



# МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В РАЗРАБОТКЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

## METHODS OF SCANNING PROBE MICROSCOPY IN DEVELOPMENT OF ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGIES

УДК 543.07, ВАК 05.11.13

Г.Мешков<sup>1,2</sup>, А.Сагитова<sup>1,2</sup>, О.Синицына<sup>1,2</sup>, И.Яминский<sup>1,2</sup> / yaminsky@nanoscopy.net  
G.Meshkov<sup>1,2</sup>, A.Sagitova<sup>1,2</sup>, O.Sinitsyna<sup>1,2</sup>, I.Yaminsky<sup>1,2</sup>

На основе сочетания атомно-силовой микроскопии с новыми и усовершенствованными методами пьезоэлектрохимической, электрохимической и ион-проводящей микроскопии разработана экспериментальная установка для исследования морфологии и свойств материалов, используемых для накопления и преобразования энергии, а также катализа.

On the basis of a combination of atomic force microscopy with new and improved methods of piezoelectrochemical, electrochemical and ion conductance microscopy an experimental system was developed to investigate the morphology and properties of the materials used for the accumulation and conversion of energy and catalysis.

Современные углеродные и полимерные материалы имеют сложную структурную организацию. Для установления взаимосвязи между их локальной структурой, физико-химическим составом и электрофизическими свойствами требуется дальнейшее развитие методов сканирующей зондовой микроскопии. Так, при создании высокоэффективных материалов для накопителей энергии и катализаторов существенный интерес представляют экспериментальные данные о распределении электрического потенциала, тока заряда и разряда, поверхностной концентрации ионов, каталитической активности наноструктурированной поверхности с пространственным разрешением в единицы и десятки нанометров.

Сканирующая зондовая микроскопия с момента изобретения сканирующего туннельного микроскопа в 1981 году зарекомендовала себя как высокоинформативный метод диагностики структуры, физико-химических и электрофизических свойств наноструктурированных материалов. Развитие методов сканирующей зондовой микроскопии происходит за счет повышения скорости сканирования, расширения информативности путем

совмещения различных способов локальной диагностики, создания новых принципов реализации локальных измерений на нанометровом уровне. Новые методы измерений, в частности, включают в себя пьезоэлектрохимическую микроскопию [1], которая позволяет определять подвижность ионов Li в материале катода электроаккумулятора. Существенное развитие в последнее время получили электрохимическая микроскопия и сканирующая ион-проводящая микроскопия, которые дают возможность обнаруживать различные химические вещества на поверхности материалов или вблизи нее [2]. Повышение быстродействия зондовой микроскопии [3] до 50 и более кадров в секунду позволяет существенно улучшить временное разрешение и наблюдать многие процессы на поверхности накопителей и преобразователей энергии в режиме реального времени. Применение новых режимов сканирования [4], в которых используется прецизионное контролируемое перемещение зонда по вертикали, позволяет исследовать материалы с сильно развитой поверхностью. Существенный прогресс в изучении электроактивных и каталитических материалов с наноструктурированной

<sup>1</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.  
<sup>2</sup> Центр перспективных технологий / Advanced Technologies Center.

поверхностью достигается за счет комбинации различных методов сканирующей зондовой микроскопии в рамках одной экспериментальной установки. Сверхсуммарный результат обеспечивается при установлении связи между морфологией поверхности, физико-химическими и электрофизическими свойствами материалов.

Большинство традиционных методов изучения свойств поверхности материалов энергонакопителей и катализаторов носит интегральный характер, вместе с тем особенности микро- и нанорельефа, а также состава поверхности играют ключевую роль в работе этих устройств. Новые методы сканирующей зондовой микроскопии дают уникальную информацию о взаимосвязи структуры поверхности (геометрии и состава) и ее физико-химических свойств с электрофизическими характеристиками, что позволяет создавать новые материалы с рекордными параметрами.

В настоящем проекте разработана экспериментальная установка для исследования морфологии и свойств материалов, используемых для накопления и преобразования энергии и катализа, на основе сочетания атомно-силовой микроскопии с новыми и усовершенствованными методами пьезоэлектрохимической, электрохимической и ион-проводящей микроскопии с синхронным получе-



Рис.1. АСМ-изображение, полученное в режиме измерения сил трения. Литография выполнена методом локального анодного окисления на графите. Напряжение на игле – 5 В, частота сканирования – 1 Гц

Fig.1. AFM image obtained in the friction forces measurement mode. Lithography performed by local anodic oxidation on graphite. The voltage on the needle is 5 V, the scanning frequency is 1 Hz

нием совокупности экспериментальных данных. Экспериментальная установка собрана на базе многофункционального сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" [5].

**M**odern carbon and polymer materials have complex structure. Establishment of linkages between their local structure, physical-chemical composition and electrophysical properties requires the development of methods of scanning probe microscopy. So, when creating high-performance materials for energy storage and catalysts the experimental data on the distribution of electric potential, charging and discharging rates, the surface concentration of ions, the catalytic activity of a nanostructured surface with a spatial resolution of a few tens of nanometers are of significant interest.

Scanning probe microscopy since the invention of the scanning tunneling microscope in 1981 has established itself as a highly informative method of diagnostics of the structure, physical-chemical and

electrophysical properties of nanostructured materials. Methods of scanning probe microscopy are developed by increasing the scanning rate, the growth of the information value by combining different local methods of diagnostics, creation of new principles of implementation of the local measurements at the nanometer level. New measurement techniques, in particular, include piezo-electrochemical microscopy [1], which allows to determine the mobility of Li ions in the cathode material of storage device. A significant development in recent times is typical for electrochemical microscopy and scanning ion-conductance microscopy, which enable to detect various chemicals on the surface of the material or close to it [2]. Improved performance of scanning probe microscopy [3] to 50 or more frames

per second, allows to significantly improve temporal resolution and to observe many processes on the surface of energy storages and converters in real-time. New scanning modes [4] with precision controlled vertical movement of the probe allow us to study materials with highly developed surface. Significant progress in the study of electroactive and catalytic materials with nanostructured surface is achieved through the combination of different methods of scanning probe microscopy in a single experimental device. A synergistic result is achieved in case of establishing a link between the surface morphology, physical-chemical and electrophysical properties of materials.

Most traditional methods for studying the surface properties of energy storage materials and catalysts are of integral character,



Рис. 2. Топографическое АСМ-изображение. Литография выполнена методом локального анодного окисления на графите. Высота слоя оксида графита – 0,6 нм, напряжение на игле – 7 В, частота сканирования – 1 Гц

Fig. 2. Topographical AFM image. Lithography performed by local anodic oxidation on graphite. The height of the layer of graphite oxide is 0.6 nm, the voltage on the needle is 7 V, the scanning frequency is 1 Hz

Одновременно с помощью этой установки может быть осуществлена направленная модификация поверхности путем силового и электрического воздействия со стороны зонда. Направленная контролируемая доставка веществ в исследуемую область

может проводиться также с помощью нанокapиллярной технологии сканирующей ион-проводящей микроскопии.

Экспериментальные измерения выполнены с использованием многофункционального сканирующего зондового микроскопа "ФемтоСкан" и разработанной авторами уникальной быстродействующей системы сканирования "ФемтоСкан X" (частота кадровой развертки – до 64 кадров/с). Прием и обработка данных осуществляется с помощью оригинального специализированного программного обеспечения "ФемтоСкан Онлайн" ([www.nanoscopy.ru](http://www.nanoscopy.ru)). Модификацию поверхности углеродных материалов удобно проводить с помощью локального анодного окисления [6], которое позволяет получить литографический рисунок окисленных участков с точностью до единиц нанометра (рис. 1 и 2). Направленная доставка веществ на поверхность катализатора и энергоаккумулятора / преобразователя в разработанной экспериментальной установке осуществляется с помощью модифицированного варианта сканирующей ион-проводящей микроскопии с использованием многоканального нанокapиллярного зонда.

С помощью созданной аппаратуры возможно создание наноструктурированной поверхности графита с применением нанокapиллярной доставки реагентов и окислителей методом многоканального зонда сканирующей ион-проводящей микроскопии. Создание различной геометрии литографии наноструктурированного графита методом локального анодного окисления может быть полез-

however, the peculiarities of micro- and nanorelief and composition of the surface play a key role in these devices. New methods of scanning probe microscopy provide unique information on the relationship of surface structure (geometry and composition) and its physical-chemical properties with electro-physical properties that allows to create new materials with record parameters.

In this project an experimental system is developed to investigate the morphology and properties of the materials used for the accumulation and conversion of energy and catalysis, which

is based on the combination of atomic force microscopy with new and improved methods of piezo-electrochemical, electrochemical and ion conductance microscopy with simultaneous obtaining of the experimental data set. The experimental device is assembled on the basis of a multifunctional scanning probe microscope FemtoScan [5].

At the same time, this system can be used for targeted modification of the surface by power and electrical influence of the probe. Directed controlled delivery of substances in the investigated area can be carried out

using nanocapillaries technology of scanning ion conductance microscopy.

Experimental measurements were conducted using a multifunctional scanning probe microscope FemtoScan and developed by authors unique high-speed scanning system FemtoScan X (vertical deflection frequency is up to 64 frames/sec). Receiving and processing of data is carried out using the original specialized software FemtoScan Online ([www.nanoscopy.ru](http://www.nanoscopy.ru)). Surface modification of carbon materials it is convenient to carry out using local anodic oxidation [6], which allows to obtain



ным для оценки влияния размерных эффектов поверхности катода на его электрофизические свойства. Разработка контролируемой доставки веществ в исследуемую область поверхности энергоаккумулятора и/или катализатора позволяет оценить особенности ее функционирования.

На рис.2. приведены участки выращенного оксида графита, представляющие собой выступы высотой в 0,6 нм над поверхностью графита. Хорошо заметны локальные участки с характерным размером от 10 до 250 нм. В качестве литографического рисунка авторами были выбраны изображения следов енота. Представленное на рис.1 изображение енота в нанометровом масштабе сформировано элементами оксида графита. Литография была проведена на воздухе в условиях естественной влажности около 70%.

В настоящей работе показаны возможности созданной экспериментальной установки по нанесению литографического рисунка с точностью до единиц нанометра. Для калибровки перемещения зонда по координате Z был использован эталон нанометра [7].

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-06290 офи\_м).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Balke N., Jesse S., Morozovska A.N., Eliseev E., Chung D.W., Kim Y., Adamczyk L., Garcia R.E., Dudney N. and Kalinin S.V. Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode // *Nature Nanotechnology*. 2010. №5. С. 749.
2. Actis P., Tokar S., Clausmeyer J., Babakinejad B., Mikhaleva S., Cornut R., Takahashi Y., Cordoba A.L., Novak P., Shevchuck A.I., Dougan J.A., Kazarian S.G., Gorelkin P.V., Erofeev A.S., Yaminsky I.V., Unwin P.R., Schuhmann W., Klenerman D., Rusakov D.A., Sviderskaya E.V. and Korchev Y.E.. Electrochemical Nanoprobes for Single-Cell Analysis // *ACS Nano*. 2014. №8(1). С. 875-884.
3. Магазов И., Савинов С., Яминский И. Электроника для нанотехнологий // *Наноиндустрия*. 2011. №5. С. 74-75.
4. Novak P., Li C.; Shevchuk A.I., Stepanyan R., Caldwell M., Hughes S., Smart T.G., Gorelik J., Ostanin V.P., Lab M.J. et al. Nanoscale live-cell imaging using hopping probe ion conductance microscopy // *Nat. Methods*. 2009. №6. С. 279-281.
5. Яминский И. Сканирующий зондовый микроскоп ФемтоСкан: новый инструмент для медицины // *Наноиндустрия*. 2013. № 5(43). С. 44-46
6. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. A novel tool for the local anodic oxidation of graphite // *Proc. IMechE Vol. 223 Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems*. 2010. P. 133-138.
7. Мешков Г., Синицына О., Яминский Д., Яминский И. Динамическая измерительная мера "Нанометр" // *Наноиндустрия*. 2012. №6(36). С. 40-43.

a lithographic pattern of oxidized areas with accuracy down to units of nanometers (Fig.1 and 2). Directed delivery of substances to the surface of the catalyst and energy storage/converter in the designed experimental system is carried out using a modified scanning ion conductance microscopy using multichannel nanocapillaries probe.

This equipment allows to create nanostructured graphite surface with the use of nanocapillary delivery of reagents and oxidants by a multi-channel probe of scanning ion conductance microscopy. Creation of different geometries

of lithography of nanostructured graphite by local anodic oxidation can be useful to assess the impact of size effects of the surface of the cathode on its electrophysical properties. Development of a controlled delivery of substances in the investigated area of the surface of energy storage and/or catalyst allows to evaluate the features of its functioning.

Fig.2. shows the areas of grown graphite oxide, the ledges that are 0.6 nm high over the surface of the graphite. Local areas with size from 10 to 250 nm are well noticeable. As a lithographic pattern, the authors have chosen the image of

the footprints of the raccoon. The image of a raccoon in the nanometer scale formed by elements of graphite oxide, is shown in Fig.1. Lithography was carried out in air under conditions of natural humidity of about 70%.

This project presents the capabilities of the creation of experimental system for lithographic imaging with an accuracy to a few nanometers. To calibrate the probe movement along the Z coordinate the nanometer standard was used [7]. ■

*The present project is executed at financial support of Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06290 ofi\_m).*