

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ МОДИФИКАЦИИ МИКРОПОРОШКА В ЭТАНОЛЕ

Е. А. Невар^{1*}, А. Р. Шумейко¹, М. И. Неделько¹, В. Г. Корнев¹,
Н. В. Тарасенко¹, Г. Чен^{2*}, Л. Ши²

УДК 535.375.5:546.28

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by

² Центр исследований нанонауки и технологий, Шанхайский университет, Шанхай, Китай;
e-mail: chengr@shu.edu.cn

(Поступила 26 сентября 2024)

Наноразмерный кристаллический кремниевый материал с размером частиц в диапазоне 2–5 нм синтезирован путем плазменной обработки промышленного микропорошка кремния, состоящего из субмикронных аморфных сферических частиц со средним размером 250 нм, под действием электрического разряда в этаноле. Свойства полученных наноматериалов изучены с помощью оптической абсорбционной и КР-спектроскопии, а также электронно-микроскопическими методами. Рассмотрена возможность дополнительной лазерно-индуцированной модификации полученных наноструктур. Синтезированный кремнийсодержащий наноматериал прошел тестирование электрохимических характеристик в качестве анодного материала для литий-ионной батареи и показал удельную емкость ~800 мАч/г со стабильной кулоновской эффективностью ~100 % в течение 55 циклов.

Ключевые слова: электрический разряд в жидкости, электроразрядная модификация микропорошка, абсорбционная и КР-спектроскопия наночастиц кремния, кремнийсодержащие наноматериалы, литий-ионные батареи.

Nanosized crystalline silicon material with particle size in the range of 2–5 nm was synthesized by plasma treatment of commercial silicon micropowder consisting of submicron amorphous spherical particles with an average size of 250 nm under the action of electric discharge in ethanol. The properties of the obtained nanomaterials were studied using optical absorption and Raman spectroscopy, as well as electron microscopy methods. The possibility of additional laser-induced modification of the obtained nanostructures was considered. The silicon-containing nanomaterial synthesized in the work passed testing of electrochemical characteristics as an anode material for a lithium-ion battery and showed a specific capacity of ~800 mA · h/g with a stable Coulomb efficiency of about 100% for 55 cycles.

Keywords: electric discharge in liquid, electric discharge modification of micro-powder, absorption and Raman spectroscopy of silicon nanoparticles, silicon-containing nanomaterials, lithium-ion batteries.

Введение. Одна из важных задач современных технологий — разработка эффективных методов производства и хранения энергии. Литий-ионные батареи играют ключевую роль в современных портативных устройствах, электромобилях и системах хранения энергии. Несмотря на их широкое применение, существует необходимость улучшения их характеристик, таких как энергоёмкость, срок службы и безопасность, поэтому актуальна разработка новых материалов для применения в технологии изготовления литий-ионных аккумуляторов.

SYNTHESIS OF SILICON NANOPARTICLES BY ELECTRIC DISCHARGE MODIFICATION OF MICROPOWDER IN ETHANOL

A. A. Nevar^{1*}, A. R. Shumejko¹, M. I. Nedelko¹, V. G. Kornev¹, N. V. Tarasenko¹, G. Chen^{2*},
L. Shi² (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: a.nevar@ifanbel.bas-net.by; ² Nanoscience and Technology Research Center, Shanghai University, Shanghai, China; e-mail: chengr@shu.edu.cn)

Традиционные анодные и катодные материалы на основе графита и литированных оксидов переходных металлов — наиболее распространенные на сегодняшний день и наиболее сбалансированные с точки зрения высокой плотности энергии и цикличности. При этом известные катодные материалы практически достигли предела своей теоретической емкости (~280 мАч/г), поэтому активный поиск направлен на создание анодных материалов, способных обеспечить более высокие емкости. В настоящее время основным материалом анода в коммерческих литий-ионных батареях является графит. Однако его теоретическая удельная емкость ограничена (372 мАч/г), а графитовые аноды подвержены медленной кинетике литирования, что влияет на скорость заряда-разряда.

Известно, что использование кремния в качестве альтернативного анодного материала может существенно повысить энергоемкость литий-ионных батарей. Кремний обладает высокой теоретической удельной емкостью (4200 мАч/г), значительно превышающей емкость графита, что делает его привлекательным материалом для замены [1, 2]. Однако использование кремния сопряжено с рядом технических трудностей, таких как значительное изменение объема (~400 %) при литировании и делитировании, что ведет к нестабильности получаемых электродных материалов [3]. Решений данной проблемы может быть несколько: использование наноструктурированных кремниевых электродов, создание композитов нанокремния с проводящими полимерами (полианилин), формирование нанокompозитов кремния с углеродом путем введения различных углеродсодержащих наноматериалов (например, технического углерода, углеродных нанотрубок, графена).

Для синтеза наночастиц (НЧ) кремния можно использовать разнообразные химические и физические методы, в том числе плазменные. Например, индуктивно-связанная плазма (ИСП) позволяет эффективно производить НЧ с узким распределением размеров и высокой чистотой. ИСП создается посредством воздействия радиочастотного поля на газообразный прекурсор. При этом генерируется высокоэнергетическая плазма, которая инициирует разрыв химических связей прекурсора, приводящий к образованию НЧ. Согласно [4], данный метод позволяет получать НЧ кремния с размерами в диапазоне 20—200 нм, при этом точный контроль параметров плазмы, таких как температура, давление и мощность излучения, позволяет варьировать условия синтеза, оптимизируя их для получения НЧ с требуемыми характеристиками [4]. Например, изменение мощности излучения позволяет регулировать скорость роста НЧ, что в свою очередь влияет на их морфологию и химический состав. Однако данный метод требует дорогостоящего оборудования и имеет сложности с контролем параметров плазмы.

В отличие от ИСП метод микроволновой плазмы, которая генерируется посредством воздействия микроволнового излучения на газовую смесь, обеспечивает более равномерное распределение энергии по объему реакционной зоны, что минимизирует температурные градиенты и позволяет получать НЧ с высокой степенью однородности и контролируемыми размерами [5]. Настройка параметров плазмы, таких как мощность микроволнового излучения и состав газовой смеси, позволяет адаптировать процесс под конкретные задачи [6], однако сложность контроля параметров процесса требует использования сложных систем управления, что может ограничивать применение метода в промышленных масштабах.

В методе газозафазного осаждения с помощью плазмы, известном как PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), плазма используется для активации химических реакций между газовыми прекурсорами. Этот подход позволяет осуществлять тонкий контроль над формированием пленок и НЧ кремния с узким распределением размеров и с высокой чистотой [7]. Метод PECVD имеет значительный потенциал для создания высококачественных кремниевых НЧ, однако его успешное применение требует тщательной настройки параметров и понимания всех аспектов плазменных реакций. Как отмечено в [8], успех использования PECVD зависит не только от выбранных условий синтеза, но и от свойств прекурсоров, их реакционной способности и чистоты. В работах [9, 10] подтверждена применимость данного метода для создания анодных материалов для литий-ионных батарей. В [10] описана возможность получения НЧ с уникальными поверхностными свойствами путем введения различных газовых добавок, что позволяет модифицировать поверхность частиц во время плазмохимического синтеза и может повысить эффективность литий-ионных батарей.

Лазерная абляция кремния в жидкости выделяется как исключительно экологически чистый метод, при котором НЧ генерируются путем абляции мишени, погруженной в жидкость, с помощью мощного лазерного излучения [11]. Полученные НЧ демонстрируют отличительные свойства, их форма зависит от растворителя, используемого во время абляции, и они образуются без агломерации.

Этот метод прост, не требует материалов для активации поверхности или химических добавок для извлечения коллоидных НЧ, однако производительность его невысока.

Электрический разряд между кремниевыми электродами, погруженными в жидкость [12, 13], обладает более высокой производительностью по сравнению с лазерной абляцией, однако скорость разрушения кремниевых электродов невысока.

Эффективность с относительно простой реализацией сочетает в себе метод электроразрядной модификации (ЭРМ) микропорошков в жидкости [14—16]. Электроразрядная обработка основана на использовании электрических разрядов, которые инициируют разрушение микропорошка до нанометровых частиц. Несмотря на продемонстрированные возможности метода ЭРМ и его особенности, насколько нам известно, для получения наноструктурированного кремния он ранее не применялся.

В данной работе условия ЭРМ микропорошков в жидкости оптимизированы с целью получения НЧ кремния с параметрами, подходящими для использования в качестве материала для анодов литий-ионной батареи. Свойства полученных наноматериалов изучены с помощью оптической абсорбционной и КР-спектроскопии, а также электронно-микроскопическими методами. Полученный кремниевый наноматериал прошел тестирование электрохимических характеристик в качестве анодного материала для литий-ионной батареи.

Методика эксперимента. НЧ кремния синтезированы путем ЭРМ микропорошка кремния в этаноле. На рис. 1, а приведена схема экспериментальной установки. Промышленный порошок кремния состоит из субмикронных сферических аморфных частиц со средним размером 250 нм (рис. 1, б). Для экспериментов использован модифицированный источник питания на базе генератора переменного тока в режиме высоковольтной искры. Электрические разряды инициировались между двумя вольфрамовыми электродами диаметром 6 мм. Нижний электрод запаивали на дне конусообразной емкости, в которую насыпали обрабатываемый порошок и наливали этиловый спирт. Длина зазора между электродами 1.5 мм. Электроискровая обработка микрочастиц происходила при возникновении в среде частиц порошка стримеров разряда. Образовавшаяся в результате схлопывания кавитационных полостей ударная волна поднимала вверх в объем жидкости частицы с поверхности электрода. Выносимые вихревыми потоками из зоны разряда частицы кремния оседали на наклонных стенках и под действием силы тяжести вновь оказывались в зоне разряда. Такая конструкция разрядного реактора позволяла обрабатывать частицы в течение необходимого временного интервала.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки и СЭМ-изображение исходных частиц кремния

Разряд инициировался при приложении высокочастотного напряжения 8.5 кВ. Источник питания обеспечивал переменный искровой разряд с частотой повторения 100 Гц с высокой пиковой интенсивностью (10—12 А) и длительностью одиночного разрядного импульса 2—5 мкс. Время затухания колебаний ~40—50 мкс. Общая продолжительность процесса плазменной обработки 10 мин. Высоковольтный электрический разряд в суспензии микропорошка в углеводородной жидкости приводит к существенному изменению дисперсности за счет измельчения частиц. Использование в качестве рабочей среды углеводородной жидкости также способствует их дроблению без окисления, при этом образуемый углерод может принимать активное участие в твердофазных реакциях с компонентами порошка [17], приводя, например, к образованию карбидных и гибридных кремний-углеродных НЧ.

После ЭРМ микропорошка часть полученного коллоидного раствора в течение 30 мин подвергали воздействию несфокусированного излучения второй гармоники Nd:YAG-лазера (LOTIS ТП, Беларусь, длина волны 532 нм, частота повторения импульсов 10 Гц); энергия импульса 60 мДж при длительности импульса 10 нс; диаметр луча 5 мм, плотность энергии 0.3 Дж/см².

Сформированные кремниевые НЧ исследованы спектроскопическими, электронно-микроскопическими и рентгеноструктурными методами. Исследованы также электрохимические характеристики синтезированного нанопорошка в качестве материала анода для литий-ионной батареи.

Спектры экстинкции коллоидных растворов в УФ-видимой области зарегистрированы с помощью спектрометра Cary 500 Scan в диапазоне 200—800 нм в 5-мм кювете. Спектры комбинационного рассеяния (КР) кремниевых НЧ, нанесенных на алюминиевую фольгу, исследованы с помощью сканирующего зондового конфокального микроскопа/спектрометра NanoFlex (Solar LS, Беларусь).

Морфология и элементный состав осажденных НЧ изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SUPRA 55WDS (Carl Zeiss, Германия), просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) LEO-906E (LEO, Великобритания-Германия) а также просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (HRTEM, JEM-2100F, JEOL, Япония) с энергодисперсионной приставкой.

Результаты и их обсуждение. Электрический разряд между двумя вольфрамовыми электродами, погруженными в суспензию микропорошка, сопровождается образованием быстро расширяющегося газового пузыря, содержащего расплавленный и испаренный материал субмикронных частиц кремния, вовлеченных в разрядный канал. Во время разряда прозрачность раствора постепенно меняется и он приобретает темно-коричневый цвет, который обусловлен образованием НЧ кремния и формированием углерода в результате разложения рабочей жидкости. Дополнительное воздействие расфокусированным излучением лазера приводит к исчезновению темного цвета — раствор становится практически прозрачным. Вероятной причиной является разрушение углеродных фрагментов под действием лазерного излучения, что способствует изменению цвета раствора.

Спектры экстинкции НЧ, полученных при ЭРМ микрочастиц кремния до и после лазерного воздействия, представлены на рис. 2. Как видно, оптическая плотность образца после лазерной обработки уменьшается, что может быть связано как с различной концентрацией частиц, так и с их размерным распределением в образцах до и после лазерной обработки. Лазерная модификация, как правило, способствует упорядочению структуры и уменьшению размера частиц, что может приводить к уменьшению вклада рассеяния в измеренные сигналы экстинкции. Видно, что спектрам обоих образцов свойственен более-менее ступенчатый характер зависимости, что подтверждает присутствие в растворе частиц разного размера. Используя построение Тауца (Таус) в предположении, что синтезированные НЧ кремния имеют не прямые характеристики перехода [18], и экстраполируя линейные участки кривой до пересечения с осью энергий, можно оценить ширину запрещенной зоны: 2.88—4.31 эВ для частиц, синтезированных при ЭРМ, и 3.07—3.56 эВ для частиц, полученных при комбинированном воздействии. Во всех случаях полученные значения больше $E_g = 1.12$ эВ для объемного кремния [19], что может быть связано с эффектами квантового ограничения в приготовленных частицах из-за уменьшения размера. Полученные ширины запрещенной зоны соответствуют присутствию в образцах частиц со средним размером 1.1—1.7 нм [19].

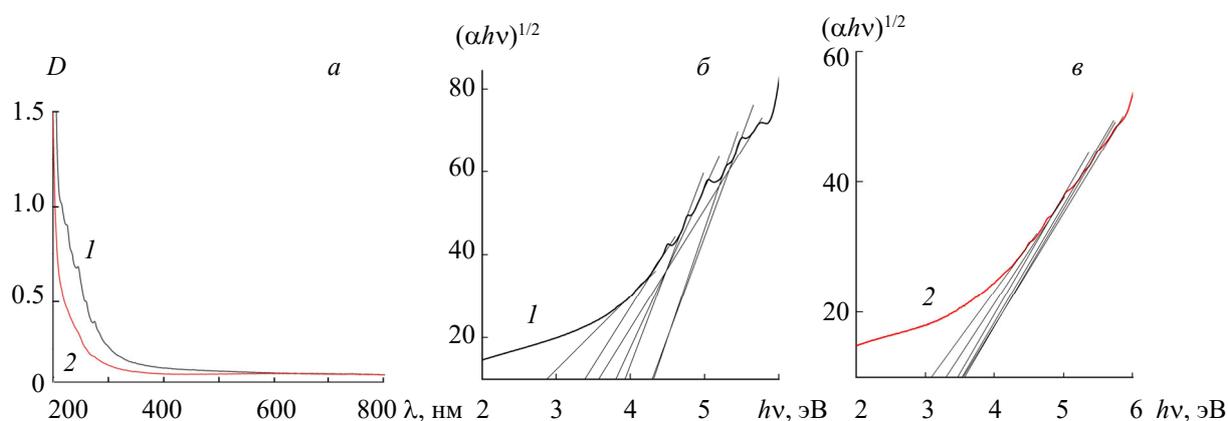


Рис. 2. Спектры экстинкции (а) и построения Тауца (б, в) для НЧ кремния, синтезированных при электроразрядной модификации до (1) и после лазерного воздействия (2)

Микроструктура НЧ, т. е. наличие либо отсутствие кристаллической решетки, определялась с помощью КР-спектроскопии. На рис. 3 представлены спектры КР исходных субмикронных частиц кремния, НЧ кремния, модифицированных в электрическом разряде и полученных комбинированным методом — электроразрядной обработкой с дополнительной лазерной модификацией. Анализ спектров позволил выявить особенности, связанные с изменением структурных свойств кремния в результате указанных методов обработки.

В КР-спектрах осажденных на алюминиевую подложку модифицированных частиц кремния наблюдается сдвиг характерной линии кристаллического кремния относительно ее положения для объемного материала ($\sim 521 \text{ см}^{-1}$) (на рис. 3, *a* отмечена как пик 1ТО — поперечная оптическая мода кремния первого порядка). Отметим, что исходные частицы кремния аморфные, о чем свидетельствует положение расширенного пика 490 см^{-1} , который подтверждает большое количество дефектов и примесей, создающих внутренние напряжения в кристаллической решетке кремния. После ЭРМ аморфной фазы кремния не зарегистрировано. Широкие пики 296 и 940 см^{-1} соответствуют поперечной акустической моде второго порядка (2ТА) и поперечной оптической фононной моде второго порядка (2ТО) [20]. Наличие 2ТА-моды ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) характерно для хорошо организованных кристаллических структур кремния, поэтому смещение пика к 276 см^{-1} в спектре необработанного образца может быть обусловлено низкочастотными колебаниями, вызванными примесями или дефектами в структуре кремния. Изменение положения 2ТО-моды (903 см^{-1}), обычно указывающей на высокую степень симметрии и малое количество дефектов, также является признаком нарушения симметрии и упорядоченности кристаллической структуры исходного материала, а также присутствием примесей и оксидных слоев.

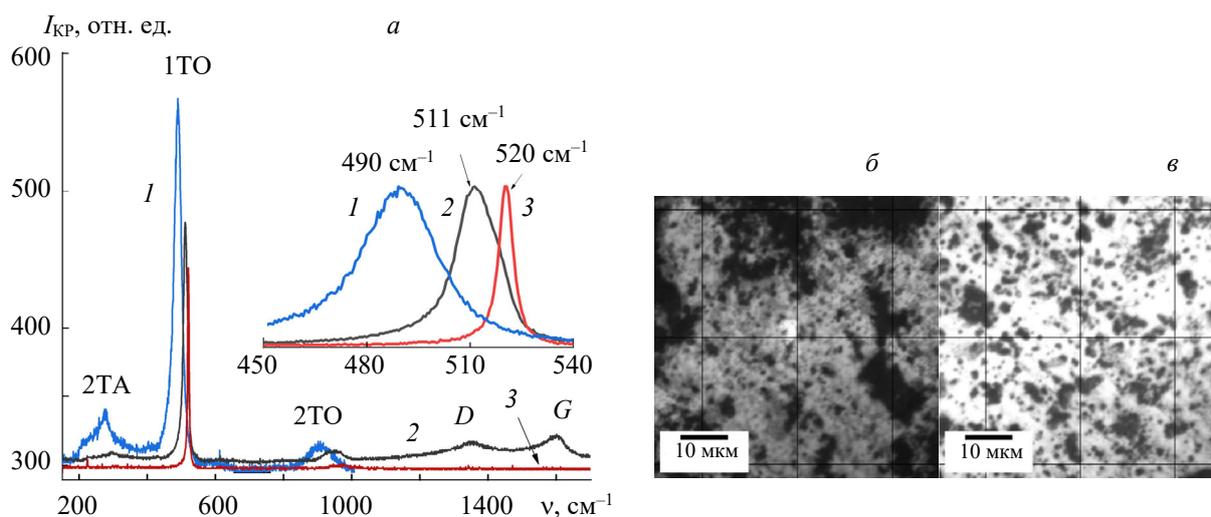


Рис. 3. Спектры КР (*a*) исходных частиц кремния (1), после электроразрядной (2) и после комбинированной (электроразрядной, затем лазерной) модификации (3) и микроскопические изображения осажденных частиц после электроразрядной (*б*) и после комбинированной (*в*) модификации

В спектре обработанного в разряде образца регистрируются полосы *D* ($\sim 1390 \text{ см}^{-1}$) и *G* ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) углерода. Полоса *G* соответствует колебаниям sp^2 -гибридизованных углеродных атомов, полоса *D* связана с дефектами или нарушениями в структуре углеродных материалов, а также с наличием sp^3 -гибридизации. Источником углерода служат продукты, образуемые при термохимических реакциях в условиях реализации плазмы в этиловом спирте и при контакте паров спирта с частицами кремния и электродами. Изменение положения пика с 490 до 511 см^{-1} указывает на переход от аморфного состояния к кристаллическому в результате электроразрядной обработки.

В спектре образца, обработанного комбинированным методом, основной пик смещается к 520 см^{-1} , что ближе к значению для объемного кристаллического кремния. Это свидетельствует о восстановлении кристаллической структуры (уменьшении дефектности), наиболее вероятно, за счет рекристаллизации под воздействием лазерной обработки, при этом наблюдается значительное уменьшение ширины пика, что также указывает на улучшение кристалличности по сравнению с образцом, об-

работанным только в электрическом разряде. Кроме того, в спектре образца после комбинированной обработки исчезают полосы *D* и *G*, характерные для углеродных включений. Это указывает на разрушение углеродных фрагментов под действием лазерного излучения, что способствует очищению коллоидного раствора от углеродных фрагментов.

В дополнение к спектральным данным приведены микроскопические изображения (рис. 3, *б* и *в*), которые дают наглядную информацию о морфологических изменениях в образцах после модификации. Темные области на рис. 3, *б* — агломераты частиц кремния и углерода. После лазерной модификации наблюдается более равномерное распределение НЧ по размеру, агломераты присутствуют в значительно меньшем количестве, что указывает на снижение доли углерода в образце.

С помощью ПЭМ (рис. 4) показано, что электроразрядная обработка приводит к образованию НЧ кремния с более широкой размерной дисперсией. Средний диаметр НЧ кремния 4.04 ± 0.04 нм. Наблюдаются и более крупные (~10—20 нм) частицы, но их доля невелика. Образец, прошедший дополнительную лазерную модификацию, характеризуется более узким распределением размеров частиц (средний диаметр 3.24 ± 0.03 нм). Данные ПЭМ высокого разрешения (рис. 4) не противоречат результатам предварительной оценки размеров НЧ, выполненной на основании построения Тауца, с учетом того, что в обоих образцах, помимо отмеченных на рис. 4, присутствуют довольно мелкие частицы размером ~1—2 нм.

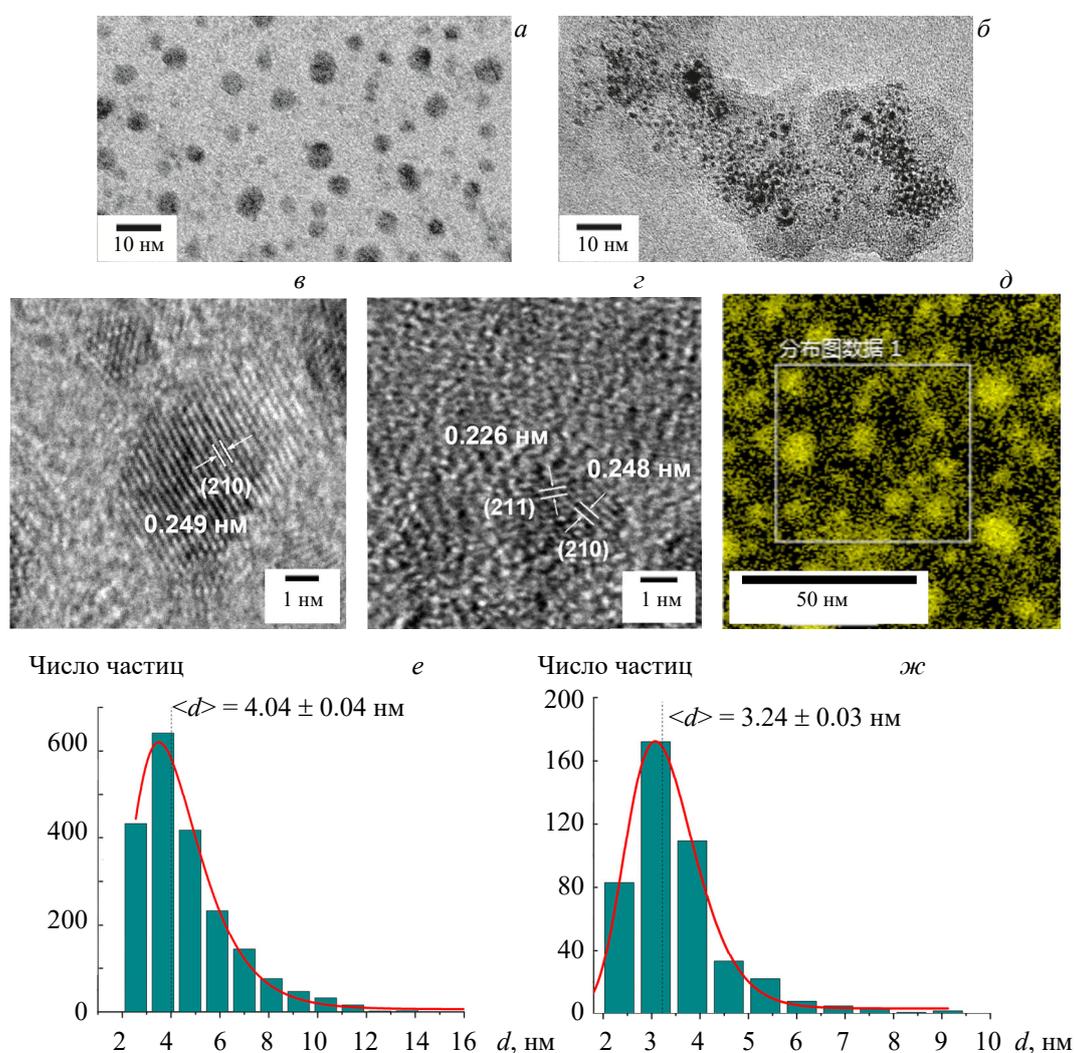


Рис. 4. ПЭМ-изображения высокого разрешения (*a—г*) и гистограммы распределения (*е, ж*) НЧ кремния, полученных при электроразрядной модификации (*а, в, д*) и комбинированной модификации (*б, г*); карта распределения кремния в образце (*д*)

Согласно результатам энергодисперсионного анализа (рис. 4, *д*), формируемые НЧ состоят из кремния. По всей поверхности исследуемого образца регистрируется также присутствие кислорода (не представлено), вероятно, он просто адсорбирован на поверхности образца, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (не представлено): оксидных и карбидных фаз кремния не обнаружено. После электроразрядной обработки наблюдается уширение дифракционных рефлексов Si и C за счет уменьшения размеров частиц вследствие их фрагментации в разряде.

ПЭМ-изображения высокого разрешения частиц кремния, модифицированных в электрическом разряде, подтверждают результаты КР-спектроскопии: в процессе электроразрядной обработки субмикронных аморфных частиц кремния формируются НЧ с кристаллической структурой — на рис. 4, *в* и *г* отчетливо видны кристаллографические плоскости.

Синтезированный кремнийсодержащий наноматериал прошел тестирование электрохимических характеристик в качестве анодного материала для литий-ионной батареи. Для исследования изготовлены тестовые ячейки на базе таблеточных элементов CR2032. Первая кривая заряда-разряда и цикл протестированы на тестере заряда-разряда (LANHE CT2001A, Wuhan LAND Electronic Co., LTD.) при 25 °С. Диапазон напряжения заряда-разряда 0.01—2.50 В, проводились тестирования при токах 0.1С и 0.3С (1С = 1100 мАч/г) в течение длительного цикла.

Исследованы электрохимические характеристики кремнийсодержащего наноматериала, синтезированного путем ЭРМ микропорошков под действием электрического разряда в этаноле в качестве анодного материала для литий-ионной батареи.

Удельная емкость и цикличность наноструктурированного кремниевого анода измерены методом заряда-разряда при скорости циклирования 0.1С и 0.3С. Первый цикл характеризовался начальной кулоновской эффективностью (ICE) ~72 % и удельной емкостью 811 мАч/г (рис. 5, *а*). Образец показал хорошие результаты при скорости циклирования 0.1С (рис. 5, *б*). Однако при скорости циклирования 0.3С (рис. 5, *в*) удельная емкость образца на шестом цикле снизилась на 7 %, что может быть связано с образованием границы раздела твердое тело-электролит. К 10 циклу она поднялась до 810 мАч/г и к 55-му удерживалась на уровне ~800 мАч/г с высокой кулоновской эффективностью (98.8 %).

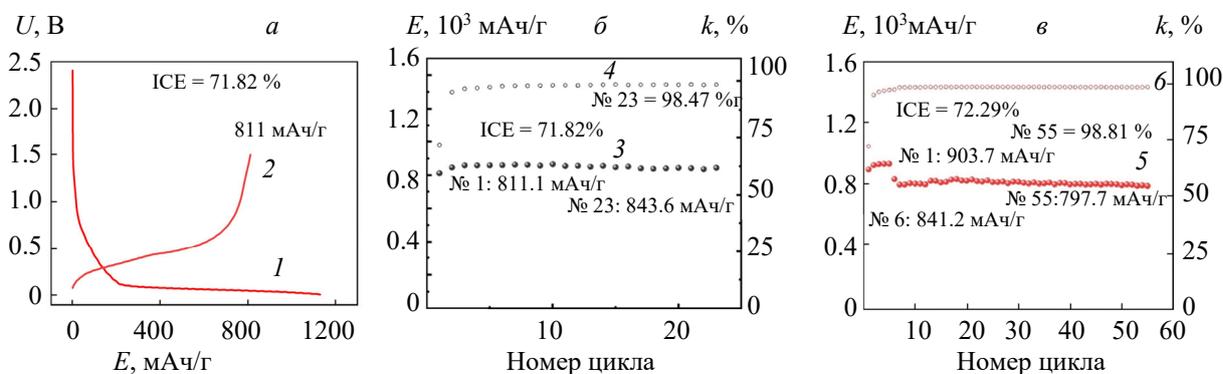


Рис. 5. Зарядные (1) и разрядные (2) кривые первого цикла наноструктурированного кремниевого электрода при скорости циклирования 0.1С (*а*), кривые изменения разрядной емкости E (3, 5) и кулоновской эффективности k (4, 6) при скорости циклирования 0.1С (*б*) и 0.3С (*в*)

Заключение. Электроразрядная плазменная обработка микропорошка кремния может быть эффективным средством для формирования наноразмерного кристаллического кремниевого материала с размером частиц 2—5 нм и последующего использования в качестве анодного материала литий-ионной батареи. Показано, что оптимизация условий обработки для получения наночастиц с необходимыми параметрами может быть достигнута путем анализа их оптических характеристик методами абсорбционной и КР-спектроскопии, позволяющими предварительно оценить размерность и кристалличность формируемых в результате плазменной обработки наночастиц. Продемонстрирована возможность дополнительной лазерно-индуцированной модификации синтезированных наноструктур. Тестирование электрохимических характеристик синтезированного кремнийсодержащего наноматериала в качестве анодного материала для литий-ионной батареи показало, что несмотря на снижение удельной емкости в начальных циклах, после 10 циклов удельная емкость стабилизируется и

сохраняется на уровне ~800 мАч/г со стабильной кулоновской эффективностью ~100 % в течение 55 циклов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф22КИТГ-007) и Министерства науки и технологий Китая (грант № 2022YFE0122400).

- [1] **B. Liang, Y. Liu, Y. Xu.** *J. Power Sources*, **267** (2014) 469—490
- [2] **J. B. Szczech, S. Jin.** *Energy & Environ. Sci.*, **4**, N 1 (2011) 56—72
- [3] **D. Ma, Z. Cao, A. Hu.** *Nano-Micro Lett.*, **6**, N 4 (2014) 347—358
- [4] **D. Leblanc, R. Dolbec, A. Guerfi, G. Jiayin, P. Hovington, M. Boulos, K. Zaghib.** In: *Silicon Nanomaterials Sourcebook: Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*, **2**, 1st ed., CRC Press (2017) 463—484
- [5] **F. Kunze, S. Kuns, M. Spree, T. Hülser, C. Schulz, H. Wiggers, S. M. Schnurre.** *Powder Technology*, **342** (2018) 880—886
- [6] **B. Barwe, F. Riedel, O. E. Cibulka, I. Pelant, J. Benedikt.** *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, N 31 (2015) 314001
- [7] **G. Viera, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S. N. Sharma, J. Costa, E. Bertran.** *MRS Online Proceedings Library*, **467** (1997) 313—318
- [8] **R. W. Collins, A. S. Ferlauto.** *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **6**, N 5 (2002) 425—437
- [9] **B. Shi, Y. Zou, G. Xu, C. Tu, C. Jin, F. Sun, Y. Li, H. Li, L. Zhou, Z. Yue.** *Solid State Ionics*, **402** (2023) 116366
- [10] **P. M. Ette, P. B. Bhargav, N. Ahmed, B. Chandra, A. Rayarfrancis, K. Ramesha.** *Electrochim. Acta*, **330** (2020) 135318
- [11] **N.V. Tarasenko, A. V. Butsen, A. A. Nevar, N. N. Tarasenko, E. Stankevičius, P. Gečys, R. Trusovas, E. Daugnoraitė, G. Račiukaitis.** *Semiconductors*, **52**, N 16 (2018) 2140—2142
- [12] **W. Zhang, A. Farooq, W. Wang.** *Mater. and Manufacturing Proc.*, **31**, N 2 (2015) 113—118
- [13] **A. A. Nevar, V. V. Kiris, M. M. Mardanian, M. I. Nedelko, N. V. Tarasenko.** *High Temperature Material Processes*, **20**, N 3 (2016) 251—265
- [14] **В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, М. И. Неделько, Е. А. Невар, М. Марданиан, Т. Ф. Григорьева.** *Физика и химия обработки материалов*, **6** (2012) 74—80
- [15] **M. Mardanian, A. A. Nevar, M. I. Nedelko, N. V. Tarasenko.** *Eur. Phys. J. D*, **67**, N 10 (2013) 208—213
- [16] **A. Nevar, N. Tarasenko, M. Nedelko, N. Tarasenko.** *Mater. Today: Proc.*, **52**, Part 2 (2022) 232—238
- [17] **В. С. Бураков, Е. А. Невар, М. И. Неделько, Н. В. Тарасенко.** *Рос. хим. журн.*, **LVII**, № 3-4 (2013) 17—30
- [18] **Y. Li, C. Chen, J.-T. Li, Y. Yang, Z.-M. Lin.** *Nanoscale Res. Lett.*, **6** (2011) 454
- [19] **N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, S. P. Edwardson, P. French, M. Sharp, G. Dearden, K. G. Watkins.** *J. Nanopart. Res.*, **12**, N 2 (2010) 573—580
- [20] **A. M. Gouda, N. K. Allam, M. A. Swillam.** *RSC Adv.*, **7** (2017) 26974—29682