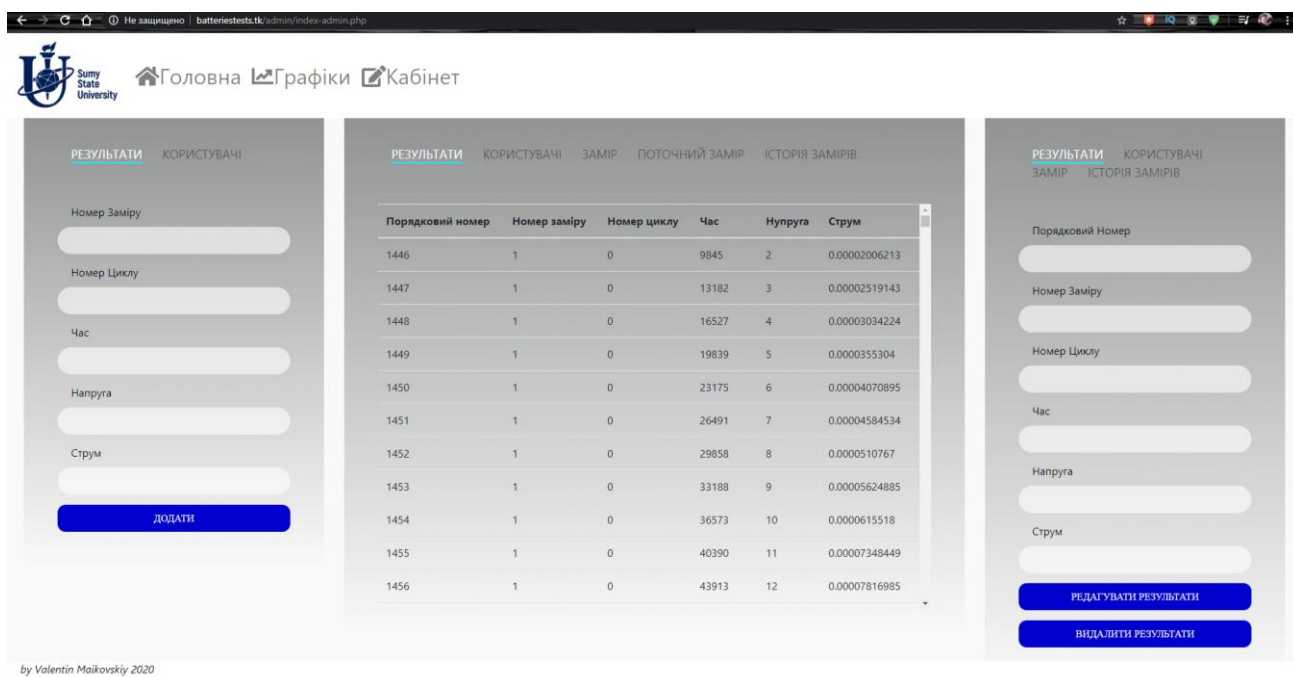


Рисунок 5.12 – Кабінет користувача

У кабінеті користувач може додати дані, або відредагувати чи видалити дані з бази (рис. 5.12). Для роботи потрібно обрати та натиснути на відповідний блок. Натиснувши на написи лівого блоку, що відповідає за додавання даних до бази, потрібно ввести дані та натиснути кнопку «Додати», тим самим користувач додасть дані моніторингу в ручному режимі. У центральному блоці дослідник має змогу переглянути дані, що знаходяться в базі даних. Обравши правий блок,

користувач має змогу обрати, відредагувати дані чи видалити. Якщо потрібно відредагувати дані, ввівши їх потрібно натиснути на кнопку «Редагувати», для видалення потрібно ввести ключові поля та натиснути кнопку «Видалити».

ВИСНОВКИ

1. В роботі розглянуті передумови переходу від формування суцільних плівок при високих пересиченнях пару, що конденсується, до структуроутворення пористих систем при відповідних наднизьких відносних пересиченнях. Використання технологічних умов, що базуються на самоорганізації низьких пересичень, дозволяють відтворювано формувати пористі системи Zn і Ni та композитів C/Zn і C/Ni з різними структурно-морфологічними характеристиками. Показано, що різна морфологія пористих прекурсорів Zn не впливає на подальше структуроутворення пористих наносистем вуглецю у вигляді ТГ. При цьому встановлено, що на деякому етапі формування пористого ТГ на локальних учатках ростової поверхні створюються передумови для зародження та росту вуглецевих наностінок, нановолокон або алмазних включень. При переході до прекурсорів у вигляді пористих систем Ni відбувається формування пористих насистем ТГ з більш розвиненою на нанорівні пористістю. Узагальнення викладених в роботі результатів формування пористих систем металів та вуглецю дозволяє говорити про перспективу використаного технологічного підходу для створення електродів ЛІА.

2. Викладено технологічні умови формування базових пористих систем Zn в процесі стаціонарної конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, а також розглянуті деякі аспекти управління цим процесом за допомогою самоорганізації незмінних в часі малих пересичень конденсуючих парів. Для отримання трьох видів пористих шарів Zn були використані відповідні три зони зміни технологічних параметрів. Показано, що в разі реалізації гранично слабких пересичень в першій зоні зміни технологічних параметрів формуються пористі системи Zn на основі пов'язаних між собою нанониток, а при незначному підвищенні пересичення в двох інших зонах відбувається утворення пористих структур на основі довгастих або об'ємних кристалів. За допомогою ПЕМ, РЕМ, рентгеноструктурного аналізу, а також EDX-досліджень елементного складу оптимізовані фазовий і елементний склади, а також структурно-морфологічні

характеристики складових шарів Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO. Показано, що часткове окислення базових шарів Zn або нанесення на шари Zn плівки його оксиду, а також плівки NiO, підвищують поперечний опір пористих систем Zn/ZnO або Zn/ZnO/NiO тільки на два або три порядки, що є важливим для можливого практичного застосування отриманих шарів в якості електродів літій-іонних акумуляторів.

3. Розроблено пристрій для автоматизованого отримання вольт-амперних характеристик досліджуваних зразків, який включає в себе джерело постійної стабільної напруги від 0 до 15 В (з можливістю інверсії вихідної напруги) кроком зміни 0,015В з цифровим задаванням автоматизованою системою збору та обробки даних (ПЕОМ), вимірювач струму з динамічним діапазоном 200пА – 2мА (роздільна здатність $\pm(1\%+3$ молодших розряди), теоретична роздільна здатність не гірша ± 5 пА в діапазоні 0-200пА) з автоматизованим вимірюванням струму та передачею результату до автоматизованої системи збору та обробки даних (ПЕОМ), можливість локального та віддаленого керування вимірювальним комплексом.

4. Розроблено інформаційну систему моніторингу характеристик літій-іонних батарей у поєднанні мобільного додатку та веб-додатку з авторизованим доступом. Для мобільного додатку реалізовано перегляд історії замірів, можливість видалення певної історії заміру, налаштування зовнішнього вигляду графіку: кольору та розміру точок та тексту, протестовано можливість запуску та зупинки експерименту із візуалізацією результатів замірів. Веб-додаток доступний в мережі Інтернет, користувацький інтерфейс забезпечує наочне представлення результатів експериментів, можливість перегляду, додавання та видалення результатів архівних даних. Для експлуатації системи моніторингу характеристик літій-іонних батарей від персоналу не вимагається спеціальних технічних навичок. Розроблена система моніторингу є інструментом, що здійснює інформаційну підтримку проведення експериментів при дослідженні характеристик літій-іонних батарей.

СПИСОК ПРАЦЬ

1. A.S. Korniyushchenko, V.I. Perekrestov, G. Wilde. «Gas nanosensors» in book Nanosensors for smart cities, pp. 267-283. Elsevier, Netherlands, 2020.

2. Г.С. Корнющенко, В.І. Перекрестов, С.Т. Шевченко. «Розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі» Патент України на корисну модель. Пат. 143585 UA, МПК C23C 14/35 (2006.01) Заявл. 10.03.2020; Опубл. 10.08.2020, Бюл. No 15.

3. В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, Ю.В. Ганіч. «Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі», патент на винахід, подана заявка.

4. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Отримання та структурно-морфологічні характеристики пористих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO. Прийнято до друку, журнал «Металофізика та новітні технології».

5. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn та C/Ni з вуглецевою турбостатною складовою. Прийнято до друку, журнал «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології».

6. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov. Formation of Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO multilayer porous nanosystems for potential application as electrodes in Li-ion batteries. Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties 2020». (індексується SCOPUS та WoS).

7. A.S. Korniyushchenko, V.V. Natalich, S.T. Shevchenko, V.I. Perekrestov. Formation of C/Zn C/Ni nanocomposites for potential application in electrodes of LIB. Proceedings of International Conference «Nanomaterials: Application and Properties 2020». (індексується SCOPUS та WoS).

8. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Формування багатошарових пористих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO. Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики 2020», с 34.

9. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Селективні процеси при формуванні пористих наносистем вуглецю. Матеріали II Міжнародної конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики 2020», с 34.

10. A.S. Kornyushchenko, S.T. Shevchenko, V.V. Natalich, V.I. Perekrestov. Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries. Materials of the 8th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2020), p. 93.

11. A.S. Kornyushchenko, V.V. Natalich, T. Shevchenko, V.I. Perekrestov. Porous Zn/ZnO and Zn/ZnO/NiO nanosystems for potential application in Li-ion batteries. Materials of the 8th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials (NANO-2020), p. 94.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Nanostructured carbon for energy storage and conversion / S.L Candelaria [et al.] // Nano Energy. – 2012. – Vol. 1. – p. 195 – 200.
2. Eftekhari A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries / A. Eftekhari // Energy Storage Materials. – 2017. – Vol. 7. – p. 157 – 180.
3. 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.
4. Влияние природы полимерного связующего на свойства токопроводящих защитных покрытий для токовых коллекторов положительных электродов литиевых источников тока / Е.В Кузьмина [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25, № 2. – с. 86 – 93.
5. Sheem K. High-density positive electrodes containing carbon nanotubes for use in Li-ion cells / K. Sheem, Y. H. Lee, H. S. Lim // J. Power Sources. – 2006. – V. 158. – p. 1425 – 1430.
6. The reinforcing effect of combined carbon nanotubes and acetylene blacks on the positive electrode of lithium-ion batteries / C. Sotowa [et al.] // ChemSusChem. – 2008. – V.1 – p. 911-915.
7. Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries / V.A. Krivchenko [et al.] // Carbon. – 2012. – V.50, 3. – p. 1438-1442
8. Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries / S. H. Yoon [et al.] // Carbon. – 2004. – V.42. – p. 21.
9. Tin-Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Spheres for High-Performance Anode Material in Lithium-Ion Batteries / J. Zhang [et al.] // Adv. Mater. – 2008. – V. 20. – p.1450.
10. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries /G. Wang [et al.] // Carbon. – 2009. – V.47. – p. 2049-2053.
11. The application of graphene in lithium ion battery electrode materials / Zhu [et al.] / SpringerPlus. – 2014. – V.3. – p. 585.

12. Lithium Storage in Ordered Mesoporous Carbon (CMK-3) with High Reversible Specific Energy Capacity and Good Cycling Performance / H. S. Zhou [et al.] / *Adv. Mater.* – 2003. – V.15. – p. 2107-2111.

13. Synthesis of Hierarchically Porous Carbon Monoliths with Highly Ordered Microstructure and Their Application in Rechargeable Lithium Batteries with High-Rate Capability / Y. S. Hu [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – V.17. – p. 1873-1878.

14. Kim M. G. Reversible and High-Capacity Nanostructured Electrode Materials for Li-Ion Batteries / M. G. Kim, J. Cho // *Adv. Funct. Mater.* – 2009 – V.19. – p.1497- 1514.

15. Синтез и свойства плазменного углеродного конденсата / Г.А. Глущенко [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2003. – Т.29, № 22, с. 23-28.

16. Чудинов Е.А. Кинетика процесса образования соединений внедрения лития с графитом / Е.А. Чудинов, С.А. Ткачук С.А., В.С. Шишко // *Технические науки.* – 2011. – Т.12. – с. 385-388.

17. Yoshio, M. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies* / M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa // Springer, 2009. – 452 p.

18. Xin S. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries / S. Xin, Y.G. Guo, L.J. Wan // *Accounts of Chemical Research.* – 2012. – V.45. –p. 1759-1769.

19. Largescale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K. S. Kim [et al.] // *Nature.* – 2009. – V. 457. – p. 706-710.

20. *Nanotechnology for Lithium-ion Batteries.* / ed. by Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson. – New York. : Springer, 2013. – 282 p.

21. 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.

22. Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection / M. Hiramatsu [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2004. – V.84, №23. – p. 4708-4710.

23. The use of natural materials in nanocarbon synthesis / D.S. Su [et al.] //

ChemSusChem. – 2009. – V. 2. – p. 1009-1020.

24. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage / J. Jiang [et al.] // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – p. 5166-5180.

25. Kosminska Yu. O. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes / Yu. O. Kosminska, V. I. Perekrestov // *Diamond and Related Material.* – 2018. – V. 85. – p. 37-48.

26. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons / J. Cai [et al.] // *Nature.* – 2010. – V.466. – p. 470–473.

27. Precursor-controlled formation of novel carbon/metal and carbon/metal oxide nanocomposites / L. Zhi [et al.] // *Advanced Materials.* – 2008. – V.20. – p. 1727-1731.

28. Structure and electrochemical performance of nanostructured Fe₃O₄/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries / Y. He [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V.55. – p.1140 - 1144.

29. Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium / S. Grugeon [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V.148. – p. A285.

30. Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li / P. Poizot [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149. – p. A1212.

31. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / P. Poizot // *Nature.* – 2000. – V.407. – p. 496- 499.

32. A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium / A. Débart [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V.148. – p.A1266.

33. Tarascon J.-M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries / J.-M. Tarascon, M. Armand // *Nature.* – 2001. – V.414. – p. 359-367.

34. Fabrication of highly ordered porous nickel phosphide film and its electrochemical performances toward lithium storage / J. Y. Xiang [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2011. – V.509. – p.157-160.

35. Belliard F. Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries / F. Belliard, P. A. Conner, J. T. S. Irvine // *Solid State Ion.* – 2000. – V.135. – p.163-167.
36. Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Coated with SnO₂/Noble Metal Nanoparticles for Highly Sensitive and Selective Gas Detection / J. J. Chen [et al.] // *IEEE Trans. Nanotechnol.* – 2011. – V.10. – p.968-974:
37. Metal oxide sensor arrays for the detection, differentiation, and quantification of volatile organic compounds at sub-parts-per-million concentration levels / E. J. Wolfrum [et al.] // *Sensor Actuat. B-Chem.* – 2006. – V.115. – p. 322-329.
38. A nanoelectronic nose: a hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination / P. C. Chen [et al.] // *Nanotechnology.* – 2009. – V.20. – p.125503 (2009).
39. Dynamic Modeling and Optimization of Micro-Hotplate Chemical Gas Sensors / T. Kunt [et al.] // *Proc. of ADCHEM.* – 1997. – V.30. – p. 91-95.
40. 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. – V.2011. – 7 p.
41. ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol / X. Deng [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2017. – V.90. – p. 170-174.
42. Flower-like ZnO-NiO-C films with high reversible capacity and rate capability for lithium-ion batteries / Q. Pan [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V.55. – p. 5780 - 5785.
43. The Electrochemical Reaction of Zinc Oxide Thin Films with Lithium / Z. W. Fu [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V.150. – p. A714.
44. Electrochemical Performances of Ni-Coated ZnO as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries / C. Q. Zhang [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V.154. – p.A65.
45. Wang S. Q. Dandelion-like hollow microspheres of CuO as anode material for lithium-ion batteries / S. Q. Wang, J. Y. Zhang, C.H. Chen // *Scripta Mater.* – 2007. – V.57. – p.337-340.

46. Carbon Coated Fe₃O₄ Nanospindles as a Superior Anode Material for Lithium-Ion Batteries / W.-M Zhang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V.18. – p. 3941.

47. A One-Step Approach Towards Carbon-Encapsulated Hollow Tin Nanoparticles and Their Application in Lithium Batteries / G. Cui [et al.] // *Small.* – 2007. – V.3. – p. 2066.

48. Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries / H. B. Wang [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V.54. – p. 2851-2855.

49. Thermal evaporation and condensation synthesis of metallic Zn layered polyhedral microparticles / W. S. Khan [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – V.46. – p.2261-2265.

50. Electrodeposition of Distinct One-Dimensional Zn Biaxial Microbelt from the Zinc Chloride-1-Ethyl-3-methylidazolium Chloride Ionic Liquid / J. M. Yang [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V.158. – p.D235.

51. Fournier C. Zn, Ti and Si nanowires by electrodeposition in ionic liquid / C. Fournier, F. Favier // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V.13. – p.1252.

52. An easy method for the room-temperature growth of spongelike nanostructured Zn films as initial step for the fabrication of nanostructured ZnO / R. Gazia [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2012. – V.524. – p.107.

53. Synthesis of ZnO-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells / N. A. Lashkova [et al.] // *Semiconductors.* – 2016. – V.50. – p. 1254-1260.

54. Латышев В. М. Получение и некоторые особенности окисления наносистем Zn / В. М. Латышев, А. С. Корнющенко, В. И. Перекрестов // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2014. – V.6. – p.04023.

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

56. Технология тонких пленок т.1 / ред.: Л. Майселла, Р. Гленга. – Москва : Советское радио, 1977.

57. Современная кристаллография. Образование кристаллов /А. А. Чернов, Е. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. М. Демьянецю – Москва : Наука, 1980.

58. Reactive sputter deposition / Eds. D. Depla, S. Mahieu – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

59. Мокренко А. А. Вплив усереднення енергії розпилених атомів на стаціонарність квазірівноважної конденсації / А. А. Мокренко, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов // Журнал нано- электрон. фіз. – 2010. – V.2. – p.40.

60. 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.3386-3391.

61. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V. I. Perekrestov [et al.] // Vacuum. – 2011. – V.86. – p.111.

62. Перекрестов В. И. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия / В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко //Физика твердого тела . – 2002. – V.44. – p.1131.

63. Перекрестов В. И. Закономерности структурообразования слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма-конденсат / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // Физика твердого тела. – 2008. – V.50. – p.1304.

64. Perekrestov V. I. Change in the Composition of Residual Gases in a Vacuum Chamber during Ti Film Deposition / V. I. Perekrestov, S. N. Kravchenko, // Instrum. Exp. Tech. – V.45. – p.404.

65. In-situ observation of graphene growth on Ni(111) / G. Odahara [et al.] // Surf. Sci. – 2011. – V.605. – p.1095.

66. Graphene Growth on Ni(111) by Transformation of a Surface Carbide / J. Lahiri [et al.] // *Nano Lett.* – 2011. – V.11. – p.518.
67. Carbon nanowalls in field emission cathodes / A. F. Belyanin [et al.] // *Materials of electronics.* – 2017. – V.6. – p.34.
68. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications / Y. Tzeng [et al.] // *Diam. Relat. Mater.* – 2010. – V.19. – p.201.
69. Growth of a three-dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device / H-X. Wang // *Carbon.* – 2010. – V.48. – p.4483.
70. Perekrestov V. I. Self-organization of plasma-condensate quasi-equilibrium systems / V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, A. S. Korniyushchenko, Yu. A. Kosminskaya // *Phys. Solid State.* – 2009. – V.51. – p.1060.
71. Лидин Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — Москва : Дрофа, 2006. — 144 с.
72. Моніторинг об'єктів в умовах апіорної невизначеності джерел інформації : [монографія] / Ю. Я. Бобало, Ю. Г. Даник, Л. О. Комарова, О. О. Лук'янов, В. М. Максимович, О. О. Писарчук, В. В. Ріппенбейн, Р. Т. Смур, В. С. Стогній, Ю. Б. Сторонський, Б. М. Стрихалюк. – Львів, 2015. – 360 с.

Додаток 1

```
char command;
String string;
String strSimVoltage;
float referenceVoltage = 3.0;
float tempVoltage;
float voltage;
float current;
float gain = 30;
int relayPin = 2;
long outVoltage;
float resistance = 10;
float K = 1;
float tempT;
float voltageT = 0;
float temperature = 0;
boolean flagMinus = false;

#define MEASUREMENT_NUMBER 2500
#define currentPin A0
#define simPin 11
#define minusPin1 7
#define minusPin2 8

//налаштування периферійних пристроїв мікроконтролера
void setup(){
  Serial.begin(9600);
  analogReference(EXTERNAL);
  pinMode(2, OUTPUT);
  pinMode(3, OUTPUT);
  pinMode(4, OUTPUT);
  pinMode(5, OUTPUT);
  pinMode(6, OUTPUT);
  pinMode(minusPin1, OUTPUT);
  pinMode(minusPin2, OUTPUT);
  DDRB |= _BV(PB1) | _BV(PB2);
  TCCR1A = _BV(COM1A1)|_BV(COM1B1) | _BV(WGM11);
  TCCR1B = _BV(WGM13)|_BV(WGM12)|_BV(CS10);
  ICR1 = 0xffff;
```

```
}  
// опис функцій  
void analogWrite16(uint16_t valU){  
  OCR1B = valU;  
}  
void SetPlus(){  
  digitalWrite(minusPin1, LOW);  
  digitalWrite(minusPin2, LOW);  
}  
void SetMinus(){  
  digitalWrite(minusPin1, HIGH);  
  digitalWrite(minusPin2, HIGH);  
}  
void SetVoltage(){  
  string = "";  
  String simVoltage = strSimVoltage.substring(1, strSimVoltage.length());  
  outVoltage = simVoltage.toInt();  
  if(outVoltage < 0){  
    outVoltage = abs(outVoltage);  
    flagMinus = true;  
    SetMinus();  
  }else if(outVoltage > 0){  
    flagMinus = false;  
    SetPlus();  
  }else if(outVoltage == 0){  
  }  
  outVoltage = outVoltage*22;  
  analogWrite16((uint16_t)outVoltage);  
  delay(2);  
}  
  
void SwitchOnRelay(){  
  digitalWrite(relayPin, HIGH);  
  delay(10);  
}  
  
void SwitchOffRelay(){  
  digitalWrite(relayPin, LOW);  
  delay(10);  
}
```

```

}

void GetCurrent(){
    delay(200);
    tempVoltage = 0;
    for(int i=0; i < MEASUREMENT_NUMBER; i++){
        tempVoltage = tempVoltage + (analogRead(currentPin)*(referenceVoltage/1023));
    }
    voltage = (tempVoltage/MEASUREMENT_NUMBER);
    if(voltage <= 0.10 && relayPin < 6){
        SwitchOffRelay();
        relayPin++;
        SwitchOnRelay();
        resistance = resistance*10;
        GetCurrent();
    } else if(voltage > 1.8 && relayPin > 2) {
        SwitchOffRelay();
        relayPin--;
        SwitchOnRelay();
        resistance = resistance/10;
        GetCurrent();
    } else {
        if(relayPin == 7){
            K = 1.0;
        }else if(relayPin == 6){
            K = 0.99;
        }else if(relayPin == 5){
            K = 0.99;
        }else if(relayPin == 4){
            K = 1.07;
        }else if(relayPin == 3){
            K = 1.17;
        }else if(relayPin == 2){
            K = 1.26;
        }
        float sight = 1;
        if(flagMinus){
            sight = -1;
        }else{

```

```

    sight = 1;
  }
  current = (sight*K*voltage)/(gain * resistance);
  Serial.println(current, 11);
}
}
// основний цикл програми мікроконтролера
void loop(){
  SwitchOnRelay();
  if(flagMinus){
    SetMinus();
  }else{
    SetPlus();
  }
  boolean flagU = false;
  string = "";
  strSimVoltage = "";
  while(Serial.available() > 0){
    command = ((byte)Serial.read());
    if(command == ':'){
      break;
    }else if(command == '=' || flagU){
      strSimVoltage += command;
      flagU = true;
    }else{
      string += command;
    }
    delay(3);
  }
  if(string == "I"){
    GetCurrent();
  }
  if(string == "U"){
    SetVoltage();
  }
}
}

```