

ЗМІНА ФАЗОВОГО СКЛАДУ, МОРФОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ПОКАЗНИКІВ НЕФАРАДЕЇВСЬКОЇ ЄМНОСТІ ОКСИДУ ЦИНКУ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ В СЕРЕДОВИЩІ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ

Катерина Першина^{1,2}, Катерина Несміян^{1,3}, Тетяна Лісничка¹, Олег Рябокін¹, Радислав Пантелеймонов¹

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Національний технічний університет «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Берестейський, 37, корпус № 4, Київ 03056, Україна;

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60, Київ 01033, Україна.

e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Методами рентгенофазового аналізу, порометрії, скануючої електронної мікроскопії та спектроскопії електрохімічного імпедансу встановлено умови зміни фазового складу та нефарадеївської ємності в зразках оксидів цинку з різною морфологією поверхні після плавлення в середовищі лимонної кислоти. Встановлено вплив масового співвідношення оксиду цинку та лимонної кислоти на швидкість росту певних орієнтацій вюрциту та появи анізотропних фаз, які призводять до зменшення питомої поверхні зразків. Підвищення концентрації лимонної кислоти призводить до появи двох видів частинок: великих конгломератів із субмікронними розмірами та маленьких часточок розміром менше 100 нм, що агрегуються на поверхні більших часточок. Термічне оброблення в середовищі лимонної кислоти ZnO призводить до підвищення активного опору у 10 разів за втрати нефарадеївської ємності у 10^7 разів. Доведено, що зменшення значень нефарадеївської ємності корелює з масовим співвідношенням $\text{ZnO}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. При масовому співвідношенні 1:2 відносно 1:1 нефарадеївська ємність зменшується на 2 порядки.

Ключові слова: оксид цинку, лимонна кислота, анізотропна фаза, пористість, нефарадеївська ємність.

ВСТУП. Напівпровідникові оксиди металів (МО) мають більший потенціал для підвищення продуктивності хімічних джерел струму та суперконденсаторів через

їхній високий рівень теоретичної ємності та безпеки, ніж у традиційних матеріалів, таких як вуглецеві матеріали. За останні десять років кількість досліджень у цьому

напрямку різко зросла, що є очікуваною тенденцією. Серед МО оксид цинку (ZnO , $978 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) має відмінну теоретичну ємність, яка незначною мірою поступається оксиду заліза(III) (Fe_2O_3). Іншими перевагами ZnO є невисока вартість, легкість використання, різні методи синтезу, хімічна стабільність та наявність різних морфологічних модифікацій [1]. Недоліком можна вважати виснаження електродів із цинку/оксиду цинку від електрохімічного перерозподілу матеріалу під час перезарядження, що призводить до виходу з ладу елемента через коротке замикання або порушення транспортних шляхів. У значній кількості робіт було показано, що підтримка однорідності в густині струму є основним фактором, що впливає на затримку втрати ємності під час циклування. Доведено, що стабілізація цих властивостей залежить від мікроструктури, яка може забезпечити більш рівномірну густину струму всередині електроду та пом'якшити механізми втрат, пов'язаних із перерозподілом матеріалу, завдяки топологічним характеристикам поверхні електроду. Особливо перспективними вважають структури, що мають циліндричні пори. Вважається, що вони здатні підтримувати кращу зв'язність іонів і більш рівномірний розподіл густини струму протягом одного повного циклу заряд – розряд. Такі структури за 40 гальваностатичних циклів заряд – розряд зберігають понад 90% своєї початкової ємності протягом того самого циклічного навантаження та демонструють значне покращення терміну служби, приблизно до 100 циклів. Спостереження ex-situ СЕМ показують, що перерозподіл матеріалу фактично затри-

мується в порах електроду завдяки використанню мікроструктурного дизайну, що призводить до рівномірної густини струму під час циклування [2]. Отже, формування властивостей пористого електроду на основі оксиду цинку залежить від морфології та фазового складу оксидів [3–5]. Першою чергою ці параметри впливають на формування фарадеївської ємності, яка є чинником, що регулює транспорт заряду та дифузію йонів у поруватому середовищі. Нефарадеївська ємність, яка формується внаслідок адсорбції йонів на поверхні, впливає на формування діапазону потенціалів електрохімічної стійкості електродів. Тому вона є залежною від питомої площі поверхні та її морфології. Отже, кожна з різних фаз оксиду цинку має різний внесок у зберігання заряду подвійного шару та адсорбції йонів. Тому виявлення основних морфологічних факторів, що впливають на формування нефарадеївської ємності в оксидах цинку, є завданням, яке може допомогти вирішити питання стійкості діапазону робочих потенціалів залежно від робочих температур та струмових навантажень в електрохімічних системах із композиційними електродами на їхній основі – є метою цієї роботи.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Підготовка зразків проходила за твердофазним методом, заздалегідь підготовану шихту було поміщено у муфельну піч та спечено у кілька етапів, згідно з таблицею 1. Між кожним етапом зразок ретельно перетирали. У процесі синтезу було використано такі матеріали, як лимонна кислота, 99% Sigma-Aldrich та порошок оксиду цинку, 99,9% Sigma-Aldrich.

Умови синтезу зразка

Sample synthesis conditions.

Таблиця 1

Table 1.

№ зразка	Співвідношення лимонної кислоти	?	Температура оброблення на 1 етапі, °	Тривалість оброблення на 1 етапі, годин	Температура оброблення на 2 етапі, °	Тривалість оброблення на 2 етапі, годин
1	1:0		–	–	–	–
2	1:1		240	3	540	2
3	1:2		240	3	540	2

Отримані зразки було досліджено методом рентгенофазового аналізу, який виконували на випромінюванні (Cu-K α) ($\lambda = 0,15418$ нм) та конфігурації Бреґґа 2θ . Інтенсивності рентгенівського відбиття вимірювали в діапазоні $2\theta=10^\circ-80^\circ$ із кроком $0,02^\circ$, площа рентгенівського променя становила 50 мм^2 . Оцінку вмісту фаз та розмірів кристалітів виконували автоматично за допомогою програмного забезпечення Match 3.0.

Питомі площі поверхні та розподіл пор за розмірами в зразках оксидів цинку розраховували з кривих адсорбції/десорбції азоту (NOVA 2200e, Quantachrome, США) з використанням програмного забезпечення Nova Win 2.0. Перед вимірами зразки піддавали вакуумному обробленню протягом 12 годин за температури 120°C . Загальну площу поверхні матеріалів S_{total} розраховували за методом Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ). Загальний об'єм пор (V_{total}) розраховували з обсягу адсорбованого азоту, перетвореного в рідину за тиску, близькому до $P/P_0 = 1$. Для отримання об'єму і радіусів мезопор (V_{meso} , R_{meso}) використовували метод Барретта – Джойнера – Халенди (БДХ). Середній радіус пор (R_{pore}) визначали із загального обсягу пор (V_{total}) матеріалів та їхньої питомої площі поверх-

ні (S_{total}) за рівнянням $R_{\text{pore}} = 2V_{\text{total}}/S_{\text{total}}$. Об'єм мікропор (V_{micro}) розраховували шляхом віднімання значення V_{meso} з V_{total} . Розподіли радіусів пор було отримано з ізотерм у термінах теорії функціоналу щільності (DFT). Розподіл пор було розраховано за допомогою програмного забезпечення NOVA з математичним апаратом на основі DFT. Із використанням цієї теорії обсяги пор визначали за їхнім діаметром ($\emptyset$). Об'єм мікропор ($\emptyset \leq 2$ нм) було отримано за методом DR ($V_{\text{micro}}(N_2)$). Обсяг мезопор ($2 < \emptyset \leq 50$ нм) було розраховано шляхом абстрагування кількості N_2 адсорбованого при $p/p_0=0,3$, від кількості, адсорбованого при $p/p_0=0,8$ ($V_{\text{meso}}(N_2)$), а загальний обсяг ($V_{\text{Total}}(N_2)$) розглядали як кількість N_2 адсорбованого при $p/p_0=0,95$. Густини рідин адсорбатів було отримано з літератури ($0,808 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ для N_2). Розподіл пористості було визначено відповідно до теорії функціоналу щільності (DFT) із використанням програмного забезпечення NOVA та застосуванням моделі «2D-NLDFT гетерогенної поверхні» для адсорбції N_2 . Середні розміри пор було визначено шляхом застосування методу Барретта – Джойнера – Халенди (БДХ) до кривих десорбції з використанням поправки Крука – Яронця – Саярі.

Мікротекстуру зразків досліджували з використанням скануючого електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю Mira 3 FESEM Tescan USA Inc. на катоді з польовою емісією типу Шоткі та автоматичним вимірюванням на зображенні.

Значення псевдоємності оксидів отримували з даних спектрів електрохімічного імпедансу. Вимірювання CEI проводили в двоелектродний комірці на електрохімічному модулі Autolab 30 PGSTAT301N Metrohm Autolab у діапазоні частот $10^{-1} \div 10^5$ ГЦ. Результати, а саме розрахунок нефарадеївської та дисперсної ємності, отримано з використанням програмного забезпечення ZView2.

Оксид цинку є унікальним матеріалом із прямою забороненою зоною (3,37 eV) і великою енергією зв'язку екситонів 60 meV [4, 6]. Отриманий зразок має структуру вюрциту. Однак через відсутність центру інверсії вздовж його осі с, тобто в напрямку (002), він містить у своїй структурі некомпенсовані заряди [6]. Як результат цього кристал зазвичай є поляризованим і тому виявляє п'єзоелектричний ефект.

Типову РФА для початкового зразка ZnO показано на рис. 1 і основні дифракційні піки відповідають наявності вюрциту з просторовою групою P6₃mc [7]. Піки, що з'являються на 31,83°, 34°, 34,48°, 36,31°, 47,60° і 56,65°, 62,91°, 66,43°, 68,01°, 69,14°, 72,62° та 77,015° (табл. 2), відповідають (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (202), (200), (004) та (112) орієнтації відповідно. Ці піки узгоджуються з картками JCPDS № 36–1451. Зміщення дифракційних піків є дуже малими і цілком відповідають даним JCPDS (табл. 2).

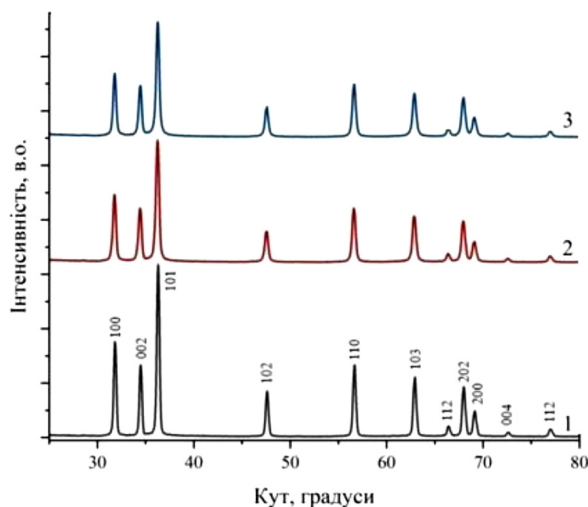


Рис.1. РФА дані зразків: 1 – ZnO до оброблення; 2 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; 3 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 1. XRD data of samples: 1 – ZnO before treatment; 2 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:1; 3 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:2.

За подальших досліджень було виявлено, що інтенсивності різних дифракційних піків різні залежно від масового співвідношення лимонної кислоти (рис.1). Це відповідає відомим даним, у яких темпи росту певних орієнтацій вюрциту відрізняються за швидкістю росту та призводять до появи певних анізотропних фаз. Мінімальну інтенсивність спостерігаємо в зразках, що були оброблені в середовищі лимонної кислоти з масовим вмістом компонентів 1:2 і це може бути пов'язано зі збільшенням швидкості росту анізотропних фаз вюрциту [8]. Ця анізотропія росту характеризується параметром, відомим як ступінь орієнтації, що може призводити до зменшення інтенсивності відгуку, а також зменшення питомої поверхні зразків [9].

Результати РФА аналізу зразку ZnO до оброблення

Таблиця 2

Results of X-ray analysis of ZnO sample before treatment.

Table 2.

ZnO						
№	Кут, гр.	Інт., імп.	Інт., %	d(Å)	ППШВ, гр.	Площа
1.	31.831	15390.6	55.0	2,8114	0.450	6925.8
2.	34.479	11304.9	40.4	2,6013	0.450	5087.2
3.	36.308	27962.9	100.0	2,4743	0.400	11185.1
4.	47.599	7396.6	26,5	1,9105	0.400	2958.6
5.	56.655	11792.8	42,2	1,6247	0.450	5306.8
6.	62.915	9710.3	34,7	1,4773	0.450	4369.7
7.	66.430	1533.6	5,5	1,4074	0.450	690.1
8.	68.005	8129.5	29,1	1,3786	0.500	4064.7
9.	69.142	4073.6	14,6	1,3587	0.500	2036.8
10.	72.626	636.8	2,3	1,3018	0.450	286.6
11.	77.015	1252.8	4,5	1,2382	0.550	689.1

Результати РФА аналізу зразку ZnO після оброблення

Таблиця 3

Results of X-ray analysis of ZnO sample after treatment.

Table 3.

№	Кут, гр.	Інт., імп.	Інт., %	d(Å)	ППШВ, гр.	Площа
ZnO: лимонна кислота 1:1						
1.	31,769	1095,1	54,9	2,8167	0.450	6925.8
2.	34,415	8481,3	42,5	2,6060	0.450	5087.2
3.	36,250	19963,1	100,0	2,4782	0,500	11185.1
4.	47,539	5243,2	26,3	1,9127	0,500	2958.6
5.	56,599	9148,7	45,8	1,6262	0,500	5306.8
6.	62,860	7882,7	39,5	1,4784	0,550	4369.7
7.	66,389	1175,7	5,9	1,4082	0,500	690.1
8.	67,955	6541,7	32,8	1,3795	0,500	4064.7
9.	69,095	6541,7	14,3	1,3595	0,500	2036.8
10.	72,569	409,5	2,1	1,3027	0,450	286.6
11.	76,973	1012,2	5,1	1,2388	0,550	689.1
ZnO: лимонна кислота 1:2						
1.	31,788	1024,10243,6	55,1	2,8150	0.450	4609,60
2.	34,435	7992,4	43,0	2,6046	0.450	3596,6

Таблиця 3
Table 3.

№	Кут, гр.	Інт., імп.	Інт., %	d(A)	ПШПВ, гр.	Площа
3.	36,266	18599,0	100,0	2,4771	0,450	8369,5
4.	47,555	4919,9	26,5	1,9121	0,500	2460
5.	56,614	8874,4	47,7	1,6258	0,500	4437,2
6.	62,875	7298,6	39,2	1,4781	0,550	4014,2
7.	66,397	1109,6	6,0	1,4080	0,500	554,8
8.	67,967	6401,5	34,4	1,3793	0,550	3520,8
9.	69,098	3115,0	16,7	1,3594	0,550	1713,3
10.	72,585	511,0	2,7	1,3025	0,550	281
11.	76,978	928,1	5,0	1,2387	0,550	510,4

За даними СЕМ (рис. 2, 3 (а, б, в)) зі збільшенням концентрації лимонної кислоти спостерігаємо зміну форм і розмірів частинок, а також наявність агрегатів, появу яких може бути зумовлено впливом температури та наявністю відновника (рис. 2, 3 б, в). В оригінальному зразку частинки мають стрижневу форму та діапазон розмірів від 100 до 500 нм (рис. 2,3 а). Після оброблення зразок зі співвідношенням 1:1 має тенден-

цію до агрегування субмікронних розмірів (рис. 2,3 б). Підвищення концентрації лимонної кислоти призводить до появи двох видів частинок: великих конгломератів із субмікронними розмірами та маленьких часточок розміром менше 100 нм (рис. 2, 3 в), що агрегуються на поверхні більших часточок. Причиною нових утворень зі збільшенням концентрації можна вважати наслідком відповідних змін у глибшій мікроструктурі.

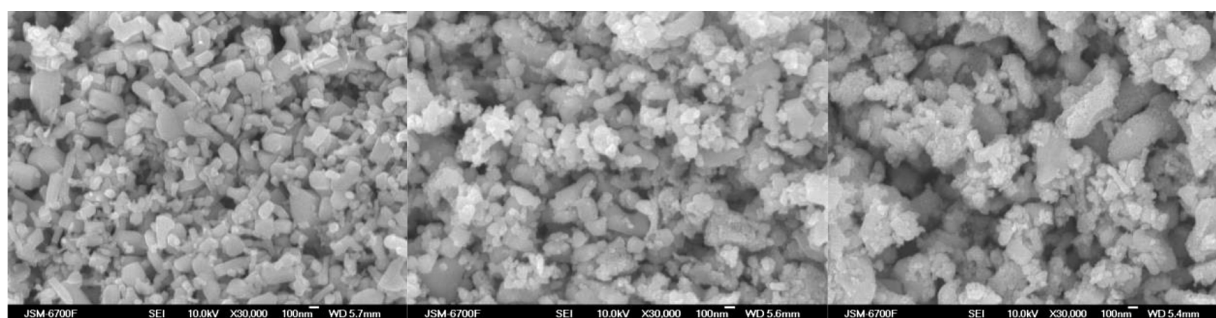


Рис. 2. СЕМ-мікрофотографії зразків оксиду Цинку: а – зразок до оброблення; б – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; в – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 2. SEM micrographs of Zinc oxide samples: а – sample before treatment; б – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:1; в – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:2.

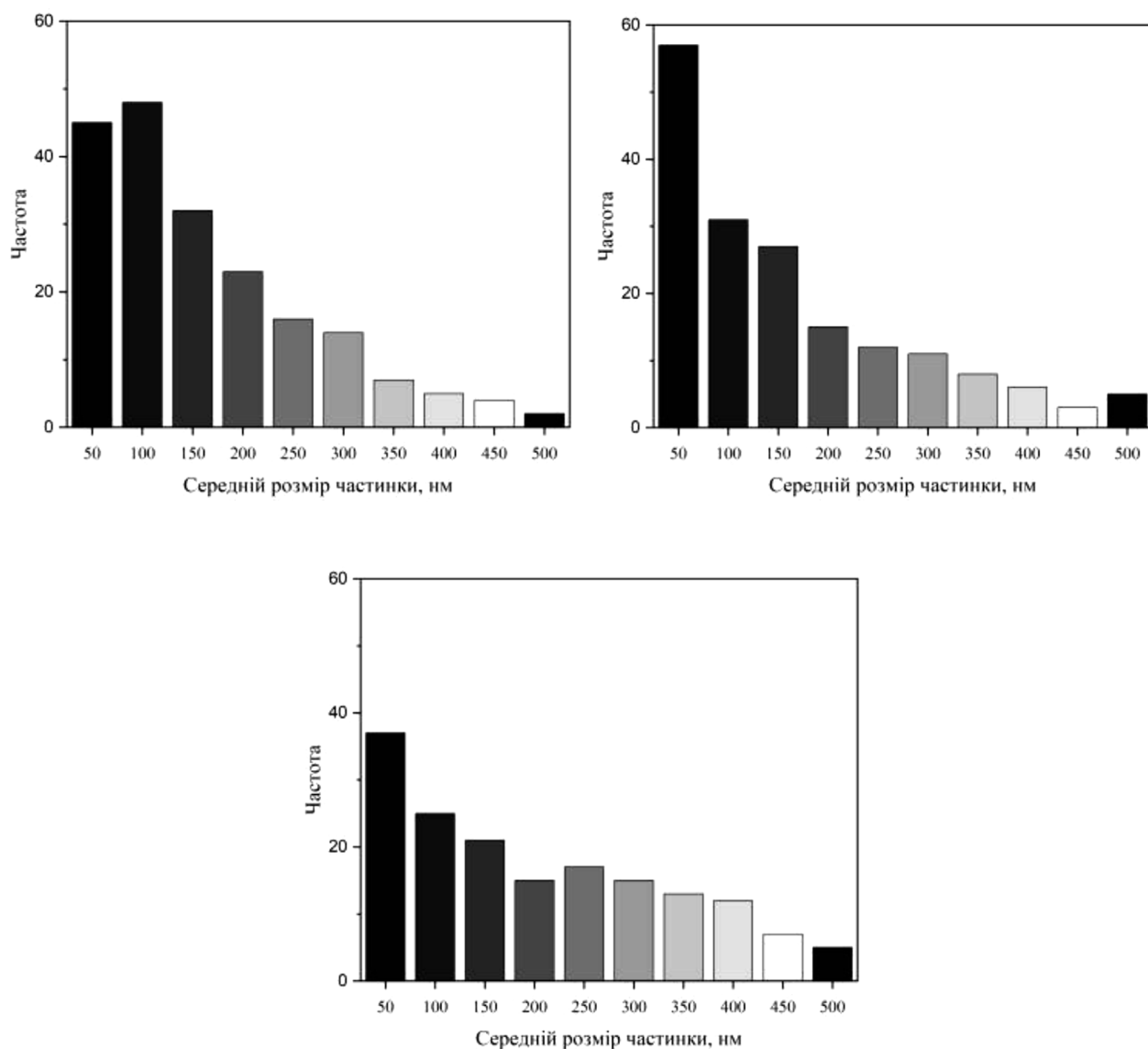


Рис. 3. Розподіл часточок за розміром у досліджуваних зразках: а – зразок до оброблення; б – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; в – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 3. Particle size distribution in the studied samples: a – sample before treatment; b – after treatment in a citric acid medium in a mass ratio of 1:1; c – after treatment in a citric acid medium in a mass ratio of 1:2.

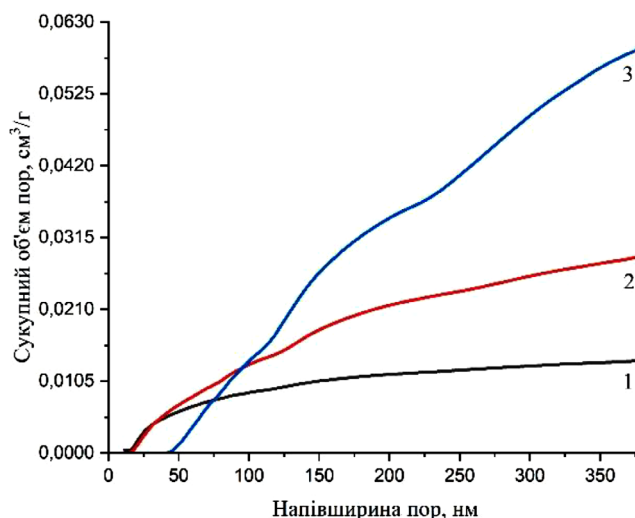


Рис. 4. Залежність об'єму пор досліджуваних зразків від напівширини пор; 1 – зразок до оброблення; 2 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; 3 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 4. Dependence of the pore volume of the studied samples on the half-width of the pores; 1 – sample before treatment; 2 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:1; 3 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:2.

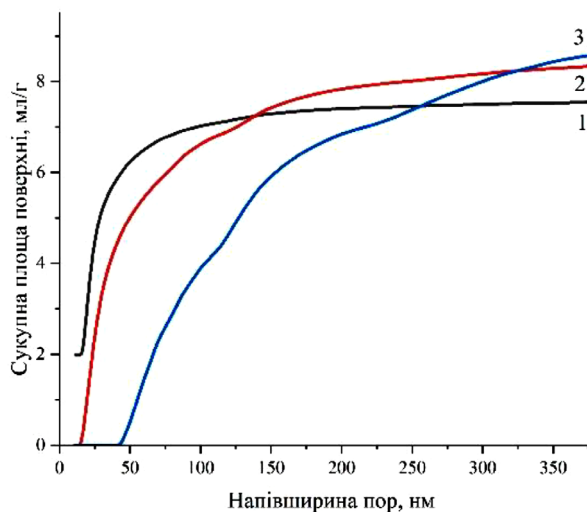


Рис. 5. Залежність площі поверхні досліджуваних зразків від напівширини пор; 1 – зразок до оброблення; 2 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; 3 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 5. Dependence of the surface area of the studied samples on the half-width of the pores; 1 – sample before treatment; 2 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:1; 3 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:2.

За даними порометричного аналізу за термічного оброблення з різним масовим співвідношенням кислоти відбувається зміна сукупного об'єму пор та радіусу пор. Із підвищенням концентрації лимонної кислоти спостерігаємо сімбатне збільшення сукупного об'єму та радіусу пор (рис. 4). При цьому сукупна площа поверхні зменшується за термічного оброблення (рис. 5) і має більш стійку кореляцію з даними РФА та СЕМ.

Дослідження СЕІ довели вплив зміни морфології поверхні зразків на показники активного опору (рис. 6, 7) та нефаradeївської ємності зразків оксиду цинку (рис. 8). СЕІ зразків мають всі ознаки блокованого пористого електроду, в якому відсутній фарадеївський струм [10], але спектр початкового зразка ZnO має більш складний вигляд, який характерний для полікриста-

лічних структур оксиду цинку [11]. Таким чином, наявність великої кількості кристалітів може зменшувати активний опір та збільшувати показники нефаradeївської ємності завдяки утворенню великої кількості локальних ПЕШ (рис. 8). У початковому зразку активний опір на порядок менший за показники опору в оброблених зразках та його ємність на 7–9 порядків є вищою за оброблені зразки. З підвищенням концентрації лимонної кислоти у 2 рази нефаradeївська ємність оксидів зменшується на 2 порядки. Ці ефекти можуть бути пов'язаними із втратою поверхневих структур здатності до дифузії дефектів, що зумовлені присутністю полікристалів. Зміна виду еквівалентної електрохімічної схеми (рис. 6) є додатковим підтвердженням цього припущення.

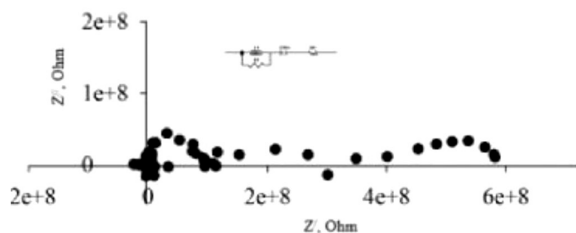


Рис. 6. Спектр імпедансу та еквівалентна електрохімічна схема зразка ZnO до оброблення

Fig. 6. Impedance spectrum and equivalent electrochemical circuit of the ZnO sample before treatment.

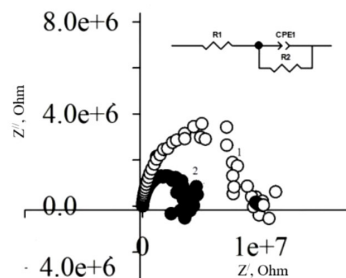


Рис. 7. Спектри імпедансу та еквівалентна електрохімічна схема зразка ZnO після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні: 1 – 1:1; 2 – 1:2

Fig. 7. Impedance spectra and equivalent electrochemical diagram of the ZnO sample after treatment in a citric acid environment in the mass ratio: 1 – 1:1; 2 – 1:2.

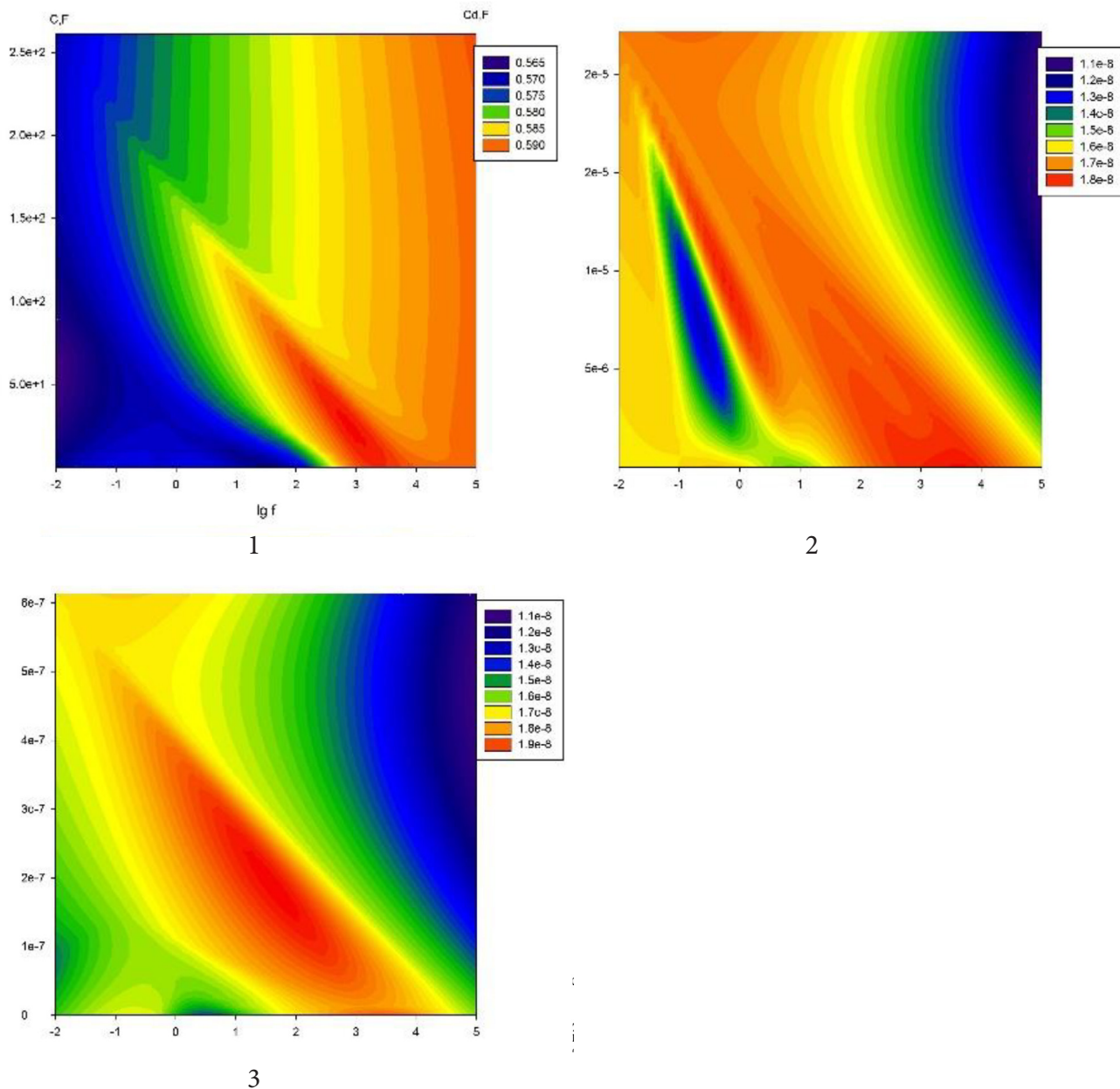


Рис. 8. Зміна частотного розподілу ємності та дисперсії ємності; 1 – зразок до оброблення; 2 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:1; 3 – після оброблення в середовищі лимонної кислоти в масовому співвідношенні 1:2

Fig. 8. Change in the frequency distribution of capacitance and capacitance dispersion; 1 – sample before treatment; 2 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:1; 3 – after treatment in a citric acid environment in a mass ratio of 1:2.

ВИСНОВКИ. З використанням методів РФА-аналізу, порометрії, скануючої електронної мікроскопії та спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI) встановлено умови утворення нефарадеївської ємності в зразках оксидів цинку, що мають різну морфологію поверхні. Показано вплив термічного оброблення в середовищі лимонної кислоти на зміну їхнього фазового складу та морфологію поверхні. Встановлено, що темпи росту певних орієнтацій вурциту відрізняються за швидкістю росту та призводить до появи певних анізотропних фаз. Підвищення концентрації лимонної кислоти призводить до появи двох видів частинок: великих конгломератів із субмікронними розмірами та маленьких часточок розміром менше 100 нм, що агрегуються на поверхні більших часточок. Причиною нових утворень зі збільшенням концентрації можна вважати наслідком відповідних змін у глибшій мікроструктурі. Дослідження CEI довели взаємозв'язок між зміною морфології поверхні зразків, показниками активного опору та нефарадеївської ємності зразків оксиду цинку. Спектри електрохімічного імпедансу зразків мають всі ознаки блокованого пористого електроду, в якому відсутній фарадеївський струм. Показано, що наявність полікристалічних структур призводить до появи додаткового напівкола в області 10^8 Гц та зміни еквівалентної електрохімічної схеми, що є ознакою здатності поверхневих структур до дифузії дефектів на поверхні полікристалів.



Роботу виконано в рамках бюджетної теми «Стратегія створення електродних матеріалів для літій- та натрій-іонних джерел струму з використанням розтоплених флюсових композицій». Державний реєстраційний номер: 0122U200365.

CHANGE IN PHASE COMPOSITION, MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS, AND NON-FARADAY CAPACITY INDICATORS OF ZINC OXIDE AFTER HEAT TREATMENT IN A CITRIC ACID ENVIRONMENT.

Katherine Pershina^{1,2}, Kateryna Nesmiiian^{1,3}, Tetyana Lisnych¹, Oleg Riabokin¹, Radyslav Panteleimonov¹

¹Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Akademika Palladina Prospekt, 03142 Kyiv, Ukraine;

²Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 37 Beresteysky Prospekt, No. 4 Building, 03056 Kyiv, Ukraine;

³Taras Shevchenko Kyiv National University, 60 Volodymyrska St., 01033 Kyiv, Ukraine.
E-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

The conditions for changing the phase composition and non-Faraday capacitance in zinc oxide samples with different surface morphology after melting in a citric acid environment were established using X-ray phase analysis, porometry, scanning electron microscopy, and electrochemical impedance spectroscopy methods. The effect of the mass ratio of zinc oxide and citric acid on the growth rate of certain wurtzite orientations and the appearance of anisotropic phases, which lead to a decrease in the specific surface area of the samples, was established. An increase in the concentration of citric acid leads to the appearance of two types of particles: large conglomerates with submicron sizes and small particles less than 100 nm in size, which aggregate on the surface of larger particles. Heat treatment in a citric acid environment of ZnO leads to a 10-fold

increase in active resistance with a 10^7 -fold loss of non-Faraday capacitance. It is proven that the decrease in the values of non-Faraday capacitance correlates with the mass ratio of ZnO: $C_6H_8O_7$. At a mass ratio of 1:2 relative to 1:1, the non-Faraday capacitance decreases by 2 orders of magnitude. The reason for the new formations with increasing concentration can be considered as a consequence of corresponding changes in the deeper microstructure. SEI studies have proven the relationship between the change in the surface morphology of the samples, the indicators of active resistance and non-Faraday capacitance of zinc oxide samples. The electrochemical impedance spectra of the samples have all the features of a blocked porous electrode, in which there is no Faraday current. It is shown that the presence of polycrystalline structures leads to the appearance of an additional semicircle in the region of 108 Hz and a change in the equivalent electrochemical scheme, which is a sign of the ability of surface structures to diffuse defects on the surface of polycrystals.

Key words: zinc oxide, citric acid, anisotropic phase, conglomerates, porosity, non-faradaic capacitance

ЛІТЕРАТУРА

1. Bui V. K. H., Pham T. N., Hur J., & Lee Y. C. Review of ZnO binary and ternary composite anodes for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2021. **11**(8). P. 2001.
2. Yan B., Zheng J., Wang F., Zhao L., Zhang Q., Xu W., & He S. Review on porous carbon materials engineered by ZnO templates: Design, synthesis and capacitance performance. *Materials & Design*. 2021. **201**. P. 109518.
3. Liu H., Piret G., Sieber B., Laureyns J., Rousel P., Xu W., ... & Szunerits S. Electrochemical

impedance spectroscopy of ZnO nanostructures. *Electrochemistry Communications*. 2009. **11**(5). P. 945–949.

4. Liu Z., Yuan X., Zhang S., Wang J., Huang Q., Yu N., ... & Wu Y. Three-dimensional ordered porous electrode materials for electrochemical energy storage. *NPG Asia Materials*. 2019. **11**(1). P. 12.
5. Shen X., Mu D., Chen S., Wu B., & Wu F. Enhanced electrochemical performance of ZnO-loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. **5**(8). P. 3118–3125.
6. Madathil A. N. P., Vanaja K. A., & Jayaraj M. K. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. In *Nanophotonic materials IV*. 2007. **6639**. P. 47–55.
7. SPIE., Meulenkamp E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *The journal of physical chemistry B*. 1998. **102**(29). P. 5566–5572.
8. Schmidt-Mende L., & MacManus-Driscoll J. L. ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Materials today*. 2007. **10**(5). P. 40–48.
9. Sahu S., & Samanta P. K. Peak profile analysis of X-ray diffraction pattern of zinc oxide nanostructure. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2021. **13**(5). P. 05001-1– 05001-4
10. Huang J., & Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. **163**(9). P. A1983.
11. Shao R., Kalinin S. V., & Bonnell D. A. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*. 2003. **82**(12). P. 1869–1871.

REFERENCES

1. Bui V. K. H., Pham T. N., Hur J., & Lee Y. C. Review of ZnO binary and ternary composite anodes for lithium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2021. **11**(8): 2001.

2. Yan B., Zheng J., Wang F., Zhao L., Zhang Q., Xu W., & He S. Review on porous carbon materials engineered by ZnO templates: Design, synthesis and capacitance performance. *Materials & Design*. 2021. **201**: 109518.
3. Liu H., Piret G., Sieber B., Laureyns J., Rousset P., Xu W., ... & Szunerits S. Electrochemical impedance spectroscopy of ZnO nanostructures. *Electrochemistry Communications*. 2009. **11**(5): 945–949.
4. Liu Z., Yuan X., Zhang S., Wang J., Huang Q., Yu N., ... & Wu Y. Three-dimensional ordered porous electrode materials for electrochemical energy storage. *NPG Asia Materials*. 2019. **11**(1): 12.
5. Shen X., Mu D., Chen S., Wu B., & Wu F. Enhanced electrochemical performance of ZnO-loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. **5**(8): 3118–3125.
6. Madathil A. N. P., Vanaja K. A., & Jayaraj M. K. Synthesis of ZnO nanoparticles by hydrothermal method. In *Nanophotonic materials IV*. 2007. **6639**: 47–55.
7. SPIE., Meulenkaamp E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *The journal of physical chemistry B*. 1998. **102**(29): 5566–5572.
8. Schmidt-Mende L., & MacManus-Driscoll J. L. ZnO–nanostructures, defects, and devices. *Materials today*. 2007. **10**(5): 40–48.
9. Sahu S., & Samanta P. K. Peak profile analysis of X-ray diffraction pattern of zinc oxide nanostructure. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2021. **13**(5): 05001-1– 05001-4.
10. Huang J., & Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. **163**(9): A1983.
11. Shao R., Kalinin S. V., & Bonnell D. A. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*. 2003. **82**(12): 1869–1871.

Стаття надійшла 15.06.2025.