

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет Електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра Комп'ютеризованих систем управління

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Петро Леонтєв

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: «Структура та електричні характеристики електродів ЛІА на основі наносистем Zr-Mo-Ta-Ti-W»

Здобувача (ки) групи ФЕ-01 Ануфрієва Сергія Олександровича

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

С.О. Ануфрієв

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник д.т.н. В.І. Перекрестов

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾ _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Суми – 2024

експерименти по отриманню пористих високоентропійних наносистем, дослідити їх властивості. Результати отримання наносистем та дослідження їх властивостей викласти у вигляді двох розділів.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень) При виконанні кваліфікаційної роботи розробити графічний матеріал щодо схематичного зображення вакуумної робочої камери, магнетронного розпилювача, комірки для дослідження ємності електродів та створити графічний матеріал, в якому представлені результати дослідження структури та ємності електродів на основі високоентропійних наносистем.

6. Дата видачі завдання _____ 20.03.2024 р.

Керівник

(підпис)

Завдання прийняв до виконання

(підпис)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1.	Проходження інструктажу з техніки безпеки	04.03 - 20.03	виконано
2.	Бібліотечний день	21.03 - 05.04	виконано
3.	Виконання індивідуального завдання:	09.04 - 13.04	виконано
3.1	Огляд літератури за тематикою роботи	14.04 - 17.04	виконано
3.2	Освоєння методики експерименту (розрахунки моделювання)	18.04 - 21.04	виконано
3.3	Проведення дослідження (розрахунки)	22.04 - 20.05	виконано
4.	Підготовка звіту	20.05 - 25.05	виконано

Студент-дипломник

(підпис)

Керівник проекту

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Мета роботи – отримання та дослідження структури і ємнісних характеристик електродів літій–іонних акумуляторів (ЛІА) на основі наносистем Zr-Mo-Ta-Ti-W. В даній роботі детально розглянуто методику отримання багатокомпонентних пористих наносистем на основі W- Mo –Ta- Ti- Zr -Ni та методи дослідження їх структурно–морфологічних та ємнісних характеристик. В роботі також отримані та досліджені структурно–морфологічні характеристики пористих контактних площадок на основі міді. При цьому встановлено, що процес формування пористості є наслідком конденсації міді в високо чистому інертному середовищі, за умови дії плазми на ростову поверхню, температура якої складає 500 °С. Було визначено, що при формуванні близько–рівноважних конденсатів на основі електродів на основі Zr-Mo-Ta-Ti-W на пористій міді та вмісту Ni близько 7 % не відбувається утворення пористих наносистем. Встановлено, що за цих умов та елементним складом формують аморфні суцільні шари, що мають високі механічні характеристики. При зменшенні в близько–рівноважних конденсатах на основі Ti, Mo, Zr Ta, W концентрації нікелю до 1 % відбувається перехід до формування пористих наносистем, що складаються зі слабо пов'язаних між собою нанокристалів. Дослідженню ємнісні характеристики при використанні електродів на основі на основі пористих наносистем Ti– Mo– Zr– Ta– W з концентрацією нікелю менше 1 % показали високу стабільність в роботі, а також ємність на рівні 120÷160 А.годин/кг.

Робота викладена на 65 сторінках, у тому числі містить 34 рисунки, 1 таблиці та список цитованої літератури із 32 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ЛІТІЙ-ІОННІ АКУМУЛЯТОРИ, БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ПОРИСТІ НАНОСИСТЕМИ, МАГНЕТРОННІ РОЗПИЛЮВАЛЬНІ СИСТЕМИ, ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КОНДЕНСАТ, СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	11
1.1 Наносистеми в літій-іонних акумуляторах.....	11
1.2 Анодні матеріали для літій-іонних акумуляторів.....	13
1.2.1 Методи виготовлення.....	14
1.2.2 Аналіз матеріалів.....	15
1.2.3 Електрохімічні вимірювання ємності електродів.....	15
1.2.4 Характеристики високоентропійних матеріалів.....	16
1.2.5 Електрохімічні властивості.....	19
1.3 Мультианіонні та катіонні сполуки.....	23
1.3.1 Властивості матеріалів($\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}$)O	23
1.3.2 Електрохімічні властивості.....	29
1.4 Висновок.....	31
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ W–Mo–Ta–Ti Zr–Ni ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	32
2.1. Магнетронні розпилювальні системи.....	32
2.2. Вакуумні умови формування пористих наносистем.....	38
2.3. Методи дослідження пористих наносистем на основі W Mo Ta Ti Zr Ni.....	46
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ W–Mo–Ta–Ti– Zr–Ni.....	49
3.1. Загальні уявлення про високоентропійний стан.....	49
3.2. Структурно–морфологічні характеристики контактних площадок на основі міді.....	50
3.3. Фазовий склад та структура конденсатів на основі системи W–Mo– Ta–Ti– Zr з підвищеним вмістом Ni.....	53

3.4. Фазовий склад та структура конденсатів на основі системи W–Mo–Ta–Ti–Zr при зниженому вмісту Ni.....	60
3.5. Ємнісні характеристики електродів на основі системи W–Mo–Ta–Ti–Zr при зниженому вмісту Ni.....	61
ВИСНОВКИ.....	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	65

ВСТУП

Літій-іонна технологія відіграє життєво важливу роль у повсякденному житті. Зокрема, літій-іонні акумулятори (ЛІА) широко використовуються як джерело живлення портативних електронних пристроїв і електромобілів. Використовувані в даний час графіт в якості анода та LiCoO_2 як катод обмежені низькою питомою ємністю ($372 \text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$ для анода, $274 \text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$ для катода). З іншого боку, використання Si , Sn і різних оксидів як альтернативних анодних матеріалів високої ємності викликає проблеми розпилення, великої зміни об'єму та/або утворення пасиваційної плівки під час процесу заряду-розряду. Ці процеси призводять до незворотної втрати ємності за рахунок ізоляції активного матеріалу від електроліту та утворення межі розділу твердого електроліту (SEI). Отже, все ще існує попит на розробку нових анодних матеріалів, які можуть забезпечити високу ємність і стабільні характеристики зарядки-розрядки. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ типу шпінелі привертає велику увагу як матеріал анода з високою швидкістю та безпекою. Однак низька ємність ($175 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$) і велика кількість літію спричиняють високу вартість літій-іонних акумуляторів (ЛІА). Таким чином існують проблеми щодо вдосконалення катодних матеріалів середнього діапазону та високої напруги. Енергозберігаюче та екологічно чисте суспільство в майбутньому потребує високоефективного ЛІА для ефективного використання електроенергії та зберігання відновлюваної енергії, такої як сонячна та вітрова енергія. З цієї точки зору, необхідні нові покоління ЛІА, які можуть використовувати як анодні, так і катодні матеріали більшої ємності, та можуть забезпечувати стабільні характеристики заряду та розряду, і їх ключ може лежати в удосконаленні матеріалів електродів. Розробка нових електродних матеріалів для поточного ЛІА все ще є реалістичним і значущим викликом останніх років і значною мірою залежить від розуміння структури, властивостей поверхні та дифузії іонів літію. Таким чином потрібне нове покоління літій-іонних акумуляторів (ЛІА), які використовують як анодні, так і катодні матеріали більшої ємності та можуть

забезпечити стабільну продуктивність зарядки та розрядки, і їх ключ може полягати в удосконаленні матеріалів електродів. [1]

На сьогодні літій-іонні акумулятори широко використовуються в різних галузях науки і техніки завдяки своїм унікальним характеристикам і високій енергетичній потужності. Розвиток у цій галузі дозволяє створювати нові, більш досконалі та "розумні" пристрої. Хоча механізми зберігання енергії в матеріалах літій-іонних акумуляторів загалом зрозумілі, різні дослідницькі групи продовжують шукати нові матеріали, які можуть забезпечити збільшення потужності та щільності енергії. Оксиди перехідних металів із загальною формулою LMO, де M - це суміш кількох перехідних металів, продемонстрували оборотну ємність, набагато вищу, ніж у традиційних вуглецевих анодів. Діоксид титану має як високу теоретичну ємність, так і продемонстровану оборотну ємність 170 Агод/кг. Механізм зберігання літію в TiO_2 унікальний тим, що іони Li^+ вбудовуються в ділянки на поверхні або поблизу поверхні матеріалу, а не інтеркалюють в об'ємну структуру. Це дозволяє швидше вводити і виводити іони Li^+ , а також призводить до більш високої ємності і більшої кількості циклів до деградації ємності. Аналогічно, відомо, що TiNb_2O_7 вбудовує іони Li^+ в структуру типу "кам'яна сіль" з оборотною ємністю 175 Агод/кг. Хоча ця ємність нижча, ніж у TiO_2 , TiNb_2O_7 має переваги більшої термічної стабільності та безпеки завдяки своїй високій міцності. [2]

В даний час значний об'єм досліджень проводиться в напрямку створення нових більш ефективних матеріалів для анодів. До останніх належать олово (теоретична ємність 993 мА·год/г) і кремній (теоретична ємність 4200 мА·год/г), хоча ці матеріали досліджувалися переважно для систем акумуляторів, які не містять металевого літію та не перезаряджаються. Також значна увага в дослідженнях зосереджена на багатокомпонентних високоентропійних системах. Більшість повідомлених робіт щодо високоентропійних електродів базується на системі мультикатіонів лише з киснем в аніонних центрах. Отже, загальна стабілізуюча конфігураційна ентропія матеріалу походить від катіонів. Розвиток

мультианіонної та мультикатіонної системи, в якій як катіони, так і аніони вносять внесок у загальну конфігураційну ентропію, що призводить до системи з вищою стабілізуючою ентропією. У цьому новому матеріалі додаткові іони галогенідів (F, Cl) та лужних металів (Li^+ , Na^+) були додані до мультикатіонного високоентропійного стану на основі перехідного металу (CoCuMgNiZnO), щоб отримати мультианіонний та мультикатіонний іонні кристали типу кам'яної солі у формі $\text{Li}(\text{BEC})\text{F}$ та $\text{Na}(\text{BEC})\text{Cl}$. Синтезований оксифторид $\text{Li}(\text{BEC})\text{F}$ використовувався як матеріал активного катода в літій-іонній батареї та продемонстрував збереження питомої ємності протягом 300 циклів. Разом з тим при використанні в якості анодів CoCuMgNiZnO були отримані ємнісні характеристики на рівні 1585 А год/кг, що вказує на значні перспективи використання високоентропійних систем в літій-іонних акумуляторах.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Наносистеми в літій-іонних акумуляторах

Літій-іонні акумулятори – це, як правило, системи, в яких реакції введення катіонів або аніонів відбуваються в головній матриці, що дає теоретичну ємність накопичувача, яка в основному базується на квазірівноважній концентрації повністю оборотного електрохімічного накопичувача. Реакційні матеріали введення - це, як правило, інтеркалюючі оксиди літію або вуглецю. Нещодавно було зрозуміло, що кінетика введення катіонів літію в багато оксидів часто надто повільна, щоб дозволити повністю використовувати оксиди, не спричиняючи при цьому структурного руйнування. В більш пізніх дослідженнях намагалися компенсувати попередню деградацію, знизивши морфологію до нанометрового масштабу, де часто спостерігаються різні властивості через квантову розмірність та дуже високий коефіцієнт розділення, що може змінити кінетичну поведінку.[5]

Вплив високоентропійних наносистем на основі системи Zr-Mo-Ta-Ti-W на роботу електродів літій-іонних акумуляторів є дуже цікавим і важливим дослідженням. Відправною точкою для встановлення впливу цих наносистем на структуру електродів є дослідження фазової стабільності та існування структур інтеркаляції літію. Хоча структуру не можна безпосередньо проаналізувати, її фазовий стан і шляхи інтеркаляції літію можна передбачити і дослідити. Показано, що додавання Zr до TiO_2 стабілізує орторомбічну фазу і підвищує рухливість літію в тунелях, утворених як в орторомбічній, так і в моноклінній фазі Nb, яка використовується в даний час (показано на діаграмі нижче). Хоча Zr-легований TiO_2 не є переконливим з точки зору підвищеної швидкості інтеркаляції іонів літію через те, що Zr займає кисневі вакансії і стає аніонним, підвищена рухливість і утримання літію робить леговану Zr сполуку перспективним кандидатом для літій-іонного акумулятора. Рухливість збільшується, оскільки кроком, що визначає швидкість руху іонів літію, є активація наступного найближчого сусіда, який перескакує з місця на місце. Завдяки вищому вмісту літію і створенню фазових

тунелів TiO_2 , ці ділянки є легкодоступними завдяки великій кількості сусідніх іонів літію, що забезпечує більш сприятливу міграцію. Це, в свою чергу, знижує енергію активації іонів літію і збільшує швидкість, з якою вони рухаються через структуру. Висока оборотна ємність є бажаною характеристикою будь-якого матеріалу для літій-іонних акумуляторів, оскільки вона визначає кількість літію, яка може бути оборотним чином інтеркальована в матеріал. Чим більше літію може бути стабільно при інтеркаляції, тим вища ємність батареї. Однак ця сполука, на відміну від легованого Zr TiO_2 , має знижену ємність і погані характеристики при високій щільності струму, що робить її непридатною для застосування при відносно високовольтному розряді.[6-7]

Наносистеми визначають загальну морфологію та збільшують дифузію іонів літію. По-перше, електрод, виготовлений з нанопорошку так само, як мікрокристалічний порошок, має зовсім іншу морфологію. Розподіл фазової та порової структури в електродах на основі методу MSSA (Mechanical milling and sintering the aggregation) відрізняється від електродів на основі мікрокристалічних порошоків. Нанопорошок оксиду перехідного металу більш агломерований, а об'єм пор дуже малий. Наприклад, електрод на основі порошку ZrO_2 являє собою компактну суміш ZrO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ і металевого цирконію. Пористі канали в цьому електроді обмежені і відрізняються від електродів на основі мікрокристалічного порошку, який містить переважно $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ завдяки вільній фазі TiO_2 , що виникає внаслідок дефіциту літію. Електрод на основі нанопорошку NiO за тим же методом отримання являє собою суміш NiO та металевого Ni з невеликою кількістю фази NiOOH . Об'єм пор у такому електроді також дуже малий. З іншого боку, електрод NiO , виготовлений із вуглецем як провідником і сполучною речовиною, є хорошим прикладом великої різниці в структурі пор між нанопорошком і мікрокристалічним порошком. Карбонізований електрод NiO (C) на основі нанопорошку NiO має дуже низький загальний об'єм пор, приблизно $0,04 \text{ см}^3/\text{г}$, і в основному складається з мезопор. Питома поверхня цього електрода дуже мала, а плато напруги високе. Він розташований у діапазоні, де інтеркаляція літію обмежена, а ємність дуже низька. Вміст мезопор в електроді C- NiO спричинений малим розміром частинок і високим

рівнем спікання через хорошу термічну стабільність NiO. З іншого боку, електрод, виготовлений з мікрокристалічного порошку NiO, містить велику кількість макропор і мізерних мезопор. Типові дані для електрода JP-NiO з об'ємом пор 28% демонструють хорошу дифузію та інтеркаляцію іонів літію. Зарядно-розрядна ємність макропористого JP-NiO електрода становить близько 300 Агод/кг. Використання цих двох типів NiO таким же чином, лише змінюючи порошок з мікрокристалічного на нанопорошок, показує відмінності в структурі пор. Нанопорошок NiO в методі MSSA має структуру пор, подібну до C-NiO. Це суміш металевого Ni та NiO з низьким загальним об'ємом пор і в основному складається з мезопор. Перехід до макропор відбувається з підвищенням температури спікання.[8]

1.2 Анодні матеріали для літій-іонних акумуляторів

Наразі Земля стикається з кількома екологічними проблемами, включаючи глобальне потепління та зміну клімату, обидві з яких пов'язані з викидами CO₂ в атмосферу. Для того, щоб зменшити викиди CO₂ і досягти кліматичної нейтральності, вкрай важливо звернутися до відновлюваних джерел енергії, таких як вітер, сонце і геотермальна енергія. Літій-іонні акумулятори відіграють важливу роль у підтримці сталої енергетичної практики, особливо в автономних енергосистемах, які покладаються на відновлювані джерела енергії. [9]

Анодні матеріали відіграють важливу роль у літій-іонних батареях (ЛІБ), оскільки вони слугують носіями для іонів літію в їх повністю зарядженому стані. Хоча металевий літій був би ідеальним анодним матеріалом завдяки своєму низькому електрохімічному потенціалу і високій теоретичній ємності, він схильний до утворення дендритів під час циклу, що може призвести до короткого замикання і теплового викиду. У комерційному застосуванні графіт і LTO (Li₄Ti₅O₁₂) є найбільш часто використовуваними анодними матеріалами, незважаючи на їх нижчу теоретичну ємність порівняно з металевим літієм. Конверсійні матеріали, що складаються з оксидів перехідних металів і сплавів, мають вищу теоретичну

ємність. Ці матеріали дозволяють здійснювати багатоелектронні окислювально-відновні процеси, тоді як інтеркаляційні матеріали, такі як графіт, дозволяють лише одноелектронний обмін.[10]

Подібно до змішування різних речовин, оксиди перехідних металів також стикаються з проблемою значних змін об'єму та подрібнення, що, в свою чергу, призводить до зменшення ємності з часом. Однак одним із способів подолання цієї проблеми є використання високоентропійних оксидів (ВЕО) як анодних матеріалів завдяки їхнім чудовим електрохімічним властивостям.[11-14] Стабільність, що забезпечується ентропійним ефектом, дозволяє досягти вражаючої оборотної ємності літєвих акумуляторів (1235 мАг г^{-1} при щільності струму 100 мАг г^{-1})[15] і відмінної циклічної стійкості (500 циклів без значної деградації ємності). Крім того, зі структурою шпінелі забезпечують високу ємність (500 мА г^{-1} при щільності струму 2000 мА г^{-1}) завдяки полегшенню руху іонів літію в трьох вимірах. Невпорядкована структура ВЕО також забезпечує більше простору для зміни об'єму під час заряджання та розряджання, що призводить до покращення стабільності та цілісності електродів. Крім того, ВЕО можна використовувати в літій-сірчаных акумуляторах, які вважаються одним з найбільш перспективних варіантів акумуляторних батарей майбутнього. У цьому контексті ВЕО можуть діяти як полісульфідний якір, пом'якшуючи негативні ефекти, спричинені розчиненням полісульфідів літію в електроліті.[16]

1.2.1 Методи виготовлення

У дослідженні [17] матеріал був синтезований з використанням комбінації елементів Co, Fe, Cr і Ni з чистотою понад 99,9%. Це було досягнуто шляхом дугового плавлення в атмосфері аргону з використанням міні-дугової плавильної установки, наданої компанією Edmund Buhler. Отримані зразки потім піддавалися вібраційному подрібненню при 50 Гц для досягнення розміру частинок менше 40 мкм. Потім частинки порошку сплаву піддавали термічній обробці в атмосфері

кисню при 1000 °C протягом 6 годин. Отриманий спечений оксид знову піддавали вібраційному подрібненню при 50 Гц. Частинки оксиду додатково обробляли мокрим подрібненням в ізопропіловому спирті за допомогою кульового млина зі швидкістю 500 об/хв протягом 30 хвилин.

1.2.2 Аналіз матеріалів

Для дослідження кристалічної структури як сплаву, так і оксиду в роботі [17] використовували метод рентгенівської дифракції (XRD) за допомогою приладу Philips X'Pert Pro з джерелом випромінювання Cu K α . Кут дифракції систематично сканували від 15° до 140° (2 тета) з точним розміром кроку 0,03° і тривалістю 60 с на крок. Растрова електронна мікроскопія (PEM) також була виконана за допомогою мікроскопа Tescan VEGA 3 для оцінки морфології частинок сплаву та оксидів. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) з використанням системи Bruker Nano Xflash була використана для дослідження хімічного складу матеріалів. [17]

1.2.3 Електрохімічні вимірювання ємності електродів

Робочий електрод готували шляхом нанесення суміші 80% порошку ВСЕО, 10% сажі Super P і 10% PVDF, розчиненої в N-метил-2-піролідоні, на мідну фольгу за допомогою ливарного ножа. Отриману плівку потім сушили протягом ночі у вакуумній сушарці при температурі 120°C. Після цього вирізали електроди діаметром 12 мм. Кількість активного матеріалу, завантаженого на електрод, становила близько 2,9 мг/см². Електрохімічні властивості високоентропійного оксиду аналізували за допомогою електрохімічних комірок (зокрема, CR2032, 2-електродна комірка Swagelok, EI-Cell). Комірки для дослідження були зібрані в шафі (Jacomex) в контрольованій атмосфері аргону (з рівнями O₂ і H₂O нижче 1 ppm). Як протиелектрод, сепаратор та електроліт використовували металевий літій, Whatman GF/A та суміш 1 M LiPF₆ в EC/DEC у співвідношенні 50/50, відповідно.

Гальваностатичні вимірювання проводили на наземному акумуляторному циклічному стенді. Циклічну вольтамперометрію (з потенційним вікном 0,01-3 В проти Li/Li⁺ і швидкістю сканування 0,1 мВс⁻¹) та електрохімічну імпедансну спектроскопію (з частотним діапазоном від 1 МГц до 100 мГц) проводили за допомогою потенціостата Biologic SP-150. [17]

1.2.4 Характеристики високоентропійних матеріалів

Рентгенограми отриманого сплаву CoFeCrNi показані на рисунку 1.1 а[17]. Ці картини підтверджують, що сплав має однофазну кубічну структуру з просторовою групою Fm-3m і параметром решітки 3,598(9) Å. Частинки порошку сплаву мали неправильну морфологію після процесу подрібнення і мали інтервал розмірів від 1 до 100 мкм, як показано на рисунку 1.1 б[17]. Хоча елементи спочатку були зважені в рівних кількостях, кінцевий хімічний склад сплаву не є повністю еквімолярним, що показано на рисунку 1.1 в[17]. Найбільше відхилення від еквімолярного складу спостерігається для заліза та нікелю. Проте всі окремі елементи рівномірно розподілені по всьому сплаву. Метод розрахунку конфігураційної ентропії отриманого сплаву детально описано в роботі [18]. Згідно з цим методом, чотирикомпонентний сплав можна класифікувати як сплав із середньою ентропією на основі його конфігураційної ентропії.

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R \left[\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \right] \\ &= -R [0.2475 * \ln(0.2475) + 0.3019 * \ln(0.3019) + 0.2504 \\ &\quad * \ln(0.2504) + 0.2003 * \ln(0.2003)] = 1.37 R \end{aligned} \quad (1)$$

де x_i - атомна частка i -го елемента, а R - універсальна газова стала (8,314 Дж.К⁻¹.моль⁻¹). Разом з тим визначення високоентропійних матеріалів говорить, що конфігураційна ентропія матеріалу повинна бути вищою за 1,61R. Після окислення

частинок порошку сплаву аналіз даних рентгенівської дифракції (РФА) у поєднанні з уточненням Рітвельда показав утворення двофазної оксидної системи (рис. 1.2a) [17]. Основна фаза має кубічну структуру з просторовою групою $Fd-3m$ і параметрами решітки $8.319(1) \text{ \AA}$, що належить до групи оксидів шпінелі. З іншого боку, мінорна фаза має кубічну структуру з просторовою групою $Fm-3m$ і параметрами решітки $4.199(7) \text{ \AA}$, що належить до групи оксидів кам'яної солі. Масова частка основної фази була визначена на рівні 0,95.

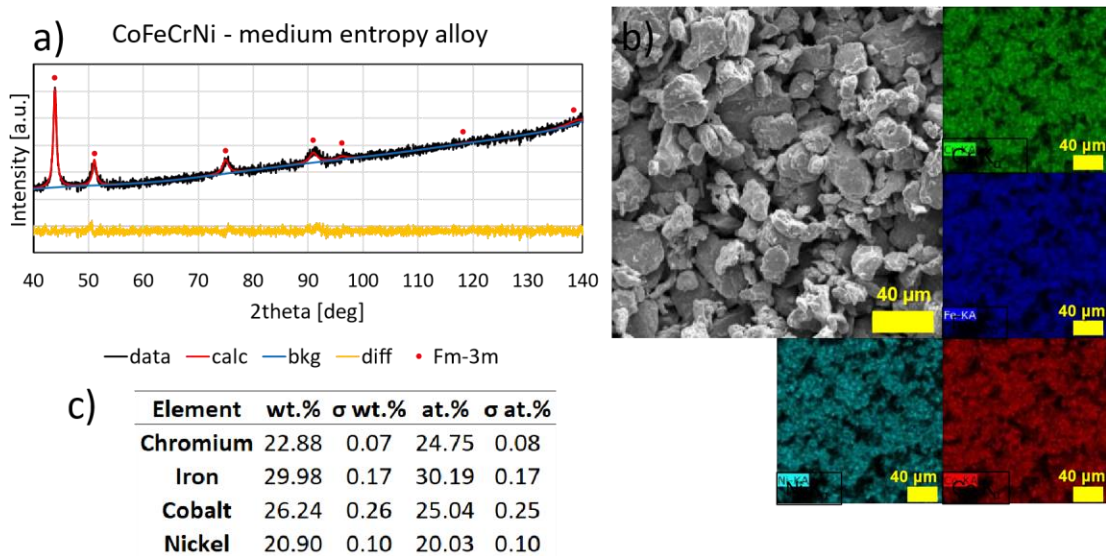


Рисунок 1.1 а) Рентгеноструктурний аналіз, б) SEM/EDS картування, в) EDS аналіз оксиду CoFeCrNi (адаптовано з роботи [16]).

Зазвичай двофазні оксиди не є сприятливими для використання в літій-іонних акумуляторах через різницю потенціалів коефіцієнтів об'ємного розширення між двома фазами, що може призвести до деградації електродів під час процесів окислення/відновлення. Після остаточного подрібнення середній розмір частинок становив приблизно 2,5 мкм (Рис. 1.2b) [17]. Розподіл окремих елементів показав відносно однорідний розподіл, з найбільшим відхиленням для нікелю. Деякі дослідження [19,20] показали, що оксиди шпінелі мають вищу конфігураційну ентропію порівняно з простими оксидами, наприклад, зі структурою кам'яної солі,

завдяки розташуванню катіонів на двох сайтах Вікоффа в структурі оксиду шпінелі. Хоча бракує знань про розподіл типів катіонів, можна розрахувати конфігураційну ентропію нашого оксиду, $\text{CoFeCrNi}^{\text{II}}(\text{CoFeCrNi})^{\text{III}}_2\text{O}_4$, в еквімолярному складі.

$$\begin{aligned}
 EM &= S^{\text{conf}} \cdot L = -R \left[\frac{\sum a^x \sum f_i^x}{\sum a^x} \right] \cdot L \\
 &= -R \left[\frac{1 * (4 * 0.25 * \ln(0.25)) + 2 * (4 * 0.25 * \ln(0.25)) + 4 * 1 * \ln(1)}{1 + 2 + 4} \right] * 3 \\
 &= 1.782R,
 \end{aligned} \tag{2}$$

де a^x - кількість вузлів на підгратці x , f_i^x - частка видів елементів, випадково розподілених на підгратці x , L - загальна кількість підграток. Це означає, що отриманий оксид належить до групи з високою ентропією [17]

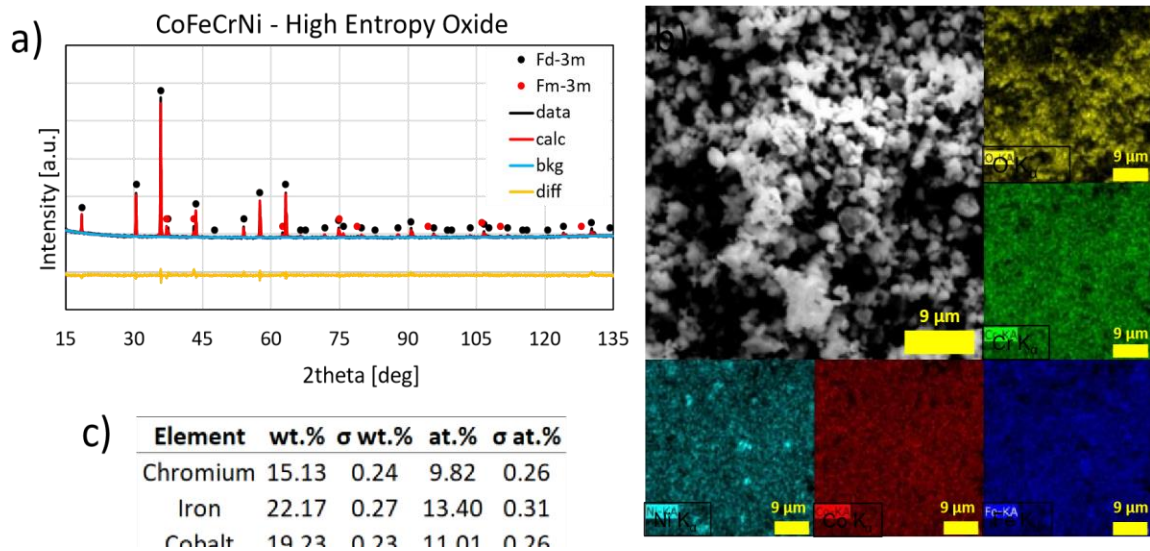


Рисунок 1.2 а) Рентгеноструктурний аналіз, б) SEM/EDS картування, в) EDS аналіз високоентропійного оксиду CoFeCrNi (адаптовано з роботи [17]).

1.2.5 Електрохімічні властивості

Криві циклічної вольтамперометрії (CV) показали піки відновлення та окиснення для ВЕО. Під час першого циклу відновлення інтерфаза твердий електроліт утворюється при 0,1 В проти Li/Li⁺. В області окиснення анодний пік виникає при 1,5 В проти Li/Li⁺ і відповідає окисненню Co, Fe, Cr і Ni до відповідних оксидів металів. Наступні цикли показують відновлювальні піки близько 1,5 - 0,7 В проти Li/Li⁺. Наступні CV-криві (рис. 1.3b) мають подібну форму, але не мають чіткого піку відновлення при 0,1 В проти Li/Li⁺.

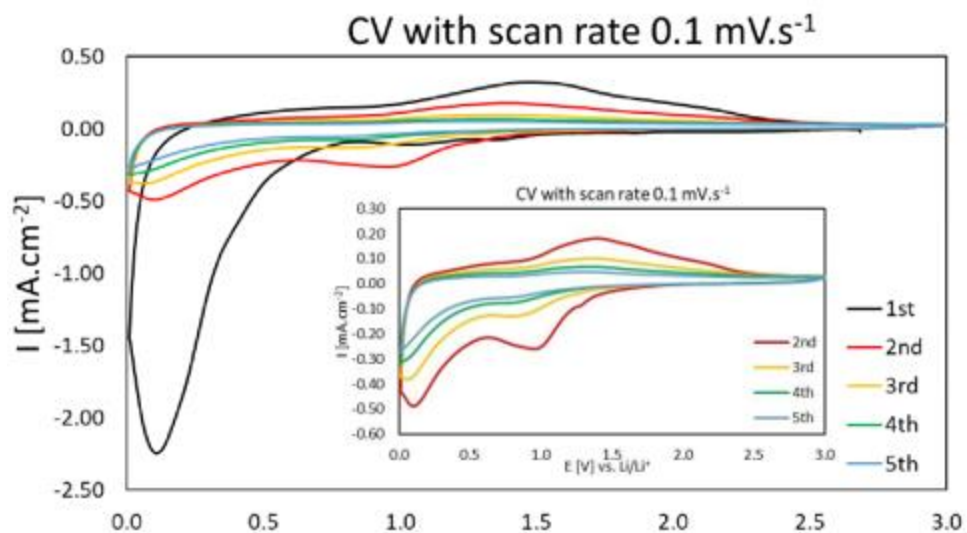


Рисунок 1.3 а) Циклічна вольтамперометрія високоентропійного оксиду CoFeCrNi (з 1-го по 5-й цикл), б) CV з 2-го по 5-й цикл [17]

Вимірювання ЕІС проводили як до циклування, так і після 5 циклів формування (рис. 1.4) [17]. На графіках імпедансу у високочастотній та середньочастотній областях півколом показано омичний опір, опір плівки SEI та опір переносу заряду на межі розділу Li-електроліт та активний матеріал-електрод у двоелектродній комірниці (рис. 1.4б) [17]. У низькочастотній області похила лінія

вказує на дифузійний опір іонів літію. Опір переносу заряду до циклування є нижчим, ніж після циклування, що вказує на збільшення поляризаційного опору електродів під час циклування. Це може бути пов'язано з розчиненням активних матеріалів в електроліті та з незворотними побічними реакціями, такими як легування металом Li. Для перевірки цих припущень у подальших дослідженнях буде проведено структурний аналіз.

Гальваностатичне циклування з обмеженням потенціалу (GCPL) проводили для оцінки стабільності отриманого високоентропійного оксиду. Циклування проводили за постійної густини струму 100 mA g^{-1} впродовж 300 циклів, як показано на рисунку 1.5 а. Початкова ємність розряду і ємність заряду були виміряні на рівні 1011 і 682 Агод kg^{-1} , відповідно. Ці значення призвели до відносно низької початкової кулонівської ефективності 67%, яку можна порівняти з іншими високоентропійними оксидами шпінелі, як показано в таблиці 1.

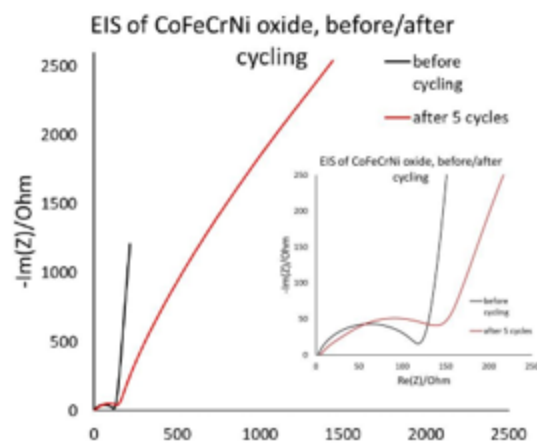


Рисунок 1.4 Електрохімічна імпедансна спектроскопія оксиду CoFeCrNi до і після циклування (адаптовано з роботи [17]).

Протягом перших 40 циклів ємність поступово зменшувалася до 220 Агод g^{-1} . Однак, починаючи з 50-го циклу, відбулося покращення ємності, яка досягла 308 Агод kg^{-1} і залишалася відносно стабільною в наступних циклах з кулонівською

ефективністю понад 98,9%. Це свідчить про те, що високоентропійний оксид має властивості самовідновлення.

Подальші випробування проводили, піддаючи оксид довготривалому гальваностатичному циклюванню за густини струму 500 mA g^{-1} , як показано на рисунку 1.5б. Під час циклювання спостерігалися подібні зміни ємності. Наприклад, ємність впала до 116 mA g^{-1} протягом перших 50 циклів, що значно нижче, ніж у інших типів високоентропійних оксидів, наведених у таблиці 1. Однак після цього початкового падіння оксид продемонстрував відмінну стабільність впродовж решти 500 циклів. Крім того, ємність збільшилася до 334 Aгод kg^{-1} під час регенерації при щільності струму 100 mA g^{-1} .

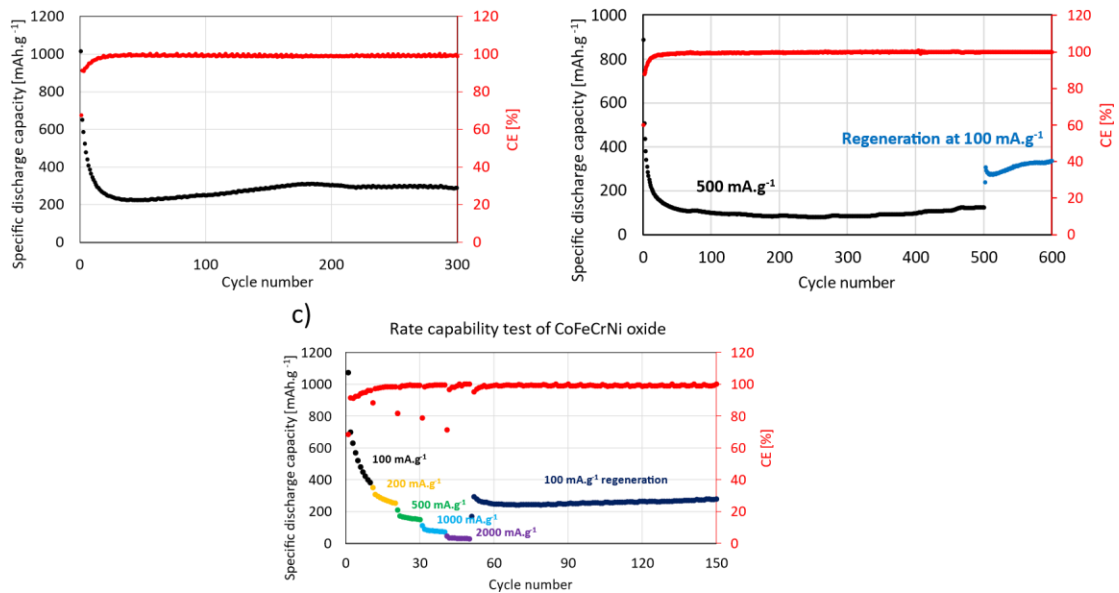


Рисунок 1.5 а) Циклічна стабільність оксиду CoFeCrNi при 100 mA g^{-1} , б) Циклічна стабільність оксиду CoFeCrNi при 500 mA g^{-1} , в) Випробування швидкісної здатності оксиду CoFeCrNi (адаптовано з роботи [18]).

Для аналізу швидкісних характеристик високоентропійний оксид продемонстрував розрядну ємність 380, 251, 149, 73 і 29 mA g^{-1} при густинах струму 100, 200, 500, 1000 і 2000 mA g^{-1} , відповідно, як показано на рисунку 1.5с і зведено в таблиці 1. Видно, що зі збільшенням густини струму ємність зменшувалася через поляризаційні ефекти. Ці значення дещо нижчі порівняно з іншими Вв таблиці 1

через двофазну структуру і більший розмір частинок оксиду CoFeCrNi. Однак, як і у випадку з іншими ВЕО, ємність покращилася в наступних циклах під час процесу регенерації при щільності струму 100 mA g^{-1} , досягнувши 280 mA g^{-1} . Це ще раз підтверджує відмінні властивості матеріалу електродів до самовідновлення.

Composition	1st sp. disch. cap. [mAh.g ⁻¹]	1st sp. ch. cap. [mAh.g ⁻¹]	CE [%]	Long term cycling			Rate capability test - [mAh.g ⁻¹]				Ref.	
				Specific capacity [mAh.g ⁻¹]	Current density [mA.g ⁻¹]	Cycles	100 mA.g ⁻¹	500 mA.g ⁻¹	1000 mA.g ⁻¹	2000 mA.g ⁻¹		Reg. at 100 mA.g ⁻¹
(CrMnFeCoNi) ₃ O ₄	1869	1245	67	752	500	200	1072	824	649	500	-	[3]
(FeCoNiCrMn) ₃ O ₄	1034	680	66	402	500	300	586	361	269	180	483	[5]
(FeCoNiCrMnZnLi) ₃ O ₄	1049	706	67	370	500	100	429	220	145	83	389	[6]
CoFeCrNi-oxide	1011	682	67	125	500	500	380	149	73	29	280	current work

Таблиця 1. Порівняння електрохімічних характеристик різних високоентропійних оксидів шпінелі (адаптовано з роботи [17]).

В дослідженні [17] було застосовано двоступеневий процес, що включає дугове плавлення і окислення в атмосфері кисню, для отримання чотирикомпонентного високоентропійного оксиду шпінелі. Отриманий оксид має двофазну структуру, що містить фази шпінелі та типу NaCl, з ваговою часткою вторинної фази приблизно 0,05. EDS-картування показало рівномірний розподіл елементів по всьому матеріалу без видимої сегрегації. CV-аналіз показав області відновлення і окислення матеріалу, в той час як EIS-дослідження, проведені до і після циклування, показали підвищений опір переносу заряду електрода після циклування. Початкова розрядна ємність оксиду становила $1011 \text{ Агод кг}^{-1}$, а кулонівська ефективність - 67% у першому циклі. Хоча ємність зменшилася протягом перших 40 циклів, наступні цикли показали відмінну циклічну стабільність навіть при більш високих густинах струму. Ці результати вказують на те, що високоентропійні оксиди демонструють покращену циклічну стабільність

завдяки ефекту стабілізації ентропії. Однак необхідна подальша оптимізація матеріалів і методу підготовки електродів.

1.3 Мультианіонні та катіонні сполуки

Високоентропійні матеріали (ВЕМ) привертають значний інтерес завдяки своїм унікальним і часто дивовижним властивостям у різних сферах застосування.[21-24]. ВЕМ використовують високу конфігураційну ентропію (S_{config}) для стабілізації однофазної структури. Відомою групою ВЕМ є металеві високоентропійні сплави. Нещодавно ця ж концепція була застосована до іонних сполук, де S_{config} збільшується за рахунок наявності декількох катіонів, що займають одну і ту ж саму решітку. Синтезовано і досліджено численні високоентропійні сполуки, такі як карбіди, дибориди, нітриди, халькогеніди та оксиди. Ці матеріали знаходять різноманітне застосування в термоелектриці, діелектриках та літій-іонних акумуляторах. Про високоентропійні оксиди (ВЕО) вперше повідомили у 2015 році Rost та ін.[21]

1.3.1 Властивості матеріалів $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$

Найвідомішими ВЕО є оксиди зі структурою типу NaCl на основі перехідних металів, таких як $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$ [21,25,26]. Нещодавно ВЕО почали використовувати як анодні матеріали в літій-іонних елементах, демонструючи високу питому ємність і хороше утримання ємності. Вважається, що цей тип матеріалу проходить реакцію перетворення в матриці, стабілізованій ентропією, що дозволяє реінтеграцію окисно-відновних активних іонів в кристалічну решітку під час делітації. Спираючись на дослідження ВЕО, $\text{Li}(\text{ВЕО})\text{F}$ і $\text{Na}(\text{ВЕО})\text{Cl}$ були синтезовані за допомогою високоенергетичного кульового млина. Оскільки не повідомлялося про отримання оксифторидів за участю 3d-перехідних металів (Mn, Co, Ni, Cu, Zn) за допомогою методів м'якої хімії або твердофазних реакцій [27,28]

кульове подрібнення видається найефективнішим методом для отримання таких фаз твердого розчину. [29,30]

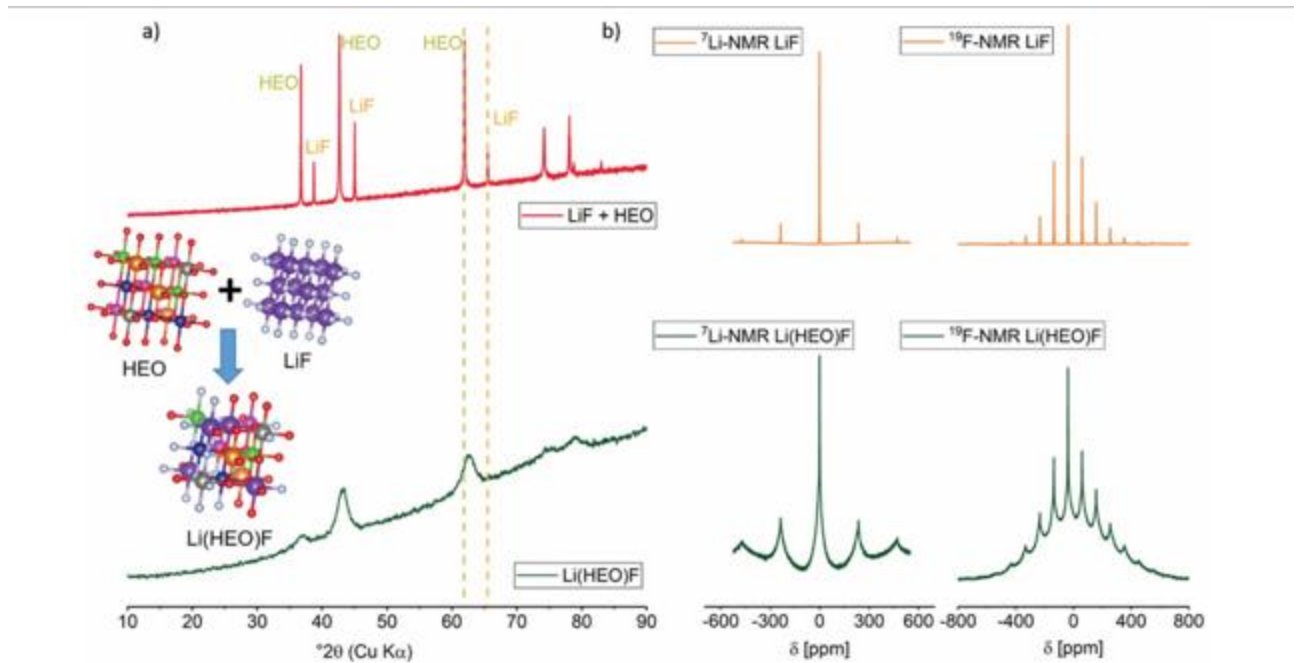


Рисунок. 1.6 (а) Рентгенограми, отримані як на фізичній суміші LiF і ВЕО, так і на готовому Li(ВЕО)F. Штрихові лінії позначають положення (220) відбиття від LiF і ВЕО. Для Li(ВЕО)F відбиття (220) розташоване між відбиттями LiF і ВЕО, що свідчить про успішну інкорпорацію Li⁺ і F⁻ у ґратку ВЕО. Кисень має червоний колір, фтор - білий, нікель - рожевий, кобальт - синій, магній - помаранчевий, мідь - зелений, цинк - сірий, а літій - фіолетовий у ґратці ВЕО. Кисень має червоний колір, фтор - білий, нікель - рожевий, кобальт - синій, магній - помаранчевий, мідь - зелений, цинк - сірий і літій - фіолетовий у кубічних структурах, показаних на вставці. (б) ⁷Li- і ¹⁹F-МАС-ЯМР LiF і вихідного Li(ВЕО)F (записано при $\nu_{\text{rot}} = 55$ кГц, $\nu_0(^7\text{Li}) = 233,3$ МГц, $\nu_0(^{19}\text{F}) = 564,8$ МГц). У випадку Li(ВЕО)F спостерігається чітке розширення лінії внаслідок зміни хімічного середовища (адаптовано з роботи [31])

На рисунку 1.6а [31] показано рентгенограми для вихідного Li(ВЕО)F та комбінації чистих ВЕО і LiF. Вихідні сполуки мають структуру кам'яної солі зі

специфічними параметрами кристалічної решітки, визначеними за допомогою аналізу Рітвельда. Після 24 годин кульового розмелювання молярної суміші ВЕО і LiF у співвідношенні 1:1 утворюється однофазний Li(ВЕО)F. Дифракційна картина все ще відповідає кубічній фазі кам'яної солі, але з параметром решітки між ВЕО і LiF. Уточнення Рітвельда враховувало інструментальні параметри, використовуючи дані LaB6 (NIST 660a). Мікроструктурні параметри, такі як розмір кристалітів і мікродеформація, були скориговані для оптимізації форми піків. Для точності, параметри теплового зміщення були обмежені, щоб бути однаковими для всіх атомів. Вставка на рисунку 1 показує, що атоми Li і F випадковим чином розподілені на катіонних і аніонних підгратках структури типу NaCl ВЕО. Заміщення катіонів перехідних металів на Li видно зі зменшення інтенсивності відбиття (111), що пов'язано з меншим атомним номером Li. З іншого боку, O і F зазвичай займають певне положення в кристалічній решітці типу NaCl завдяки своїм близьким атомним номерам та іонним радіусам. Загалом, рентгеноструктурний аналіз підтверджує успішну інтеграцію LiF у структуру ВЕО.

Для підтвердження присутності літію та фтору в структурі кристалічної ґратки на підготовленому матеріалі були проведені вимірювання спектрів ядерного магнітного резонансу (NMR) методом твердотільного магнітного обертання під магнічним кутом (MAS).[31] На рисунку 1.6б [31] показано спектри NMR MAS як для Li(ВЕО)F, так і для суміші ВЕО і LiF. Хімічне оточення в Li(ВЕО)F відрізняється від референтного матеріалу LiF через включення Li⁺ і F до складу ВЕО. Випадковий розподіл елементів у Li(ВЕО)F призводить до великої кількості хімічних середовищ, що призводить до розширення ліній. Крім того, парамагнітний Co²⁺ робить свій внесок у значне розширення ліній. Вузькі лінії, що спостерігаються при 38 ppm і 1.05 ppm в спектрах ¹⁹F і ⁷Li- MAS NMR, відповідно, приписуються LiF, що не прореагував. Хоча LiF не був виявлений методами електронної дифракції у вибраній області або рентгенівської дифракції, можна припустити, що в процесі кульового подрібнення залишилася деяка кількість аморфного матеріалу, як це було виявлено для сполук Li₂VO₂F.

Вимірювання методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) з високою роздільною здатністю були проведені на зразку порошку, щоб отримати подальше розуміння станів окиснення елементів. Піки F 1s при 685,2 eV і 686,5 eV вказують на успішне включення фтору в структуру ВЕО, оскільки ці енергії зв'язування узгоджуються з відомими закономірностями зв'язування. Спектр Li 1s показує два піки при 55,2 eV і 56,1 eV, що вказує на два різних хімічних оточення Li^+ за участю кисню і фтору. Види Со складаються в основному з Co^{2+} (91% Co^{2+} і 9% Co^{3+}), в той час як Ni присутній у вигляді комбінації Ni^{2+} (37% від загальної кількості іонів Ni) і Ni^{3+} (63% від загальної кількості іонів Ni). Спектр Cu 2p показує один пік при 933 eV, що свідчить про присутність або Cu^{1+} , або Cu^0 . Однак розрізнити їх за допомогою оже-піку Cu LMM не вдалося через перекриття з піком Zn LMM. Тим не менше, припускається, що Cu^{1+} присутній у сполуці $\text{Li}(\text{ВЕО})\text{F}$. Пік при 1303.8 eV в спектрі Mg 1s відповідає Mg^{2+} , а пік Zn 2p_{3/2} при 1021.3 eV і пік Zn LMM при 988.6 eV вказують на присутність Zn^{2+} .

Включення кристалів NaCl в структуру ВЕО з використанням того ж методу кульового подрібнення було успішним. Однак через більший іонний радіус Cl і більший розмір Na^+ порівняно з O^{2-} , F і Li^+ досягнення однофазної структури, стабілізованої ентропією, стає більш складним завданням. Введення іонів різного розміру (Na^+ , Cl) призводить до значного спотворення кристалічної решітки, що дестабілізує структуру. Як наслідок, очікується, що максимальна кількість NaCl, яка може бути додана до ентропійно-стабілізованого матеріалу ВЕО, буде меншою, ніж у LiF. Рентгеноструктурний аналіз (рис. 1.7)[31] підтверджує, що сполука $\text{Na}(\text{ВЕО})\text{Cl}$ має структуру типу NaCl, з характерними дифракційними максимумами, зміщеними до менших кутів Брегга порівняно з чистим ВЕО. Це спостерігається при мольному співвідношенні ВЕО і NaCl 12:1, з константами ґратки $\text{Na}(\text{ВЕО})\text{Cl} = 4,244 \text{ \AA}$ і $a_{\text{NaCl}} = 5,642 \text{ \AA}$

У роботі [31] було досліджено концепцію стабілізації ентропії в $\text{Li}(\text{ВЕО})\text{F}$. Попередні результати показали, що однофазна структура зі стабілізованою ентропією розпадається на декілька фаз при низькій температурі, але повертається

в одну фазу при високій температурі. Метою цього аналізу було продемонструвати ефект стабілізації ентропією, дослідивши рентгенограму $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$, нагрітого до 750°C . При детальному аналізі зроблений висновок про те, що рефлекси розщеплюються. Це вказує на утворення LiF і різних оксидних фаз металів. Наведений результат досліджень підтверджує важливу роль ентропії в стабілізації хімічно складної системи $\text{Li}_x(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}_x\text{F}_x$.

На рисунку 1.8[31] показано результати просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю та дифракції електронів у вибраній області на $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$. Конгломерати мають середній розмір 100 нм (як показано на рисунку 1.8а) [31] і демонструють добре виражену кристалічність зі структурою кам'яної солі (як показано на рисунку 1.8б) [31]. Крім того, аналіз на основі електронної мікроскопії показує, що матеріал у початковому стані, не містить жодних додаткових вторинних фаз кристалічної природи.

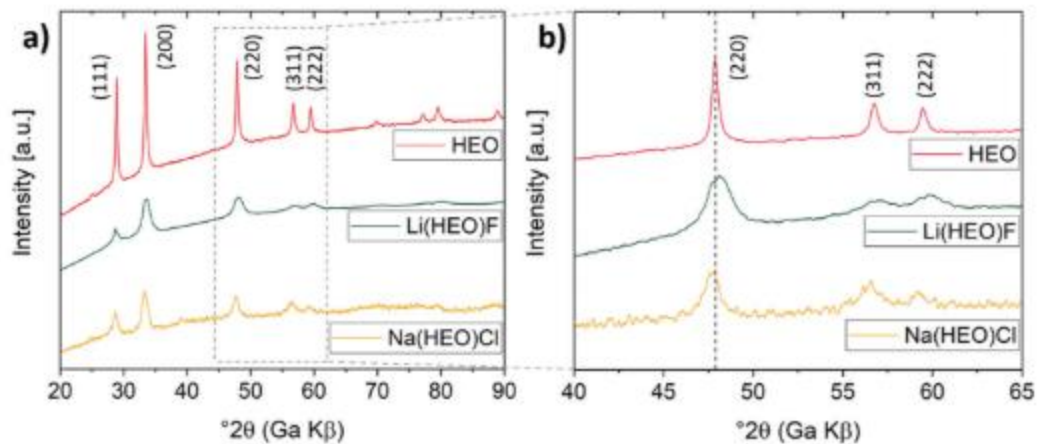


Рисунок. 1.7 (а) Рентгенограми BEO , $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$ та $\text{Na}(\text{BEO})\text{Cl}$. Зсув положення дифракційних максимумів в бік менших і більших кутів Брегга для $\text{Na}(\text{BEO})\text{Cl}$ і $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$, відповідно, відносно вихідного BEO , позначено пунктиром на (б) (адаптовано з роботи [31])

Енергетично відфільтроване ТЕМ-картування (рис. 1.8с) [31] підтвердило рівномірний розподіл елементів, хоча Mg і Zn не вдалося візуалізувати через недостатню інтенсивність сигналу.

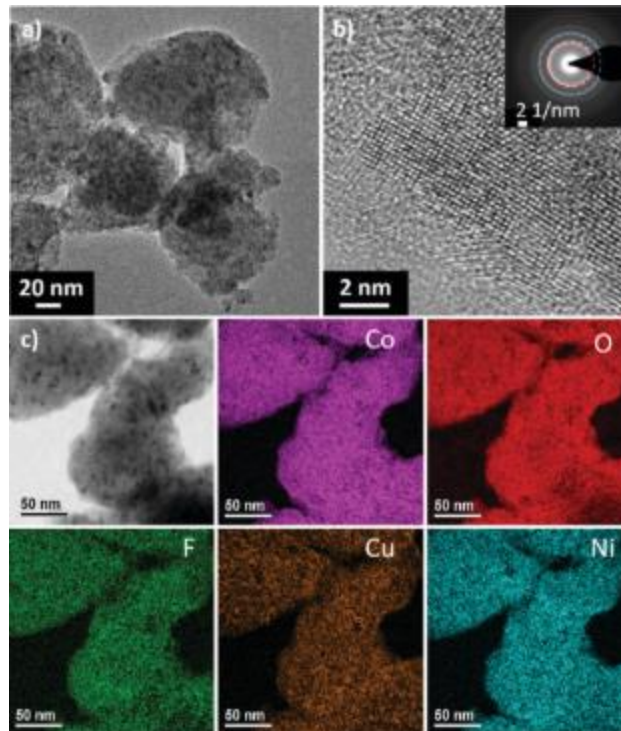


Рисунок. 1.8 (а і б) Зображення ПЕМ при різному збільшенні вихідного $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$, на яких видно кристалічні частинки розміром близько 100 нм. Вставка в (b) – це електронограма. Дифракційні максимуми (200) і (220) позначені червоним і синім колами відповідно. (c) Результати картування при використанні рентгенівського характеристичного випромінювання, що показують рівномірний розподіл елементів (адаптовано з роботи [31]).

Однак спектральна візуалізація методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) в режимі скануючої ТЕМ (STEM) підтвердила рівномірний розподіл кожного елемента в $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$. Обидва методи, що працюють у субнанометровому масштабі, не виявили значної сегрегації або кластеризації елементів. Така сегрегація або кластеризація зменшила б кількість можливих мікростанів і, таким чином, конфігураційну ентропію.

Для дослідження хімічного складу $\text{Li}(\text{BEO})\text{F}$ було піддано вимірюванню методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-

OES). Об'єднані результати ICP-OES, NMR і EDX вказують на те, що Li(BEO)F має загальний склад $\text{Li}_{0.94}(\text{Co}_{0.21}\text{Ni}_{0.21}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.18})\text{O}_1\text{F}_{0.87}$

1.3.2 Електрохімічні властивості

Впровадження мультианіонної концепції дозволило використовувати високоентропійний оксифторид як новий катодний активний матеріал для літій-іонних елементів, що перезаряджаються. Важливо відзначити, що включення фтору в структуру значно підвищило робочий потенціал. У дослідженні [31] демонструється використання ентропійно-стабілізованої сполуки як катодного активного матеріалу для оборотного накопичення енергії, що відноситься до перших досліджень у цьому напрямку. Кристалічна структура з високою ентропією має низку переваг з точки зору електрохімічних характеристик, включаючи утримання ємності та здатність до вилучення літію. Оксифториди, як правило, є важливими електродними матеріалами, оскільки вони можуть запобігти втраті кисню під час циклу, на відміну від багатьох сучасних катодних матеріалів, що може призвести до деградації ємності. Включення фтору також робить матеріал стійким до радіочастотного травлення, яке зазвичай відбувається в електроліті через реакцію залишкової води або простих речовин з LiPF₆/PF₅. Як результат, останніми роками електродні матеріали на основі оксифторидів інтенсивно досліджуються. Підхід в дослідженні [31] має на меті поєднати переваги оксифторидів з перевагами стабілізації ентропії. Однак метою дослідження [31] була не оптимізація циклічних характеристик, а скоріше демонстрація застосовності високоентропійних катодноактивних матеріалів у сфері електрохімічного накопичення енергії. Було порівняно електрохімічні властивості Li(BEO)F з LiNiOF, приготовленої таким же чином. Оскільки LiNiOF має набагато нижчі показники, ніж Li(HEO)F, але також містить Ni як окислювально-відновлювальний катіон, він слугує ідеальною сполукою для оцінки концепції стабілізації ентропії для літійових імплантаційних матеріалів. [31]

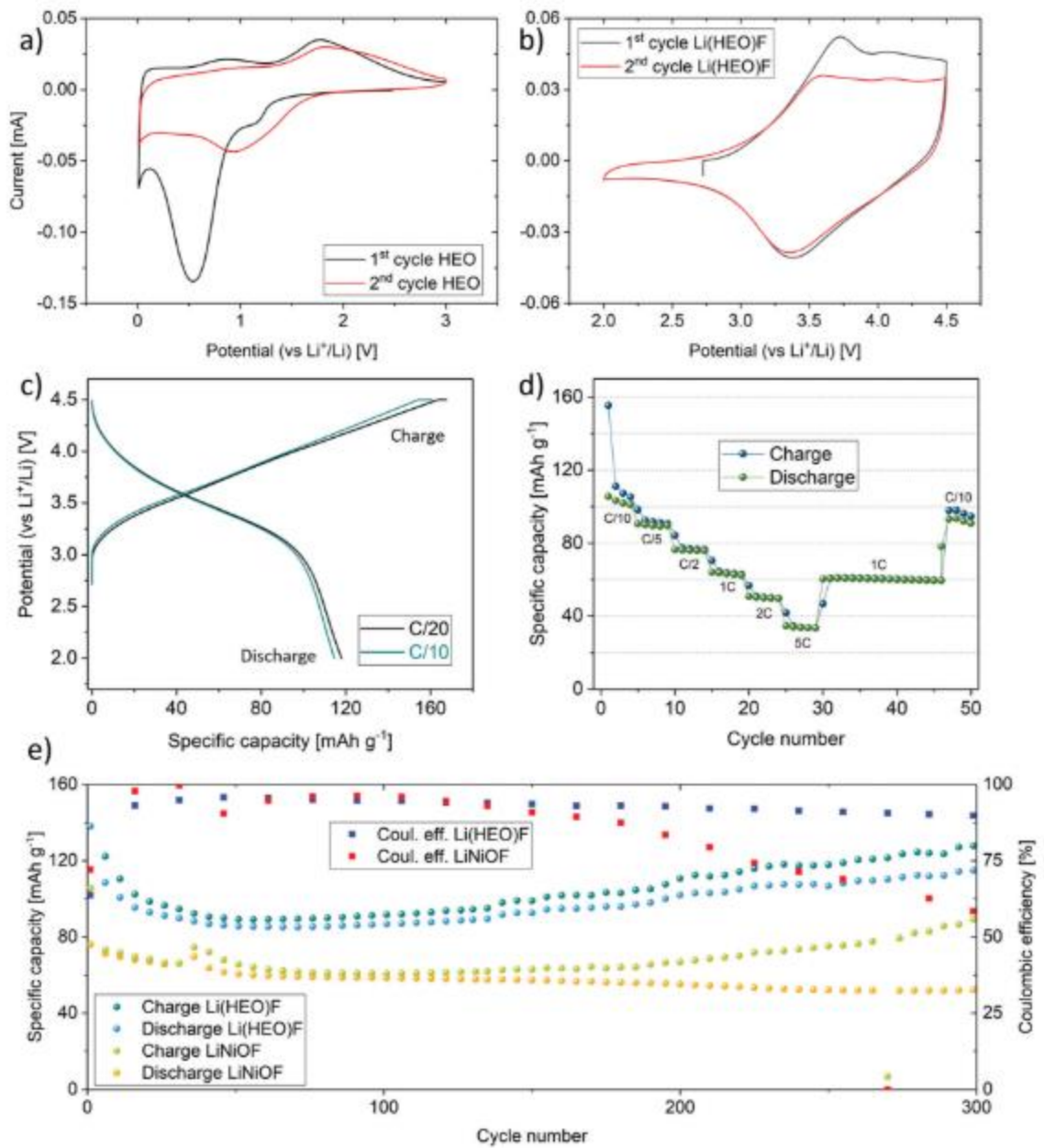


Рисунок. 1.9 Циклічні вольтамперометричні криві зі швидкістю розгортки 0,1 мВ с⁻¹ для (а) чистого ВЕО, циклізованого в діапазоні напруг від 0,01 до 3,0 В проти Li⁺/Li та (б) Li(ВЕО)F від 2,5 до 4,5 В проти Li⁺/Li. (с) Криві зарядки/розрядки для елементів на основі Li(ВЕО)F при значеннях C/20 (10 мА г⁻¹) і C/10 (20 мА г⁻¹). Потенціали відсікання були встановлені на рівні 2,0 і 4,5 В у порівнянні з Li⁺/Li. (д) Питомі ємності як функція кількості циклів для значень від C/10 до 5C. (е) Порівняння збереження ємності при C/10 для Li(HEO)F і LiNiOF (адаптовано з роботи [31]).

Електрохімічний аналіз було проведено на зразках $\text{Li}(\text{NEO})\text{F}$ і чистого ВЕО, використовуючи напівелементи з металевим літійовим електродом. Результати циклічної вольтамперометрії для ВЕО показали катодний пік при напрузі близько 0,5 В у першому циклі і близько 0,8 В у наступних циклах, що вказує на реакцію анодного перетворення під час літіювання (рис. 1.9 а). На відміну від цього, $\text{Li}(\text{NEO})\text{F}$ показав катодний пік при 3,4 В на ВАХ, як показано на рис. 1.9 б, що узгоджується з профілями гальваностатичного розряду, показаними на рис. 1.4 с. З точки зору густини енергії, потенціал розряду 3,4 В перевищує багато неупорядкованих оксифторидних матеріалів, описаних в літературі, які зазвичай демонструють потенціали ближче до 2,5 В. Підвищений робочий потенціал порівняно з чистим ВЕО можна частково пояснити зміною механізму (де)літіювання з реакції перетворення на реакцію вбудовування.

1.4 Висновки

Літературний огляд наукових праць щодо електродів літій-іонних акумуляторів вказує на те, що наносистеми високоентропійних сплавів можуть бути перспективними матеріалами для їх використання в якості анодів або катодів. Висока питома ємність наносистем ВЕА полягає в наявності двофазної мікроструктури, яка по суті містить твердий розчин і аморфну фазу. Еволюція фази під час літіювання дуже нагадує перетворення, відомі в таких матеріалах, як GeSbTe-сплави. Наносистеми Zr-Mo-Ta-Ti-W можуть бути перспективними матеріалами для електродів ЛІА. Їх складна структура може позитивно впливати на їх ємнісні характеристики. Але на шляху використання високоентропійних матеріалів важливо оптимізувати структуру. При цьому важливу роль буде відігравати розвинена енергія електродів, що можливо до формування структур у вигляді пористих наносистем.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ОТРИМАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ W Mo Ta Ti Zr Ni ТА МЕТОДИЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Магнетронні розпилювальні системи

Серед іонних розпилювальних систем найбільш широко представлені пристрої, в яких для стабілізації тліючого розряду (реалізації стаціонарної конденсації) і збільшення його струму використовуються схрещені електричні та магнітні поля (магнетронні розпилювальні системи). [32] Можливість вирішення значної кількості технологічних завдань пропонованої роботи за допомогою магнетронних розпилювальних систем (МРС) обумовлена такими факторами:

- а) високою стабільністю розряду та можливістю варіювання його потужністю, а отже, і швидкістю нарощування конденсату в широких межах;
- б) значною тривалістю в часі технологічного процесу за сталих основних технологічних параметрів;
- в) універсальністю процесу іонного розпилення будь-яких твердих, що проводять електричний струм;
- г) високої енергії розпилення атомів ($\sim 1-100$ эВ);
- д) можливістю отримання безпримісних конденсатів при використанні очищеного інертного середовища;
- е) можливістю отримання багатоконпонентних пористих наносистем із широким спектром контрольованих хімічних складів при розпиленні складених мішеней.

Використовуючи в одній вакуумній камері кількох магнетронів з сильними магнітними полями, можна створити об'ємну багатополосну систему, що дозволяє суттєво стабілізувати розряд за його малої потужності ($\sim 2-5$ Вт) і тим самим реалізувати умови осадження, близькі до фазової рівноваги системи пар-конденсат.

Крім цього, розпорошуючи різними магнетронами різні матеріали, можна отримувати багатокomпонентні шари з достатнім контролем хімічного складу та за необхідної кінетичної нерівноважності процесу. У зв'язку з цим багатоманетронні розпилювальні системи останнім часом привертають все більшу увагу і будуть використані у цій роботі.

Важлива особливість конденсації магнетроннорозпиленої речовини полягає в опроміненні ростової поверхні потоком вторинних електронів, причому підвищення потужності розряду, що підводиться до розпилювача, відповідним чином посилює потік вторинних електронів. У зв'язку з цим температура ростової поверхні може суттєво перевищувати (на 50%) температуру об'ємної частини підкладки, що може визначати близькість до фазової рівноваги системи пар-конденсат. Саме на околиці рівноважної конденсації можна реалізувати розподілені у просторі зародження та зростання конденсатів, тобто отримати високопористі наносистеми. Надалі розпилювальні системи, в яких ростова поверхня опромінюється пропорційним потужності потоком заряджених частинок, будемо називати самоузгодженими.

Як зазначалося раніше, під час використання багатоманетронних систем істотно розширює їх технологічні можливості. Так, комплектація однієї вакуумної камери трьома МРС дозволила вирішити у цій роботі такі технологічні проблеми:

1. Отримувати конденсати системи W Mo Ta Ti Zr Ni за допомогою розпилення складеної мішені (див. рис.2.1 а). Поряд із цим ізольовані два інші бокові магнетрони протягом усього технологічного процесу розпилювали титан, при осадженні якого на стінки вакуумної камери відбувалося досить ефективно поглинання залишкових хімічно активних газів.
2. Проводити кінетично нерівноважну конденсацію міді та системи W Mo Ta Ti Zr Ni розпорошуючи одним ізольованим МРС мідь або складену мішень, а двома іншими бічними магнетронами –титан (див. рис. 2.1) . Тим самим було реалізовано різний ступінь кінетичної нерівноважності процесу

конденсації у високочистому інертному середовищі та отримання конденсатів із широким спектром хімічних складів.

3. Підвищити стабільність роботи багатоманетронної розпилювальної системи шляхом створення більш концентрованої плазми спільно працюючими МРС. Отриманий у своїй більш стаціонарний режим технологічного процесу особливо актуальним у разі використання МРС з підведеною до них гранично низькою потужністю, тобто при реалізації конденсації пари з близькими до рівноважного тиску.

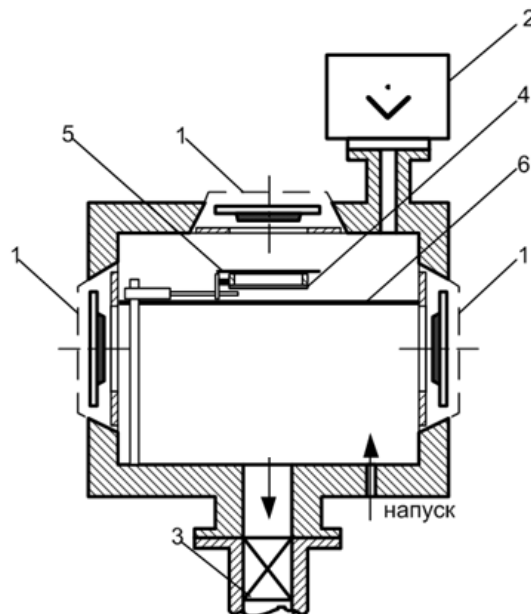


Рисунок 2.1—Триманетронна розпилювальна система: 1 - манетронні розпилювачі; 2 - мас-аналізатор; 3 - клапан, який з'єднує камеру з дифнасосом; 4 - підкладкотримач з нагрівачем; 5 - заслінка; 6 – екран-перегородка.

Порівняльний аналіз механізмів структуроутворення конденсатів методами термічного випаровування та іонного розпилення вказує на їх суттєві відмінності. При цьому слід особливо підкреслити, що при отриманні шарів методом термічного випаровування існує мінімальна ступінь пересичення парів, нижче якої частота утворення зародків конденсату прагне до нуля, тобто плівка не

утворюється. Разом з тим особливість іонного розпилення полягає у тому, що зародження плівки відбувається за будь-якої кінцевої швидкості надходження парів речовини на підкладку, тобто. спостерігається "примусова" конденсація. Отже, за допомогою магнетронних розпилювальних систем можна реалізувати технологічні умови одержання шарів, за яких в умовах підвищеного тиску робочого газу буде осаджуватися високостабільний і гранично слабкий потік речовини, що є необхідною передумовою кінетично нерівноважної конденсації та відповідного прояву як просторово розподіленої просторово розподіленої селективності зародження та росту конденсату, тобто формування пористих наносистем. Також за цих умов проявляє себе і фазова селективність.

Використані в роботі МРС являли собою планарні магнетрони, що складаються з циліндричного катодного вузла, що охолоджується водою, і анода. При максимально можливому напрузі розряду ($\sim 0,9$ кВ) гранично велика потужність МРС становила 1,5 кВт. Необхідне нагрівання об'єму підкладки здійснювалося за допомогою галогенних ламп, а індикація температури проводилася за допомогою терморезисторів з виведенням показань на цифровий прилад.

Отримання металевих пористих наносистем проводилося на установці ВС-350, з дифузійною відкачкою з використанням ефіру і трьома магнетронними розпилювачами на постійному струмі, вмонтованими у вакуумну камеру (рис.2.1).

Добре відомо, що фізичні основи роботи магнетронних розпилювальних систем базуються на взаємодії високоенергетичних іонів з поверхнею матеріалу, що розпилюється. При цьому стабілізація розряду в магнетронних пристроях проводиться за допомогою схрещених електричних і магнітних полів, причому поперечне магнітне поле у поверхні мішені впливає на плазму розряду, локалізуючи її біля поверхні, що розпилюється. З цієї локалізованої плазми витягується для бомбардування мішені іонний пучок робочого газу набагато більшої щільності, ніж у звичайних системах іонного розпилення діодного типу, що визначає суттєве збільшення швидкості розпилення матеріалу мішені та високу

стабільність технологічного процесу. Важливо підкреслити, що для отримання пористих наносистем був використаний магнетронний розпилювач з некомпенсованим магнітним полем (рис. 2.2). В цьому випадку силові лінії магнітного поля виходять за межі магнетронного розпилювача, що призведе до більш інтенсивної дії плазми на ростову поверхню. Разом з тим для отримання пористих наносистем блок живлення магнетрону мав підвищений внутрішній опір, що при досить низьких значеннях підведеної до МРС потужності дозволяло отримувати більш високі значення енергій розпиленних атомів. Зазначені вище дві особливості магнетронного розпилювача та його живлення знижували енергію десорбції атомамів, що являлося передумовою формування пористих наносистем.

Варіюючи тиск робочого газу, і навіть змінюючи відстань мішень-підкладка та підведеної до МРС потужності, можна реалізувати різноманіття технологічних умов формування пористих наносистем з досить високим ступенем їх відтворюваності. Це дозволило використовувати магнетронне розпилення на постійному струмі для отримання різних шарів, що мають широкий спектр властивостей. Однак питання, що пов'язані з розумінням впливу параметрів розпилення на фізичні процеси зародження та зростання шарів в умовах кінетично-нерівноважної конденсації, дотепер практично вивчені досить обмежено.

До недоліків МРС слід віднести неефективність використання матеріалу мішені і неможливість зміни хімічного складу конденсатів у процесі розпилення складених мішеней. Очевидно, що подібні проблеми можна вирішити, змінюючи при розпиленні ефективний радіус зони ерозії. У зв'язку з цим при виконанні роботи реалізовано винахід щодо створення магнітної системи МРС, за допомогою якої можна в процесі отримання плівки проводити перемикання розряду з однієї зони ерозії на іншу, створюючи при цьому шари зі змінним за товщиною хімічним складом. У новій магнітній системі досягався максимальний вихід магнітного поля над поверхнею, що розпилюється, мішені при мінімальних розмірах магнітної системи, що дозволяє проводити розпилення при більш низьких тисках інертних газів, використовуючи більш товсті мішені. Для виключення передчасної

конденсації плівки під час роботи магнетронного розпилювача в режимі знегажування мішені підкладки розміщувалися в екранованому з усіх боків підкладкотримачі (рис. 2.1). В якості розпилюваних мішеней використовувалися круглі диски з відповідних металів. При діаметрі мішені, що дорівнює 84 мм, характерний радіус зони ерозії мішені становив ~ 21 мм.

Після знегажування і глибокого очищення робочого газу (Ar) відкривалася заслінка 6 і речовина осаджувалася на підкладку 4, яка кріпилася в середній частині тримача 5 (див. рис. 2.2).

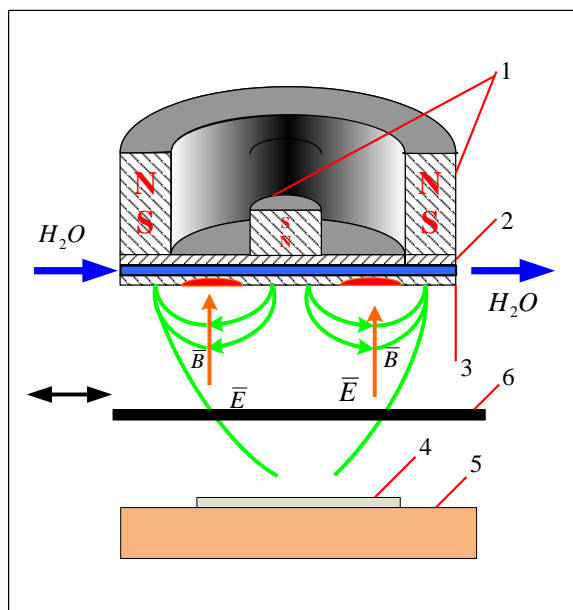


Рисунок 2.2– МРС з не скомпенсованим магнітним полем: 1 – постійні магніти; 2 - водоохолоджуваний тримач мішені; 3 – металева мішень; 4 – підкладка; 5 – нагрівач мішені; 6 – заслінка .

Як випливає з принципу роботи розпилювальної системи, реалізувати перераховані вище умови формування пористих структур можна за досить високих тисках робочого газу (~ 4 Па), тобто в умовах необхідної зворотної дифузії, а також усереднення енергії частинок та приблизної рівномірної спрямованості їхнього руху поблизу ростової поверхні.

Самоузгодженість розпилювальної системи досягалася синхронною зміною таких основних технологічних параметрів, як температура ростової поверхні, інтенсивності осаджуваного потоку, а також енергії та потоку частинок, що опромінюються ростову поверхню. Так, при зміні в певних межах потужності розряду одночасно змінюється і потік, що осаджується, і плазмовий потік, що впливає на ростову поверхню, що в тій чи іншій мірі забезпечує близькість до рівноважного стану системи пар-конденсат.

Отже кінетична нерівноважність конденсації досягалася підвищеною ймовірністю переходу адатомів в газоподібний стан при бомбардуванні ростової поверхні іонами аргону і металу, що осаджується. Важливо підкреслити, що повторно випарувані або розпилені атоми можуть знову іонізуватися і осаджуватися, причому подібний кільцевий механізм масопереносу для кожного атома може повторюватися до тих пір, поки не реалізується досить висока енергія зв'язку з ростовою поверхнею. За своєю суттю кожне кільце подібного масопереносу є свого роду "будівельником" необхідної "архітектури" пористих наносистем.

2.2. Вакуумні умови формування пористих наносистем

Добре виражені гетерні властивості одержуваних шарів Ti, Cr та інших металів, а також їх малі швидкості нарощування пред'являють до вакуумних умов отримання конденсатів підвищені вимоги. У зв'язку з цим питанню очищення використаного робочого газу (Ar) у роботі приділено значну увагу. Так, значення сумарних парціальних тисків хімічно активних газів в експериментах з одержання шарів Ti повинно становити не більше 10^{-7} Па, а в процесі одержання конденсатів Cr та інших металів – не більше $8 \times 10^{-8} \div 10^{-7}$ Па. З метою підвищення чистоти поверхні підкладок вони безпосередньо перед нанесенням покриттів прогрівалися у вакуумі при температурі $\sim 420^\circ\text{C}$ протягом шести годин, а в окремих

експериментах формування конденсатів Cr використовувалися сколи KCl, отримані при високому вакуумі безпосередньо перед нанесенням шару.

Використовуючи мас-спектрометричні дослідження, у роботі також було встановлено закономірність зміни складу залишкових хімічно активних газів залежно від часу нанесення титану двома бічними магнетронами (див. рис. 2.1 б) на внутрішні стінки вакуумної камери.

Добре відомо, що як хімічно активні гази виступають, насамперед O_2 , H_2 , N_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 , а також інші вуглеводні та продукти їх розкладання. Як зазначалося, складність отримання бездомішкових конденсатів значно збільшується у разі зниження швидкості їх нарощування до гранично низьких значень, тобто технологічних умов прояву процесів селективності. Одним із розв'язків цього завдання є використання у вакуумній камері кількох магнетронів, частина з яких (бічні магнетрони) (рис. 2.1) розпилюють Ti, а верхній заекранований магнетрон використовується для отримання необхідних пористих наносистем. При цьому під час техпроцесу робоча камера не підключалася до системи, що відкачує, а короткочасний напуск Ar до необхідного тиску здійснювався за допомогою системи напуску СНА-2. Так як швидкість поглинання хімічно активних газів нарощуваною плівкою Ti приблизно на два порядки вище швидкості поглинання Ar, парціальний тиск останнього знижується досить повільно, що дозволяє практично не робляючи додатковий напуск Ar в камеру отримувати бездомішкові пористі наносистеми.

Вакуумна камера (рис. 2.1) об'ємом 44 л оснащена монопольним мас-аналізатором MX7304A з абсолютною чутливістю досліджуваних газів $\sim 10^{-12}$ Па.

Оскільки при роботі магнетронних розпилювачів тиск Ar варіюється в межах від 1 до 4 Па, мас-спектрометричні дослідження при таких тисках через малу довжину вільного пробігу іонів газу не можливі. У зв'язку з цим можна застосувати два варіанти дослідження складу залишкових хімічно активних газів. Перший полягає в застосуванні додаткової диференціальної відкачування безпосередньо з

об'єму мас-аналізатора при заниженому входному отворі в цей об'єм з боку вакуумної робочої камери. Однак така побудова експерименту неминуче вноситиме в спектр хімічно активних газів спотворення з боку диференціальної відкачування.

Суть другого варіанта полягає в короткочасному ($\sim 5 \div 15$ с) відкачуванні дифузійним насосом Ar до тисків, необхідних для роботи мас-аналізатора. Очевидно, це можливо за виконання двох умов. По-перше, у процесі реєстрації мас-спектру тиск у камері має залишатися постійним. По-друге, короткочасне включення дифузійного насоса не повинно змінювати спектр хімічно активних газів.

Перше умова можна здійснити, оскільки свіжонанесена на стінки камери плівка Ti після відключення дифузійного насоса протягом 2-5 хвилин ще продовжує поглинати хімічно активні гази. При цьому контроль за сталістю тиску можна проводити за допомогою іонізаційного манометра. Основою виконання другої умови є вищі швидкості відкачування дифузійним насосом інертних газів порівняно зі швидкістю відкачування хімічно активних газів. Для перевірки виконання другої умови проводився наступний експеримент. Після досить тривалого відкачування хімічно активних газів (30 годин) тільки магнетронним розпиленням Ti з одночасним прогріванням камери і мас-аналізатора очищений Ar практично повністю відкачується з вакуумної камери за допомогою дифузійного насоса за $12 \div 15$ с. Тиск Ar у вакуумній камері в цьому випадку зменшується від 1,3 до 8×10^{-8} Па, а варіювання часу відкачування дифузійним насосом від 5 до 15 с, як показали мас-спектрометричні дослідження, змінює лише вміст Ar. Якщо ж після цього відключити від камери дифузійний насос і зробити в неї напуск повітря до тиску 10 Па, то при подальшому підключенні дифузійного насоса можна отримати нижчий граничний вакуум ($\sim 6 \times 10^{-4}$ Па), витративши на відкачування $25 \div 30$ хв.

Викладені вище факти і покладено основою побудови експерименту, що включає у собі такі етапи. Перший з них полягає в тому, що за допомогою дифузійного насоса, а також за допомогою прогріву камери та аналізатора в системі

досягався вакуум $\sim 6 \times 10^{-3}$ Па і відсікався дифузійний насос. Далі проводився напуск Ar і включалися два магнетронні розпилювачі Ti, потужність кожного з яких становила 120 Вт. Після певного часу роботи цих розпилювачів на другому етапі приєднувався короткочасно (на 12÷15 с) до відкачування дифузійний насос для отримання в робочій камері на той момент часу гранично низького тиску ($P_{\text{пн}}$). Далі здійснювалася реєстрація спектра хімічно активних газів протягом часу, який не перевищує час виконання умови $P_{\text{пн}} = \text{const}$. У подальшому викладені вище два етапи повторювалися до отримання гранично низького значення тиску хімічно активних газів

($\sim 8 \times 10^{-8}$ Па) для даної вакуумної системи. При цьому протягом усього експерименту періодично прогрівалися камера та мас-аналізатор.

В результаті проведення експериментів з осадження магнетронами на внутрішні стінки робочої камери плівки Ti побудовано графік залежності

$\lg P_{\text{пн}}(t_p)$ (t_p – сумарний час розпилення Ti) (рис. 2.3). З нього випливає досить різке зниження $P_{\text{пн}}$ у початковий період розпилення Ti, а потім подальше повільне асимптотичне наближення до значення 8×10^{-8} Па. При цьому основні закономірності змін спектру хімічно активних газів від t_p полягають у наступному:

а) Після закінчення сумарного часу відкачування магнетронами в 20-35 хвилин ($P_{\text{пн}}$ падає від 3×10^{-3} до 4×10^{-4} Па) відбувається загальне зниження піків всіх присутніх у камері газів (див. рис. 2.4 та 2.5). Така зміна спектра пояснюється нанесенням на значну частину внутрішньої поверхні робочої камери плівки Ti, що перетворює газовиділяючу поверхню на газопоглинаючу. При цьому привертає увагу факт зростання вмісту молекулярного водню в порівнянні з атомарним, і навіть зникнення піків вуглеводнів (при реалізованій у цьому експерименті чутливості мас-аналізатора), маси яких перевищують 50 а.е.м. (Рис. 2.5).

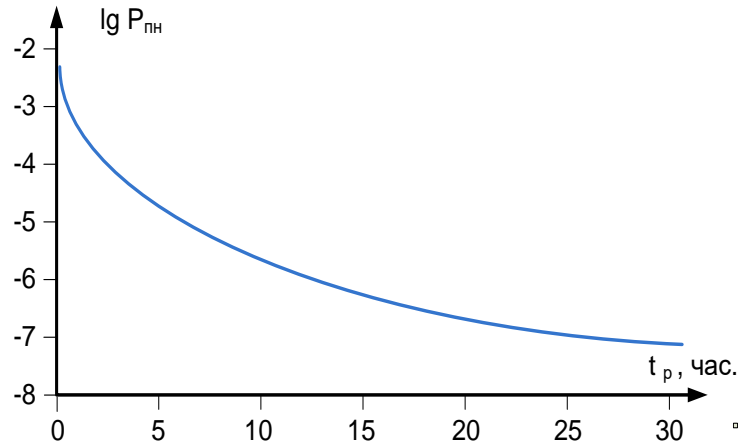


Рисунок 2.3– Залежність $\lg P_{\text{пн}}$ від часу розпилення T_i

Очевидно, це пов'язано з руйнуванням у плазмі працюючих магнетронних розпилювачів складних вуглеводнів, поява яких є неминучою під час роботи дифузійного насоса у початковий період відкачування робочої камери (див. рис. 2.4).

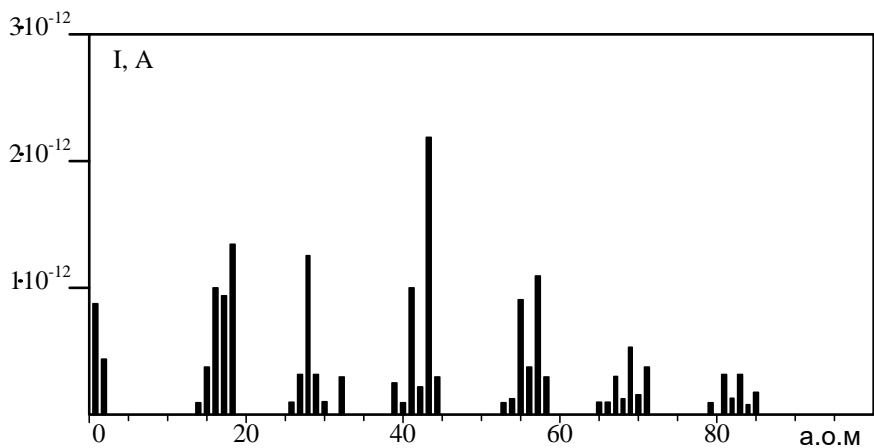


Рисунок 2.4– Мас-спектр залишкових газів після відкачування тільки паромасляним насосом ($P_{\text{пн}} = 3 \cdot 10^{-3}$ Па, піки з масовими числами 1, 17, 18 зменшені в 10 раз)

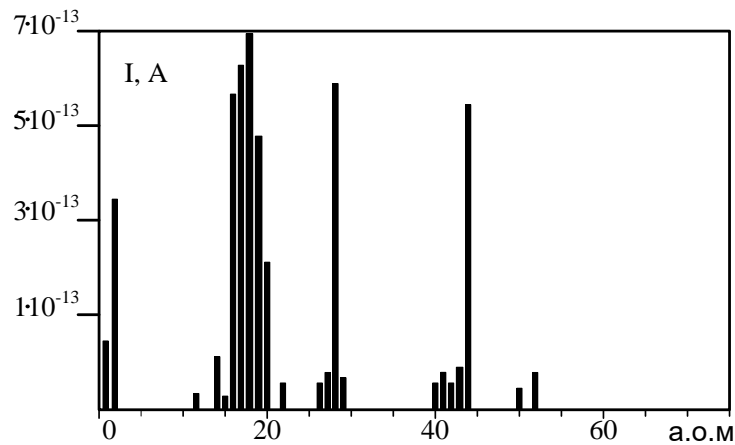


Рисунок 2.5—Мас-спектр залишкових газів після відкачування магнетронами протягом 20÷35 хвилин ($P_{\text{пн}} = 4 \times 10^{-4}$ Па, піки з масовими числами 17 і 18 зменшені в 10 разів)

Надалі вивільнений вуглець при розкладанні вуглеводнів частково вступаючи в реакцію з киснем призводить до підвищеного вмісту CO (28 а.е.м.) та CO₂ (44 а.е.м.) (див. рис. 2.5). Разом про те аналіз спектрів свідчить про практично повне зникнення молекулярного кисню (32 а.е.м.). Необхідно також відзначити, що основу хімічно активних газів після 35 хвилин відкачування магнетронами становить H₂O, так як величини піків з масами 17 і 18 а.е.м. у спектрі значно перевищують решту. У зв'язку з цим можливий варіант, при якому наявність підвищеної концентрації H₂O визначається сполукою надлишкового водню з киснем;

б) Зниження $P_{\text{пн}}$ від 4×10^{-4} до $1,4 \times 10^{-5}$ Па за $t_p = 4 \div 6$ годин, відбувається в основному за рахунок зменшення піків кисневмісних компонентів (H₂O, CO і CO₂) залишкової атмосфери (див. рис. 2.6). Поряд із цим спостерігається суттєве зростання (приблизно в 10 разів) вмісту H₂ (див. рис. 2.7 та 2.6). Така зміна інтенсивності піків, мабуть, підтверджує зроблені висновки. Справді, нестача кисню призводить до того, що при розкладанні вуглеводнів вуглець конденсується на стінки камери, а надлишковий H₂ визначає підвищення відповідного піку.

Відсутність у спектрі атомарного водню, можливо, пояснюється його інтенсивним поглинанням плівкою Ti;

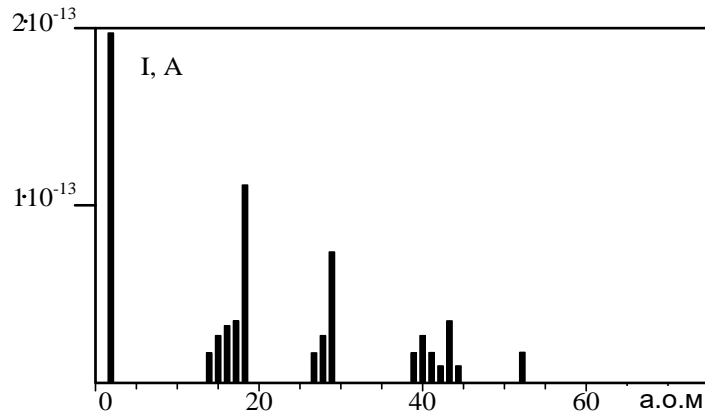


Рисунок 2.6—Мас-спектр залишкових газів після відкачування магнетронами протягом 4÷6 годин ($P_{\text{пн}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ Па, пік з масовим числом 2 зменшений у 10 разів)

в) Зниження $P_{\text{пн}}$ від $1,4 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-8}$ Па в процесі роботи магнетронів протягом 24÷26 годин відбувається за рахунок зменшення H_2O , H_2 та вуглеводнів (див. рис.2.7). Очевидно на спектр хімічно активних газів у разі $P_{\text{пн}} \sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па починає впливати натікання у вакуумну камеру газів через мікротечі, наявність яких є характерною практично для всіх вакуумних систем. Ймовірно через натікання N_2 спостерігається менш значне зменшення піку з 28 а.е.м. Отже, спектр, відповідний до $P_{\text{пн}} = 8 \cdot 10^{-8}$ Па (рис. 2.7), переважно містить H_2 (масове число 2), CH_4 (масові числа 12, 13, 14, 15 і 16), H_2O (масові числа 17 і 18), CO та N_2 (масові числа 28 та 29), Ar (масове число 40) та вуглеводні (масове число 43). Необхідно також відзначити, що при роботі мас-спектрометра з максимально можливою чутливістю можна зареєструвати при $P_{\text{пн}} \sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па незначні кількості практично всіх газів та складних вуглеводнів, представлених на спектрі рис. 2.4 та відсутніх на мас-спектрі рис. 2.7. Проте сумарний тиск цих незареєстрованих газів

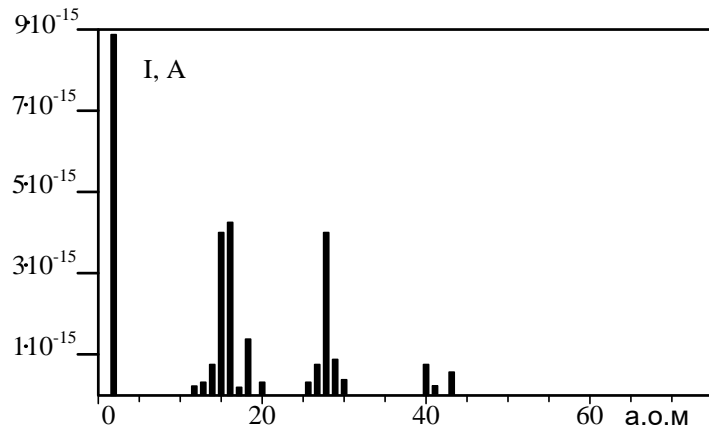


Рисунок 2.7– Мас-спектр залишкових газів після відкачування магнетронами протягом 24-26 годин ($P_{\text{пн}} = 8 \times 10^{-8}$ Па)

має дуже невелику величину. При цьому розкладання всіх вуглеводнів є джерелом підвищеної концентрації H_2 .

З наведених результатів випливає, що закономірність зміни спектру залишкових газів багато в чому визначається присутністю вуглеводнів, які проникають в основному в камеру при роботі дифузійного насоса. У зв'язку з цим певний інтерес представляє зіставлення мас-спектрів залишкових газів, що відповідають одному й тому вакууму ($\sim 8 \times 10^{-8}$ Па), але отриманих з використанням масляної відкачування (рис. 2.7) і без неї (рис. 2.8). Причому у другому випадку відкачування з камери проводилося за допомогою насоса типу "орбітрон", принцип дії якого заснований на випаровуванні Tl при нагріванні до високих температур потоком електронів. Як видно з наведених спектрів, склад газів в обох випадках багато в чому збігається. Навіть за відсутності паромасляного відкачування найбільш вагомий внесок у спектр залишкових газів, як і раніше, вносять вуглеводні (CH_4 і H_2) (рис. 2.8), а основні відмінні особливості цього спектру полягають у більш значній присутності CH_4 порівняно з H_2 , а також у наявності CO_2 . З метою перевірки вакуумних умов осадження було вивчено фазовий склад плівок Tl , сконденсованих за малих швидкостей нарощування. Отримані в цих

умовах конденсати мали ГПУ-решітку α -Ti, що з урахуванням гетерних властивостей Ti підтверджує низький парціальний тиск хімічно активних газів.

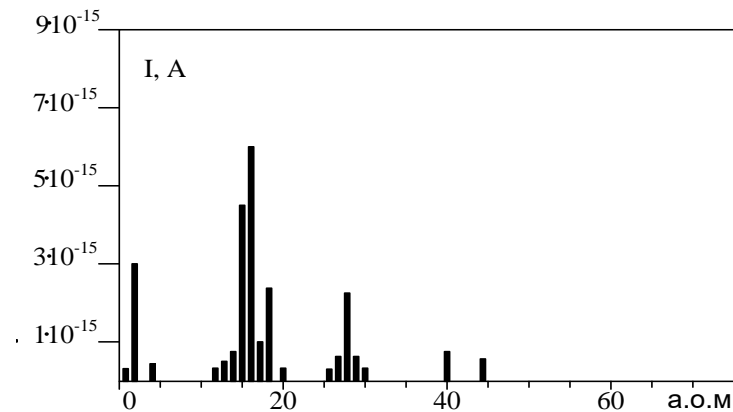


Рисунок 2.8—Мас-спектр залишкових газів після безмасляної відкачки

($P_{\text{пн}} = 8 \times 10^{-8}$ Па)

Хороші вакуумні умови конденсації, наприклад, плівок Ti підтверджує той факт, що питома електропровідність плівок завтовшки 150 нм поступається питомої електропровідності об'ємного Ti на 8÷12%. При цьому фазовий склад плівок відповідає α -Ti.

2.3. Методи дослідження пористих наносистем на основі

W Mo Ta Ti Zr Ni

В роботі були досліджені структура, фазовий склад, морфологічні характеристики, елементний склад та ємнісні характеристики отриманих наносистем при використанні останніх в якості електродів літій-іонних акумуляторів. Значна частина роботи призначена дослідженням структурно-морфологічним характеристикам конденсатів, які були отримані за різних технологічних умов. При проведенні зазначених комплексних досліджень були

використані наступні прилади: ДРОН 4, 2xD5000 X-ray diffractometer Siemens та ПЕМ–125 (для досліджень фазового стану); Inspect S50-B, ПЕМ–125 та PEM-102 E (для досліджень структурно–морфологічних характеристик) AZtecOne X-MaxN20 Oxford Instruments (для дослідження елементного складу).

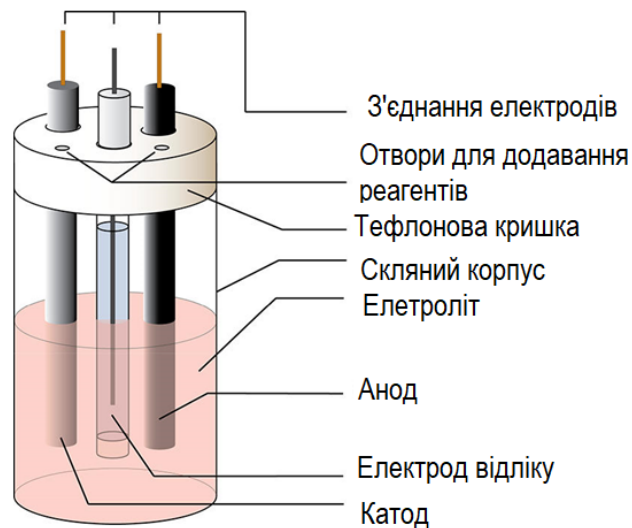


Рисунок 2.9– Схематичне зображення комірки для дослідження емнісних характеристик електродів в літій–іонних акумуляторах.

Емнісні характеристики електродів в літій–іонних акумуляторах були досліджені при використанні трьох-електродної тестової комірки. Зображення комірки наведено на рис. 2.9. При цьому в якості катоду та електроду відліку (проти-електроду) були використані пластини літію з чистотою 99,9%, а в якості аноду були використані отримані в роботі пористі багатокомпонентні наносистеми на основі W Mo Ta Ti Zr Ni.

Нанесенням багатокомпонентного матеріалу електроду, на підкладки із ситалу попередньо наносився контактні площадки на основі пористої міді. При цьому були використані шорсткі поверхні ситалу, що збільшувало площу поверхні електродів та покращувало їх адгезію. В окремих випадках конденсати товщиною

до 100 нм формувалися на свіжих відколках KCl. В подальшому підкладки KCl розчинялися в воді і відокремлена плівка досліджувалася в просвітлювальному електронному мікроскопі (ПЕМ). Для визначення масу активної частини електродів у вигляді пористих наносистем на основі W Mo Ta Ti Zr Ni, що необхідна для визначення питомої ємності проводили зважування до і після осадження матеріалу аноду. Як електроліт був використаний розчин солі LiPF_6 концентрацією 1M у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (50 на 50 %).

Маючи на увазі високу хімічну активність літію на повітрі, збирання комірок проводилося в середовищі аргону, що знаходилося в герметичній рукавичній шафі. Встановлення ємнісних характеристик проводилося шляхом аналізу циклічних кривих заряджання-розряджання в діапазоні до 3 вольт. При цьому процес зарядження проводився при постійному струмі, розрядження – при постійній напрузі. В разі розрядження струм поступово зменшувався до значень, що наближалися до нуля. Ємнісні характеристики можна отримати, якщо перемножити час циклу зарядки на значення струму (мА·год). В цьому випадку ємність не повністю характеризує електрод оскільки вона залежить від маси активної частини електрода. Виходячи з цього для отримання більш об'єктивної інформації необхідно значення ємності в мА×год розділити на масу активної частини електрода. Як результат в цьому випадку були отримані питомі ємності в мА·год/г. Слід зазначити, що ємнісні характеристики при збільшенні кількості початкових циклів вимірювання, як правило, зменшуються. Виходячи з цього значення ємності були встановлені приблизно після 20 перших циклів.

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВІ W Mo Ta Ti Zr Ni

3.1. Загальні уявлення про високоентропійний стан

Основою високоентропійних сплавів є реалізація в них однофазних твердих розчинів заміщення. Разом з тим згідно до правила фаз Гіббса, число фаз в багатокомпонентному сплаві при незмінних зовнішніх умовах визначається згідно до виразу

$$P = C + 1 - F. \quad (3.1)$$

Тут C – кількість хімічних елементів в сплаві, F – максимальна кількість ступенів свободи в багатокомпонентній системі. Як правило вважається, що високоентропійні сплави (ВЕС) повинні мати 5 і більше компонентів з еквіатомною пропорцією останніх. Згідно до виразу (3.1) такі сплави повинні мати 6 і більше фаз. Разом з тим ВЕС здебільшого мають аморфний твердий розчин або однофазний кристалічний інтерметалід. Такий фазовий склад виначається високою ентропією змішування n компонентів, яку згідно до Больцмана можна обрахувати за допомогою виразу

$$\Delta S = R \ln n \quad (3.2)$$

Тут R – універсальна газова постійна. З аналізу виразу (3.2) можна зробити висновок про збільшення ентропії змішування при підвищенні кількості елементів.

Основною метою роботи є отримання покриттів багатокомпонентних, структурнорівноважних і одночасно пористих наносистем, до яких входять W Mo Ta Ti Zr Ni. Перш за все необхідно зазначити, що структурна рівноважність і відповідна стабільність структурно–морфологічних характеристик покриттів, а також формування їх пористості визначаються процесом конденсації компонентів

за умов, наближених до термодинамічної рівноваги. Тільки за цих умов реалізуються міцні хімічні зв'язки між компонентами конденсату та просторово розподілена селективність його нарощування, тобто формування пористості. Важливо підкреслити, що за цих умов також відбувається максимальне перемішування компонентів, оскільки довжина вільного пробігу адатомів за умов близько-рівноважної конденсації менше 1 нм, і відповідно, сегрегація компонентів буде відсутня.

3.2. Структурно-морфологічні характеристики контактних площадок на основі міді

Ємнісні характеристики електродів ЛІА значною мірою визначаються їх розвиненою поверхнею, тобто пористим станом. З іншого боку втрати енергії при протіканні струму до або від активної частини електродів повинні бути мінімальними. В цьому зв'язку важливо в якості контактних площадок для протікання струму бажано використовувати матеріал з підвищеною провідністю. Також необхідно мати на увазі, що контактні площадки не повинні хімічно взаємодіяти з електролітом ЛІА. Такі вимоги цілком задовольняє мідь.

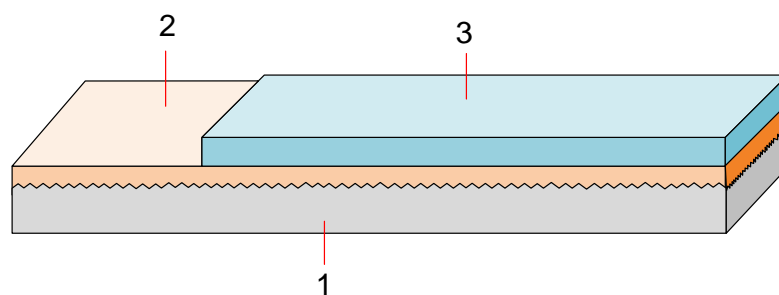


Рисунок 3.1—Схематичне зображення електрода (1—ситал; 2—пориста контактна площадка міді; 3—активна частина електрода на основі W Mo Ta Ti Zr Ni)

Для підвищення пористості електродів в якості підкладок використаний ситал з неполірованою поверхнею, що уже на початковому етапі формування контактних площадок міді підвищує площу поверхні. Окрім того шорстка поверхня ситалу

також підвищувала адгезію мідного конденсату. В подальшому на пористу контактну площадку міді наносилась активна пориста наносистема активного електроду на основі W Mo Ta Ti Zr Ni. Схематичне зображення електроду з усіма складовими елементами представлено на рис. 3.1.

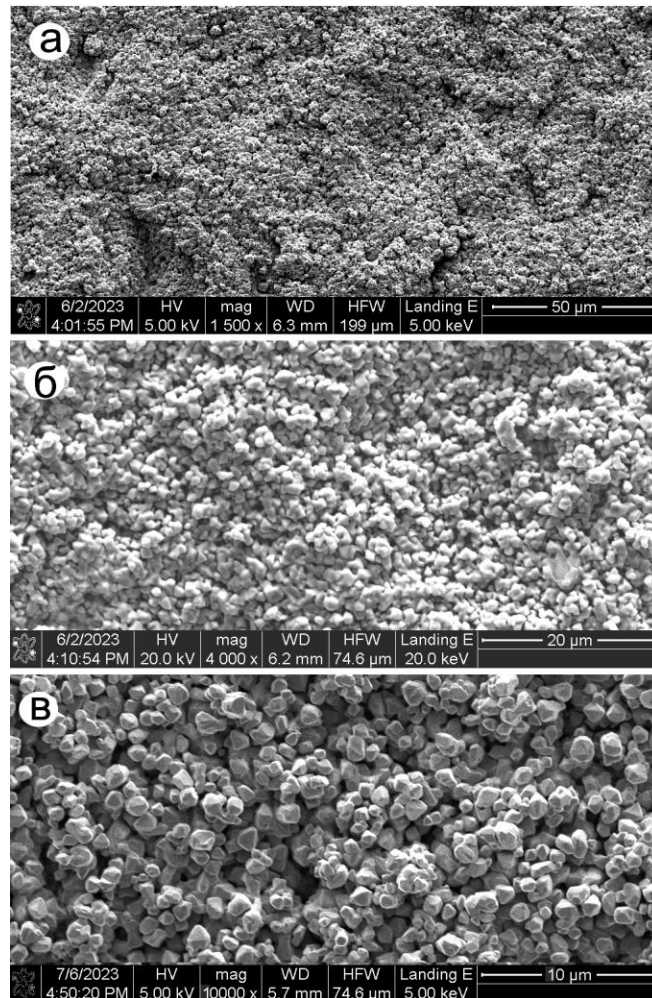
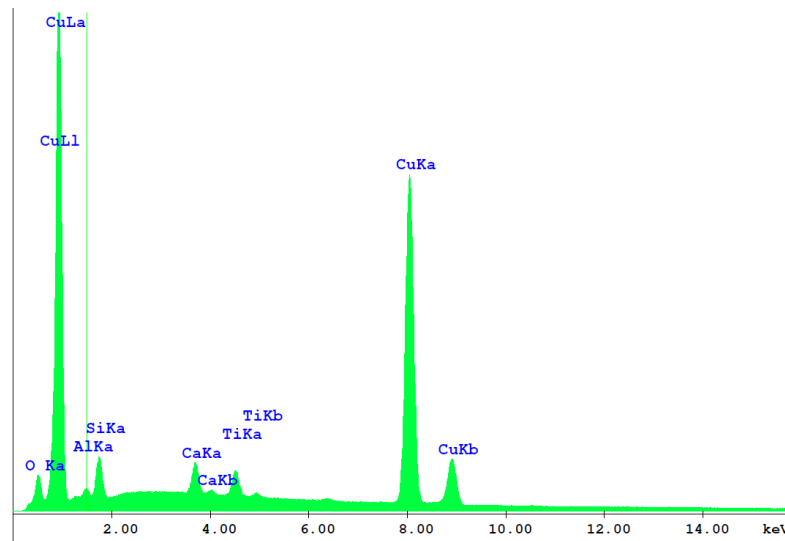


Рисунок 3.2– Отримані в РЕМ зображення морфології поверхні мідних контактних площадок при різних збільшеннях.

Слід також зазначити, що мідні пористі контактні площадки мають підвищену пластичність, що є передумовою для зниження механічних напруг, які виникають між активною частиною електрода та ситалом. Зазначена демпферна функція знижує ймовірність облущування електрода.

На рис. 3.2 представлено РЕМ–зображення морфології поверхні контактних мідних площадок, що отримані з використанням магнетронного розпилення. При цьому були використані наступні технологічні параметри конденсації: тиск робочого газу (Ar) складав 1.5 Па; температура ростої поверхні (T_c) –450÷500 °С ; потужність магнетронного розпилювача (P_w) – 40 Вт.



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MgK	0.81	1.81	0.0016	1.1230	0.1767	1.0009
AlK	2.18	4.37	0.0060	1.0894	0.2520	1.0014
SiK	7.58	14.61	0.0292	1.1206	0.3437	1.0004
CaK	3.73	5.04	0.0356	1.0985	0.8569	1.0154
TiK	3.91	4.43	0.0371	1.0039	0.9167	1.0303
CuK	81.79	69.73	0.7941	0.9757	0.9951	1.0000
Total	100.00	100.00				

Рисунок 3.3– Результати досліджень елементного складу конденсатів міді з використанням рентгенівського енергодисперсійного аналізу.

При формуванні пористих мідних площадок був використаний некомпенсований магнетронний розпилювач (див. рис.2.2), що підвищувало дію плазми на ростої поверхню. Тим самим, знижувалася енергія десорбції до ефективного значення, і відповідно, система плазма–конденсат наближалася до термодинамічної рівноваги. Як зазначалося раніше, останні передумови і були необхідні для формування пористих систем.

Із аналізу зображення, яке представлено на рис. 3.2, можна зробити висновок про те, що морфологія поверхні міді складається зі слабо пов’язаних між собою кристалів, які мають розміри приблизно 1 мкм (див. рис.3.2. в). Разом з тим аналіз

зображення при малих збільшеннях (дов. рис. 3.2 а) вказує на існування певного рельєфа на макрорівні, що найбільш ймовірно визначається базовою шорсткістю підкладки ситалу.

Енергодисперсійний аналіз елементного складу конденсатів міді вказує на відсутність у них кисню, а також на присутність таких хімічних елементів, як Mg, Al, Si, Ca і Ti (див. рис.3.3). Оскільки мідні конденсати мали значну пористість, а енергодисперсійний рентгенівський аналіз отримує інформацію з глибини порядку 2 мкм, можна говорити про те, що зазначені хімічні елементи входять до складу ситалу.

3.3. Фазовий склад та структура конденсатів на основі системи W–Mo–Ta–Ti–Zr з підвищеним вмістом Ni

Як зазначалося в розділі 2, конденсати багатоконпонентних системи були отримані шляхом розпилення складеного з різних металів (Ni, W, Ta, Mo, Zr, Ti) мішені. Розпилення мішені проводилося в високочистому інертному середовищі бомбардування іонами аргону. Як і в попередньому випадку отримання пористих систем міді, розпилення мішені проводилося за допомогою некомпенсованого магнетронного розпилювача. При цьому для підвищення дії плазми на ростову поверхню було використано джерело живлення магнетрона з підвищеним внутрішнім опором. В цьому випадку навіть при низьких потужностях розряду (~40 Вт) магнетронного розпилювача енергія іонів аргону складала 600÷800 еВ і відповідно до цього енергія розпилених також мала підвищені значення. Зазначені вище особливості розпилення призводили до передачі ростовій поверхні потоком плазми підвищеної енергії, що в свою чергу наближало систему плазма–конденсат до термодинамічної рівноваги. Слід також зазначити, що температура підкладки ситалу складала величину 500 °С, що також підвищувало ймовірність десорбції адатомів і, як наслідок, визначало процес до білярівноважної конденсації.

Спочатку розглянемо фізичні властивості покриттів на основі системи W–Ta–Mo–Zr – Ti, до складу яких входить приблизно 7 % Ni. Процентний вміст металів

визначався відповідними їх площами складеної мішени. Для дослідження конденсатів на початковому етапі росту в ПЕМ в якості підкладки були використані свіжі відколки монокристалів KCl. Товщина отриманих на цих підкладках конденсатів не перевищувала 100 нм. При цьому був досліджений елементний склад конденсатів за умови їх конденсації при температурах 45 і 350 °С. На рис. 3.4 представлені мікроструктури та відповідні до них електроннограми конденсатів, що отримані при різних температурах.

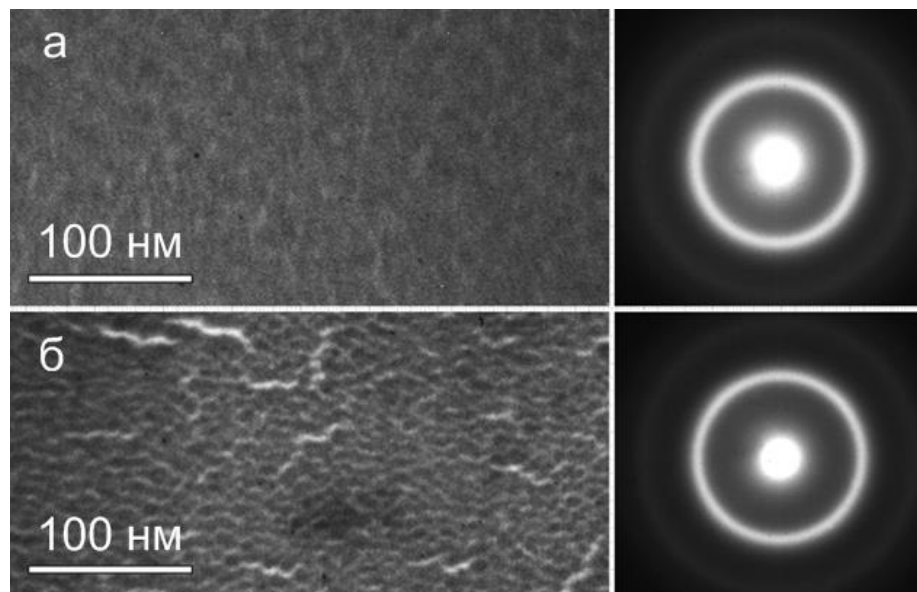


Рисунок 3.4—Мікроструктури та електроннограми від конденсатів системи Ti–Mo–Zr–Ta–W–Ni, що отримані на сколах KCl при різних температурах (а–45 °С; б–350 °С) та досліджені в ПЕМ.

З наведених на рис. 3.4 мікроструктур та електроннограм можна зробити наступні висновки:

а. З підвищенням температури конденсації структура плівок стає менш однорідною. При цьому в плівках з'являються тріщини, що можливо вказує на появу механічних напруг при розігріві електронним пучком в ПЕМ.

б. Отримані плівки можна віднести до аморфних. При цьому з підвищенням температури конденсації відбуваються зміни на рівні ближнього порядку. Про це

свідчить відповідне стоншення дифракційного максимума при переході до більш високих температур конденсації.

З метою виявлення впливу температури ростової поверхні на її морфологію та елементний склад конденсатів останні осаджувалися на скло товщиною, що перевищувала 2 мкм. При цьому підкладка не вносила вклад в дослідження елементного складу, а температура ростової поверхні змінювалася від 45 до 500 °С. На рис. 3.5 і 3.6 представлені результати рентгенівських енергодисперсійного аналізу елементних складів, на основі яких можна зробити висновки про те, що при зміні температури осадження деякою мірою змінюється елементний склад. Так при збільшенні температури ростової поверхні зростає концентрація вольфраму, нікелю, титану та танталу і навпаки концентрація вольфраму та молібдену зменшується. Зазначені зміни, найбільш ймовірно, змінами коефіцієнтів конденсації металів при різних температурах.

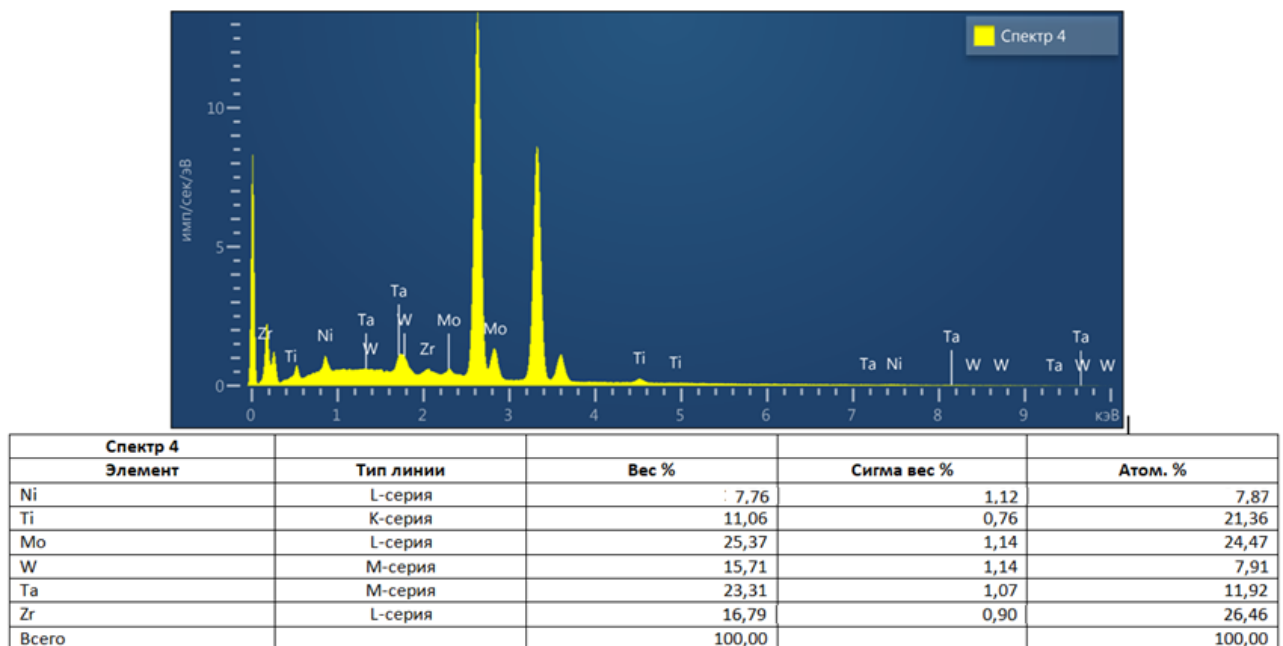
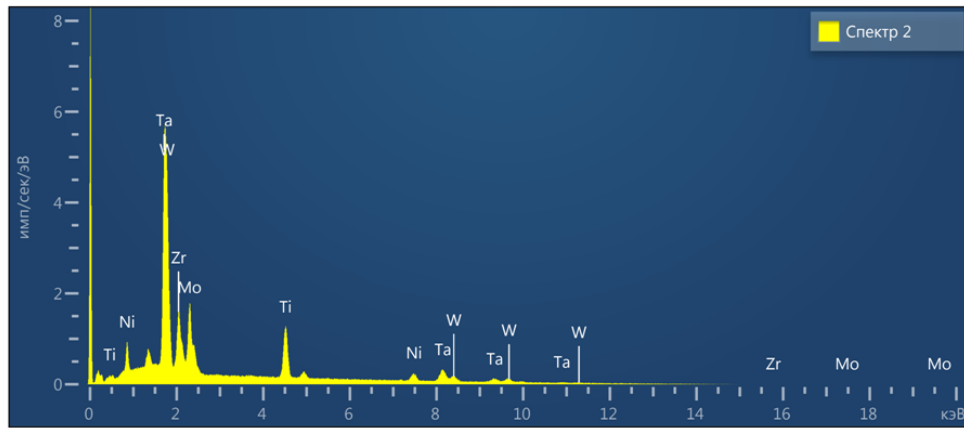


Рисунок 3.5—Результати досліджень елементного складу низькотемпературних (~45 °С) конденсатів з використанням рентгенівського енергодисперсійного аналізу.



Спектр 2					
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма вес %	Атом. %	
Ti	К-серия	11,09	0,17	24,94	
Mo	L-серия	16,37	0,33	18,38	
Ta	M-серия	34,86	0,35	20,75	
W	M-серия	20,26	0,36	11,87	
Ni	К-серия	5,33	0,24	9,79	
Zr	L-серия	12,08	0,32	14,27	
Всего		100,00		100,00	

Рисунок 3.6–Результати досліджень елементного складу високотемпературних (~500 °С) конденсатів з використанням рентгенівського енергодисперсійного аналізу.

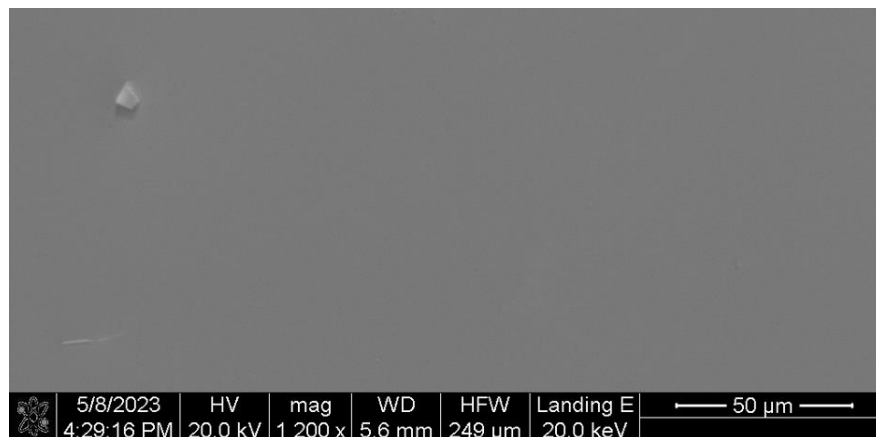


Рисунок 3.7–РЕМ–зображення поверхні конденсату, елементний склад якого наведений на рис. 3.6.

Разом з тим отримані відносно товсті багатокомпонентні покриття мають дзеркальну поверхню, тобто просторово розподілена селективність їх росту

відсутня. Доказом цього твердження є РЕМ–зображення поверхні, яке представлено на рис.3.7.

Умови близько–рівноважної конденсації за відсутності селективних процесів закріплення адатомів вказують на значну щільність необхідних для цього активних центрів. Іншими словами закріплення різних адатомів на різних локальних участках ростової поверхні відбувається досить ефективно.

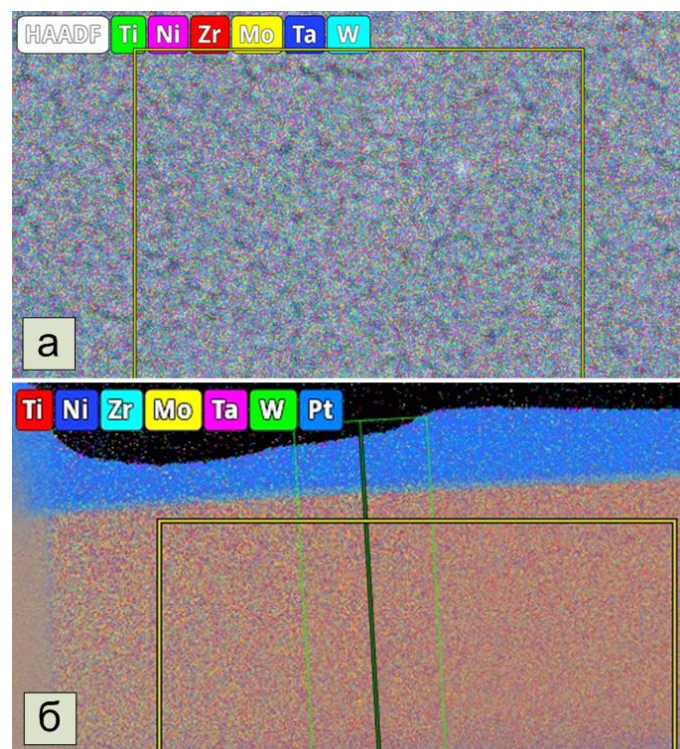


Рисунок 3.8–Розподіл хімічних елементів по поверхні конденсату системи Ti–Mo–Ni–Ta–W–Zr, а також перпендикулярно цій поверхні.

Слід підкреслити, що зазначена кінетика конденсації відповідає умовам максимально можливого перемішуванні компонентів, що визначає високу ентропію змішування. Для доказу цього твердження в роботі проведені дослідження розподілу різних металів в напрямку, перпендикулярному та паралельному поверхні конденсату (див. рис. 3.8), що вказує на однорідність шарів за елементним складом.

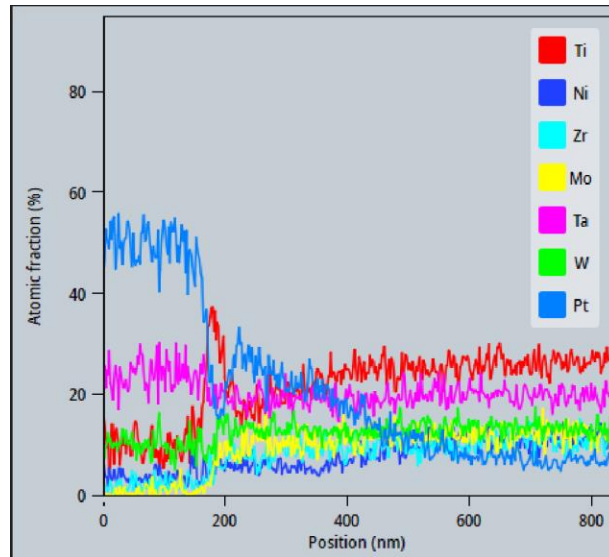


Рисунок 3.9–Розподіл хімічних елементів Ti, Mo, Ni, Ta W та Zr перпендикулярно поверхні шарів.

Доказом однорідності хімічного складу конденсатів також є дослідження концентрації складових вздовж поверхні (див. рис. 3.9). Таким чином були отримані шари з високим ступенем перемішування компонентів, що відповідно визначає високу ентропію змішування. Виходячи з цього отримані шари необхідно віднести до високоентропійних. Оскільки умови формування конденсатів були наближені до рівноважних, енергія хімічних зв'язків між компонентами повинна бути високою.

З аналізу розподілу мікротвердості по поверхні покриття можна зробити висновок про їх однорідність. З іншого боку значення мікротвердості на рівні 10 МПа вказує на міцність взаємних хімічних зв'язків між складовими покриттів, що підтверджує близькорівноважність конденсації. Слід зазначити, що конденсати, які отримані при кімнатній температурі мають мікротвердість в 2, 5 нижчу. Певною мірою ефективність наявних хімічних зв'язків можна підтвердити дослідивши стійкість аморфної фази до кристалізації при високих температурах.

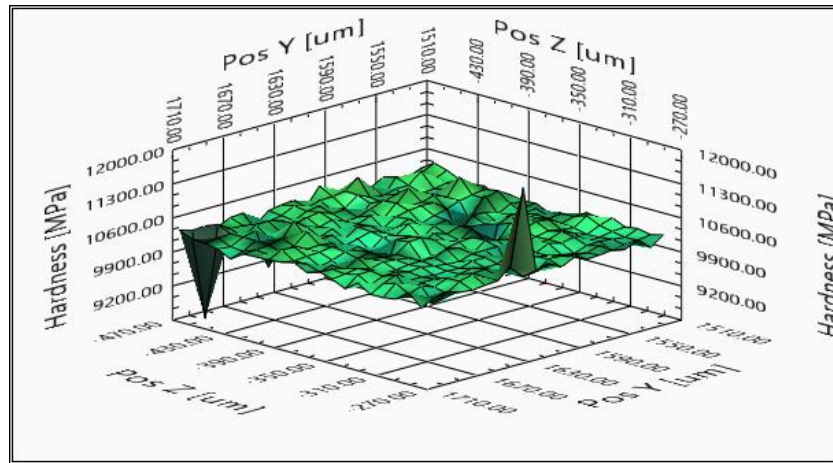


Рисунок 3.9–Розподіл мікротвердості по поверхні покриттів на основі системи Ti– Mo– Zr–Ta– W та Ni.

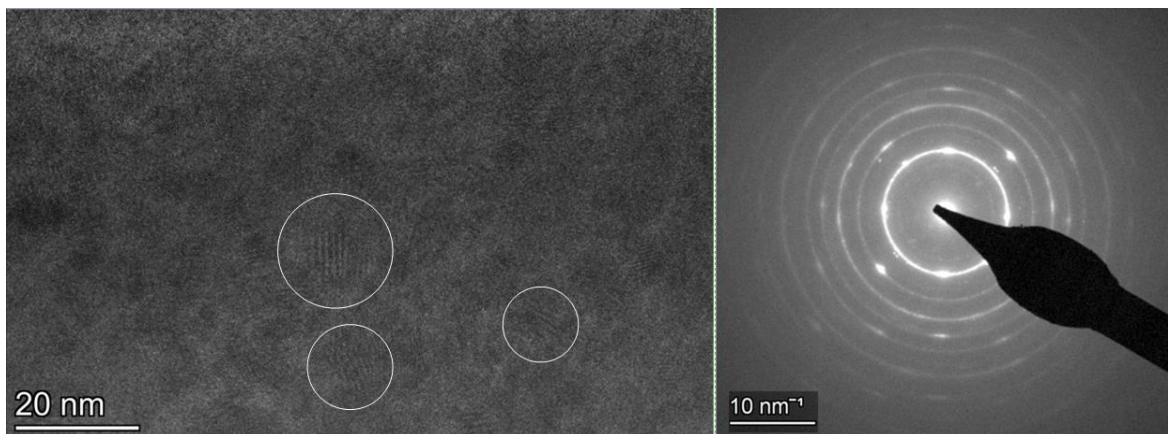


Рисунок 3.10–Результати ПЕМ–досліджень мікроструктури та фазового складу покриттів на основі системи Ti– Mo– Zr–Ta– W та Ni після їх відпалу при температурі 800 °C.

Проведенні дослідження повисокотемпературному відпалу аморфних конденсатів безпосередньо в ПЕМ дійсно указують на їх стійкість до процесів кристалізації. Так був встановлений перехід до кристалічного стану у вигляді ОЦК решітки з періодом 0.355 нм (див. рис.3.10) тільки при температурах ~800 °C. При цьому за допомогою високороздільної електронної мікроскопії були встановлені області з видимими кристалографічними площинами.

3.4. Фазовий склад та структура конденсатів на основі системи Ti– Mo– Zr– Ta– W при зниженому вмісту Ni

Розглянемо процеси структуроутворення конденсатів на склі на основі Ti, Mo, Zr Ta, W з малою кількістю Ni (менше 1 %). Морфологія поверхні, елементний склад та його розподіл по поверхні представлені на рис. 3.11.

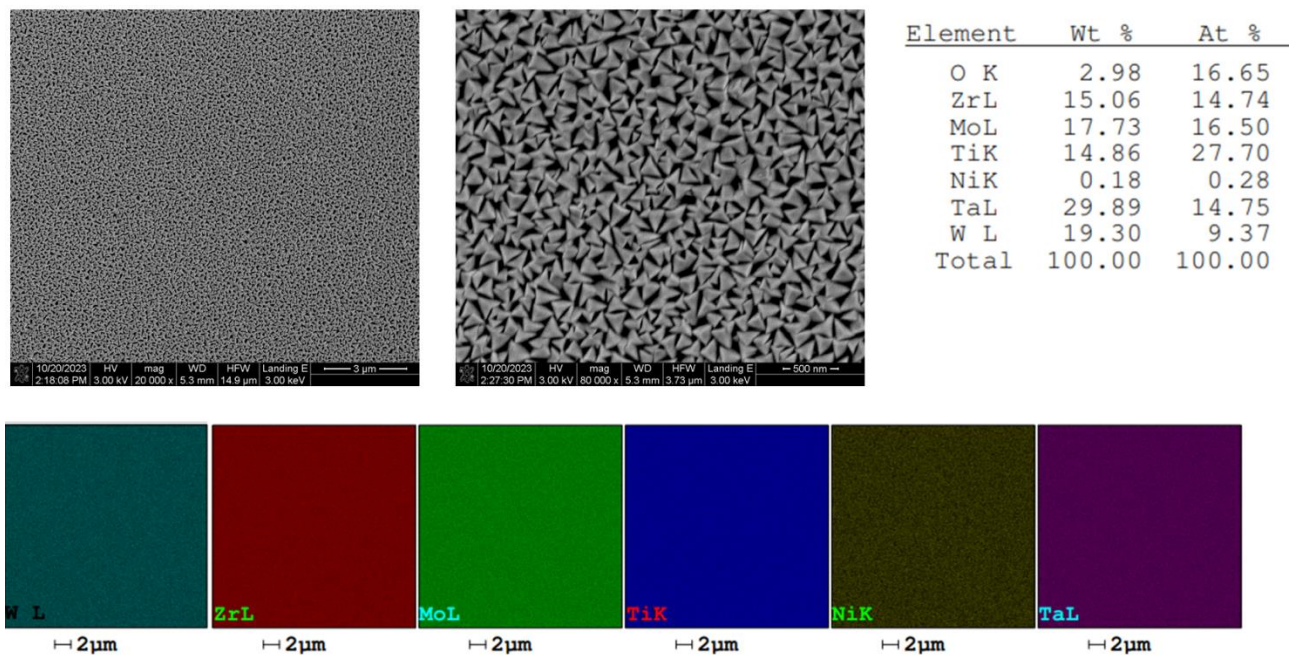


Рисунок 3.11–Результати досліджень мікроструктури при різних збільшеннях, елементного складу та його розподілу по поверхні в системі Ti– Mo– Zr–Ta– W та вмісту Ni менше 1 %.

Як показали дослідження розподілу елементного за товщиною, кисень, в основному, локалізований на поверхні конденсату. Найбільш ймовірно присутність значної кількості кисню обумовлено адсорбцією розвиненою поверхнею конденсату водяної пари та її окисненням. Порівняльний аналіз структури поверхні конденсатів при наявності в них ~7% Ni (див. рис. 3.7), а також менше 1 % Ni (рис. 3.11 а) вказує на суттєвий вплив процентного вмісту нікелю на формування

структурний стан конденсатів. Так зменшення процентного вмісту нікелю визначає формування системи кристалів, які слабо пов'язані між собою. Такий механізм структуроутворення є передумовою формування пористих наносистем з розвиненою поверхнею. Більш високу пористість можна отримати при формуванні зазначених наносистем на мідній пористій основі, структура якої представлена на рис. 3.2. Так в цьому випадку пористість має більш розвинений характер (див. рис. 3.12)

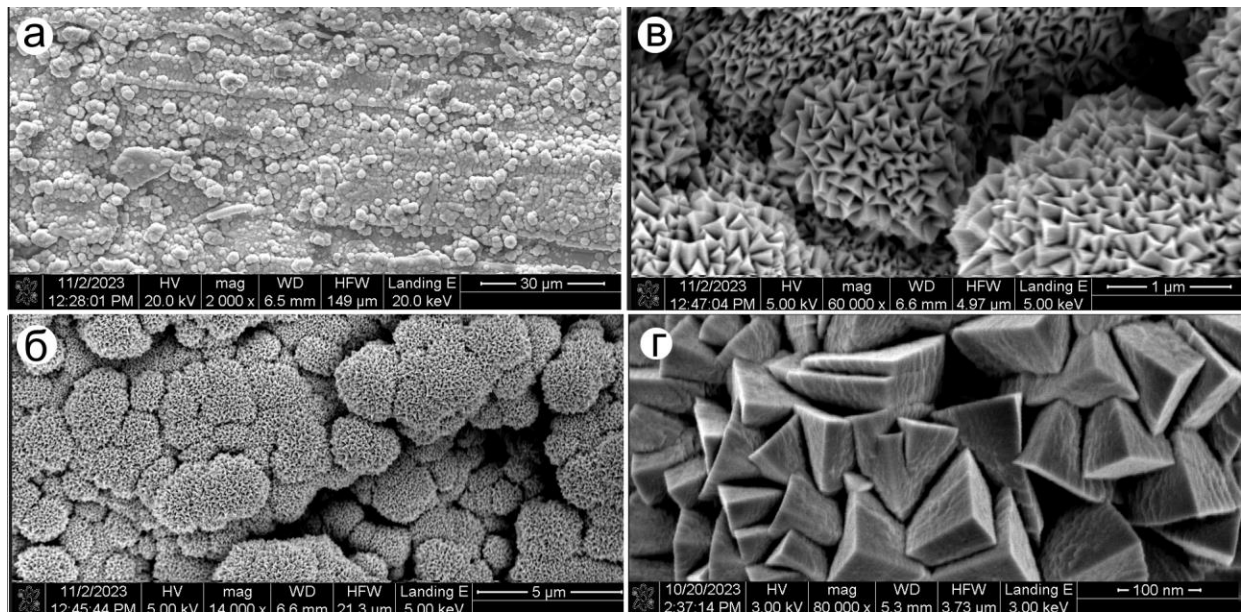


Рисунок 3.12—Результати досліджень мікроструктури конденсатів на основі системи Ti– Mo– Zr–Ta– W на пористій міді при різних збільшеннях та вмісту Ni менше 1 %.

3.5. Ємнісні характеристики електродів на основі системи Ti– Mo– Zr–Ta– W при зниженому вмісту Ni

Дослідження ємнісних характеристик перш за все показали, що електроди, структура яких представлена на рис. 3.12, мають достатньо високу стабільність. Про це свідчать цикли зарядки–розрядки, що представлені на рис. 3.13.

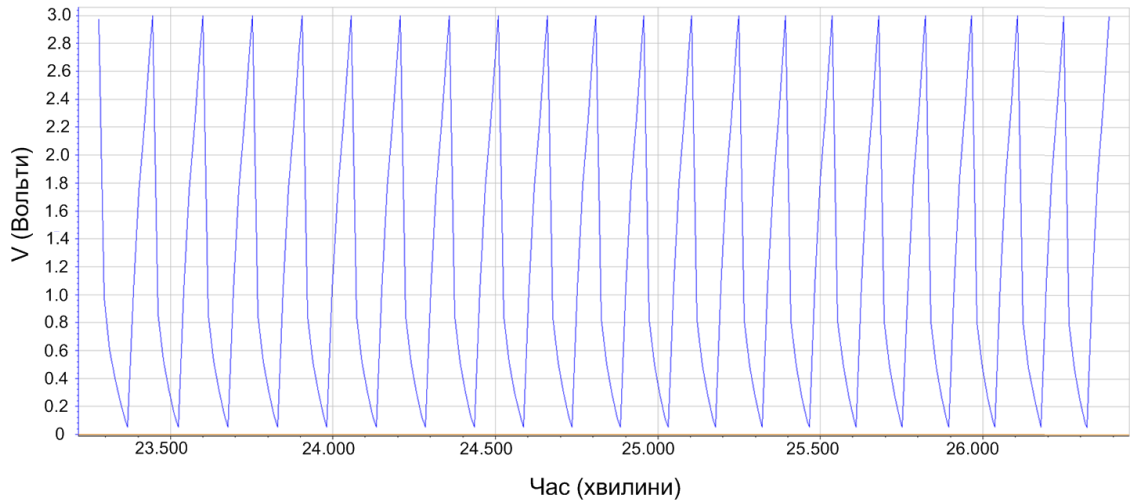


Рисунок 3.13—Цикли зарядки–розрядки електродів на основі системи Ті–Мо–Zr–Та–W на пористій міді та вмісту Ні менше 1 %.

Кількістю 500 наведених вище циклів зарядки–розрядки в координатах mA.годин представлені на рис. 3.14.

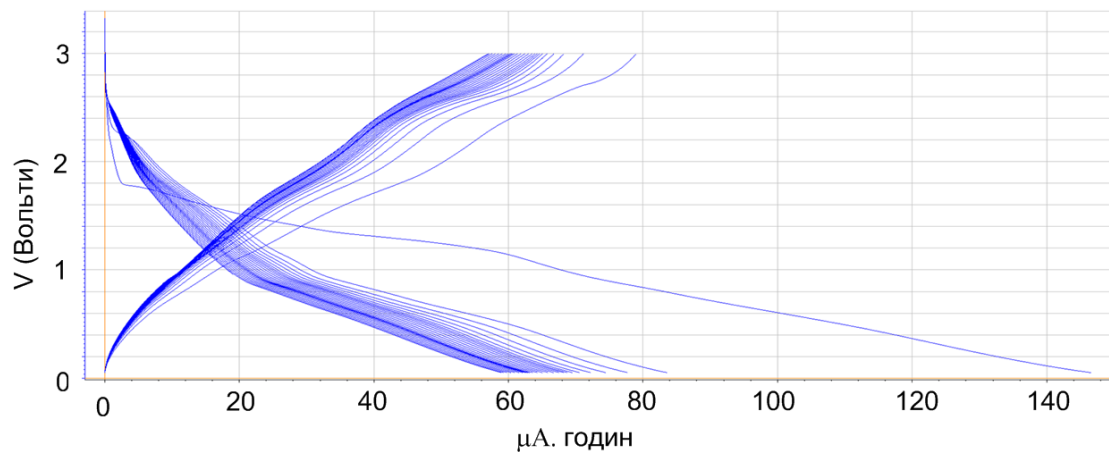


Рисунок 3.14—Цикли зарядки–розрядки електродів на основі системи Ті–Мо–Zr–Та–W в координатах μA.годин.

Із представлених на рис. 3.14 циклів легко отримати ємнісні характеристики електродів розділивши значення mA.годин на масу активної частини електродів. Так значення ємності електродів станове $120 \div 160$ А.годин/кг. Зазначена ємність приблизно становить 50 % від ємності електродів, на основі яких відбувається виробництво літій–іонних акумуляторів.

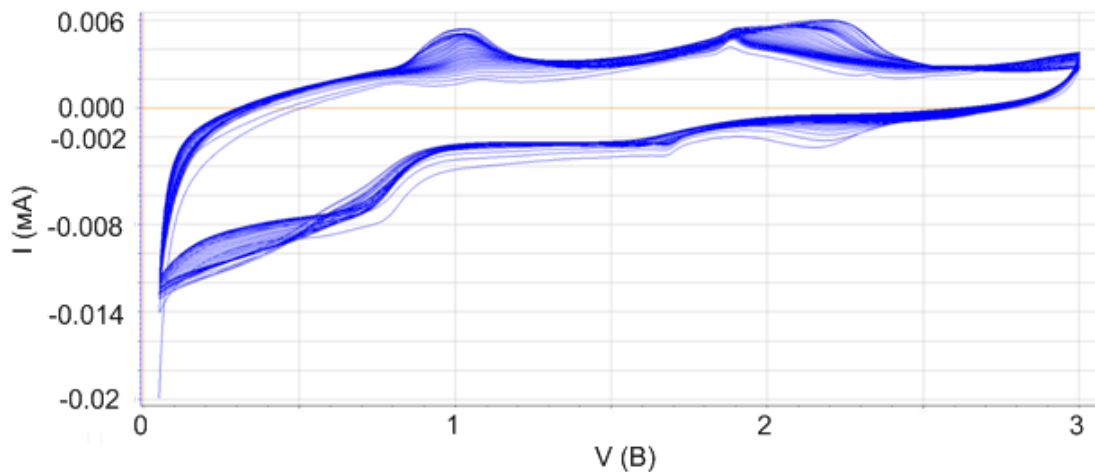


Рисунок 3.15–500 циклів вольт–амперних характеристик електродів на основі системи Ti–Mo–Zr–Ta–W на пористій міді та вмісту Ni менше 1 %.

На рис. 3.15 представлені вольт–амперні характеристики пористих електродів на основі системи Ti–Mo–Zr–Ta–W, які характеризуються значним гістерезисом. Наявність гістерезису підтверджує ємнісні характеристики електродів. Так при зміні полярності на вольт–амперних характеристиках (ВАХ) окрім зовнішнього електричного поля на хід кривих впливає електричне поле зарядженого електрода.

ВИСНОВКИ

1. В роботі отримані та досліджені структурно–морфологічні характеристики пористих контактних площадок на основі міді. При цьому встановлено, що процес формування пористості є наслідком конденсації міді в високо чистому інертному середовищі, за умови дії плазми на ростову поверхню, температура якої складає 500 °С.
2. При формуванні близько–рівноважних конденсатів на основі електродів на основі системи Ti–Mo–Zr–Ta–W на пористій міді та вмісту Ni близько 7 % не відбувається утворення пористих наносистем. Встановлено, що за цих умов та елементним складом формують аморфні суцільні шари, що мають високі механічні характеристики.
3. При зменшенні в близько–рівноважних конденсатах на основі системи Ti–Mo–Zr–Ta–W концентрації нікелю менше 1 % відбувається перехід до формування пористих наносистем, що складаються зі слабо пов'язаних між собою нанокристалів.
4. Дослідження ємнісних характеристик при використанні електродів на основі на основі пористих наносистем Ti–Mo–Zr–Ta–W з концентрацією нікелю менше 1 % показали високу стабільність в роботі, а також ємність на рівні 120÷160 А.годин/кг.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Kim, H., Ri, V., Koo, J., Kim, C., & Shin, H. (2023). High-performance and flexible lithium-ion battery anodes using modified buckypaper. *Journal of Alloys and Compounds*, 930, 167424.
- [2] S. Liang, X. Wang, Y. J. Cheng, Y. Xia, "Anatase titanium dioxide as rechargeable ion battery electrode-A chronological review," *Energy Storage Materials*, Elsevier, 2022.
- [3] F. A. Kayakool, B. Gangaja, S. Nair, and D. Santhanagopalan, "Li-based all-carbon dual-ion batteries using graphite recycled from spent Li-ion batteries," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 28, p. e00262, 2021.
- [4] A. K. Prajapati and A. Bhatnagar, "A review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 83, pp. 509-540, 2023.
- [5] X. Zhang, X. Sun, X. Li, X. Hu, S. Cai, and C. Zheng, "Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, pp. 343-363, 2021.
- [6] H. Zhang, Q. Wang, C. Li, Z. Zhu, H. Huang, and Y. Lu, "He-ion Irradiation Effects on the Microstructures and Mechanical Properties of the Ti-Zr-Hf-V-Ta Low-Activation High-Entropy Alloys," *Materials*, vol. 16, p. 5530, 2023.
- [7]
- [8] X. Li, K. Liu, Y. Yan, J. Yu, N. Dong, B. Liu, G. Tian, S. Qi, and D. Wu, "Thermostable and nonflammable polyimide/zirconia compound separator for lithium-ion batteries with superior electrochemical and safe properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 625, pp. 936-945, 2022.
- [9] Eftekhari, A. (Ed.). (2019). *Future Lithium-ion Batteries*. The Royal Society of Chemistry.

- [10] Wu, F., Maier, J., & Yu, Y. (2020). Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1569-1614.
- [11] B. Xiao, G. Wu, T. Wang, Z. Wei, Y. Sui, B. Shen, J. Qi, et al., "High-entropy oxides as advanced anode materials for long-life lithium-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 2022, Elsevier, 2022..
- [12] C. Liu, J. Bi, L. Xie, X. Gao et al., "High entropy spinel oxides (CrFeMnNiCox) $3O_4$ ($x= 2, 3, 4$) nanoparticles as anode material towards electrochemical properties," *Journal of Energy Storage*, 2023.
- [13] D. Wang, S. Jiang, C. Duan, J. Mao, Y. Dong, et al., "Spinel-structured high entropy oxide (FeCoNiCrMn) $3O_4$ as anode towards superior lithium storage performance," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 827, pp. 154281, 2020, Elsevier.
- [14] Z. Sun, Y. Zhao, C. Sun, Q. Ni et al., "High entropy spinel-structure oxide for electrochemical application," *Chemical Engineering Journal*, 2022.
- [15] Nguyen T X, Patra J, Chang J K and Ting J M 2020 *J Mater Chem A Mater* 8 18963–73
- [16] Zheng Y, Yi Y, Fan M, Liu H, Li X, Zhang R, Li M and Qiao Z 2019 *Energy Storage Mater* 23 678–83
- [17] Csík, D., Zalka, D., Saksl, K., Capková, D., & Džunda, R. (2022). Four-component high entropy spinel oxide as anode material in lithium-ion batteries with excellent cyclability. *Journal of Physics Conference Series*, 2382(1), 012003.
- [18] Zhang, Y. (2019, May). History of High-Entropy Materials. In *History of High-Entropy Materials* (pp. 1-33).
- [19] Zhang, Y. (2019, May). History of High-Entropy Materials. In *History of High-Entropy Materials* (pp. 1-33).
- [20] Dippo, O. F., & Vecchio, K. S. (2021). A universal configurational entropy metric for high-entropy materials. *Scripta Materialia*, 201, 113974.

- [21] C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo and J.-P. Maria, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8485.
- [22] J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio and J. Luo, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 37946.
- [23] D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, 2017, 122, 448–511.
- [24] J. W. Yeh and S. J. Lin, *J. Mater. Res.*, 2018, 33, 3129–3137
- [25] A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, C. Kübel, T. Brezesinski, S. S. Bhattacharya, H. Hahn and B. Breitung, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 3400.
- [26] R. A. House, L. Jin, U. Maitra, K. Tsuruta, J. W. Somerville, D. P. Förstermann, F. Massel, L. Duda, M. R. Roberts and P. G. Bruce, *Energy Environ. Sci.*, 2018, 11, 926–932.
- [27] B. L. Chamberland, A. W. Sleight and W. H. Cloud, *J. Solid State Chem.*, 1970, 2, 49–54.
- [28] L. Zhang, D. Dambournet, A. Iadecola, D. Batuk, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, E. Salager, M. Shao, G. Chen and J. M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 5362–5372
- [29] R. Chen, S. Ren, M. Knapp, D. Wang, R. Witter, M. Fichtner and H. Hahn, *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5, 1401814.
- [30] Y. Tomita, H. Nasu, Y. Izumi, J. Arai, S. Otsuka, Y. Yamane, K. Yamada, Y. Kohno and K. Kobayashi, *J. Power Sources*, 2016, 329, 406–411.
- [31] Wang, Q., Sarkar, A., Wang, D., Velasco, L., Azmi, R., Bhattacharya, S. S., Bergfeldt, T., Düvel, A., Heitjans, P., Brezesinski, T., Hahn, H., & Breitung, B. (2019). Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 12(8), 2433-2442. The Royal Society of Chemistry.

[32] Кузьмичев А.И. Современные магнетронные распылительные системы: Сб. докл Международного научно-практического симпозиума "Функциональные покрытия на стеклах". – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 81-101