

Вплив електронної структури нанокompatитних катодів $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, отриманих ударно-вібраційною обробкою на зарядові ємності літєвих джерел струму

Влияние электронной структуры нанокompatитных катодов $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных ударно-вибрационной обработкой на зарядовые емкости литиевых источников тока

Influence of the electronic structure of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite cathodes obtained by shock-vibration treatment on the charge capacities of lithium current sources

1. Номер державної реєстрації - 0117U004262

Науковий керівник – д.ф.-м.н., проф. Зауличний Я.В., Зауличный Я.В., Zaulichnyy Y.V.

2. Суть розробки, основні результати.

(укр.)

Для інтенсивного розвитку науково-технічного прогресу необхідно використання нових матеріалів з унікальними наперед заданими властивостями, такими як висока сорбційна здатність, надпровідні властивості, висока здатність до накопичення електричного заряду та ін. Зважаючи на інтенсивний розвиток електромашинобудування та збільшення кількості портативної електроніки виникає необхідність у використанні портативних джерел енергії з високими показниками зарядової ємності та цикльованості. В даний час одними з найбільш перспективних є літєві джерела струму (ЛДС). Тому з упевненістю можна сказати, що пошук нових електродних матеріалів, які б забезпечили вищепераховані особливості, є безперечно актуальною задачею. Відомо, що властивості матеріалів, в тому числі і електрохімічні властивості ЛДС, залежать від електронної структури матеріалів та типу міжатомної взаємодії атомів в кристалічних, аморфних чи молекулярних структурах. Та чи інша структура утворюється в процесі використання тих чи інших методів синтезу або обробки. Тому для спрощення вищевказаної задачі дуже важливо розуміти, як змінюється розподіл валентних електронів, морфологія та структура електродних матеріалів в процесі їх приготування та яка залежність між цими параметрами та електрохімічними властивостями ЛДС. Тому в даній роботі встановлено вплив ударно-вібраційної обробки сумішей нанопорошків оксидів Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 та Fe_2O_3 на їх електронну структуру, структурно-морфологічні особливості та зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі та встановлена залежність між цими характеристиками.

Відмінність хімічних потенціалів компонентів сприяє виникненню міжатомної взаємодії між поверхневими атомами сусідніх наночастинок при високих локальних тисках та температурах в результаті УВО. Це приводить до зростання зарядового стану кисню. Якщо зарядовий стан зростає за рахунок заселення високоенергетичних незв'язаних станів це призводить до підвищення здатності іонів літію до рекомбінації із приповерхневими атомами кисню і утворення оксидних груп. Ці оксидні групи на поверхні катодного матеріалу ЛДС перешкоджають впровадження іонів літію в структурні канали та порожнечі, що призводить до відсутності циклювання такого ЛДС. В той же час заселення електрові в низькоенергетичній області на $O_{p\pi}$ -зв'язуючі рівні приводить до зменшення рекомбінаційної здатності і відповідно такий матеріал буде володіти циклічними властивостями.

Виявлений механізм інтер-, деінтеркаляційних процесів і їх залежність від електронної структури дозволяє цілеспрямовано вибирати нанорозмірні матеріали та методи отримання композитів для виготовлення катодів ЛДС з стабільними та високими електрохімічними властивостями. З проведених досліджень встановлено, що найбільш перспективними нанокompatитами для використання, як основи катодного матеріалу є $0,2\text{TiO}_2+0,8\text{SiO}_2$ та $0,2\text{Al}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$ які володіють досить високими питомими ємностями та потужностями.

(рос.)

Для интенсивного развития научно-технического прогресса необходимо использование новых материалов с уникальными заданными свойствами, такими как высокая сорбционная способность, сверхпроводящие свойства, высокая способность к накоплению электрического заряда и др. Несмотря на интенсивное развитие электромашиностроения и увеличение количества портативной электроники возникает необходимость в использовании портативных источников энергии с высокими показателями зарядовой емкости и циклируемости. В настоящее время одними из наиболее перспективных является литиевые источники тока (ЛИТ). Поэтому с уверенностью можно сказать, что поиск новых электродных материалов, которые бы обеспечили вышеперечисленные особенности, является бесспорно актуальной задачей. Известно, что свойства материалов, в том числе и электрохимические свойства ЛИТ, зависят от электронной структуры материалов и типа межатомного взаимодействия атомов в кристаллических, аморфных или молекулярных структурах. Но другая структура образуется в процессе использования тех или иных методов синтеза или обработки. Поэтому для упрощения вышеуказанной задачи очень важно понимать, как меняется распределение валентных электронов, морфология и структура электродных материалов в процессе их приготовления и какая зависимость между этими параметрами и электрохимическими свойствами ЛИТ. Поэтому в данной работе установлено влияние ударно-вибрационной обработки смесей нанопорошков оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и Fe_2O_3 на их электронную структуру, структурно-морфологические особенности и заряду емкости ЛИТ с катодами на их основе и установлена зависимость между этими характеристиками.

Отличие химических потенциалов компонентов способствует возникновению межатомного взаимодействия между поверхностными атомами соседних наночастиц при высоких локальных давлениях и температурах в результате УВО. Это приводит к росту зарядового состояния кислорода. Если зарядовое состояние растет за счет заселения высокоэнергетичных не связанных состояний это приводит к повышению способности ионов лития в рекомбинации с приповерхностными атомами кислорода и образования оксидных групп. Эти оксидные группы на поверхности катодного материала ЛИТ препятствуют внедрению ионов лития в структурные каналы и пустоты, что приводит к отсутствию циклирования такого ЛДС. В то же время заселения электронов в низкоэнергетической области на $O_{p\pi}$ -связывающие уровне приводит к уменьшению рекомбинационной способности и соответственно такой материал будет обладать циклическими свойствами.

Обнаруженный механизм интер, деинтеркаляционных процессов и их зависимость от электронной структуры позволяет целенаправленно выбирать наноразмерные материалы и методы получения композитов для изготовления катодов ЛДС с стабильными и высокими электрохимическими свойствами. Из проведенных исследований установлено, что наиболее перспективными наноконтропозитами для использования в качестве основы катодного материала является $0,2TiO_2+0,8SiO_2$ и $0,2Al_2O_3+0,8SiO_2$ обладающих достаточно высокими удельными емкостями и мощностями.

(англ.)

For the intensive development of scientific and technological progress, it is necessary to use new materials with unique desired properties, such as high sorption ability, superconducting properties, high ability to accumulate electric charge, etc. Despite the intensive development of electrical engineering and an increase in the number of portable electronics, it is necessary to use portable sources energy with high rates of charge capacity and cyclability. Currently, one of the most promising is lithium current sources (LCS). Therefore, we can say with confidence that the search for new electrode materials that would provide the above features is undoubtedly an urgent task. It is known that the properties of materials, including the electrochemical properties of LCS, depend on the electronic structure of materials and the type of interatomic interaction of atoms in crystalline, amorphous, or molecular structures. But another structure is formed in the process of using certain methods of synthesis or processing. Therefore, to simplify the above task, it is very important to understand how the distribution of valence electrons, the morphology

and structure of electrode materials change during their preparation. And the another one task the looking for the answer for the question - what is the relationship between these parameters and the electrochemical properties of LCS. Therefore, in this work, the influence of shock-vibration processing of mixtures of nanopowders of Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and Fe_2O_3 oxides on their electronic structure, structural and morphological features, and the charge of the LCS capacitance with cathodes based on them was established and the relationship between these characteristics was established.

The difference in the chemical potentials of the components contributes to the appearance of an interatomic interaction between the surface atoms of neighboring nanoparticles at high local pressures and temperatures as a result of treatment. This leads to an increase in the charge state of oxygen. If the charge state grows due to the population of highly energetic unbound states, this leads to an increase in the ability of lithium ions in recombination with surface oxygen atoms and the formation of oxide groups. These oxide groups on the surface of the cathode LCS material prevent the incorporation of lithium ions into structural channels and voids, which leads to the absence of cycling of such LCS. At the same time, the population of electrons in the low-energy region at the $\text{O}p\pi$ -binding level leads to a decrease in the recombination ability and, accordingly, such a material will have cyclic properties.

The discovered mechanism of inter and deintercalation processes and their dependence on the electronic structure allows one to selectively select nanoscale materials and methods for producing composites for the fabrication of LCS cathodes with stable and high electrochemical properties. From the conducted studies, it was found that the most promising nanocomposites for use as the basis for the cathode material are $0,2\text{TiO}_2+0,8\text{SiO}_2$ and $0,2\text{Al}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$ with sufficiently high specific capacities and capacities.

3. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- Пат. на корисну модель №130236 Україна, МПК (2018.01) H01M 4/02, H01M 4/08. Спосіб отримання композиційного матеріалу для електродів літійових джерел струму / Зауличний Я.В., Яворський Ю.В., Ільків В.Я. заявник та власник патенту Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». - №2018 06918; заявл. 20.06.2018; опубл. 26.11.2018.
- Пат. на корисну модель №135522 Україна, МПК (2018.01) H01M 4/02, H01M 4/08. Високоємнісний матеріал для електродів цикльованих літійових джерел струму / Зауличний Я.В., Яворський Ю.В. заявник та власник патенту Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». - №2018 12122; заявл. 07.12.2018; опубл. 10.07.2019.
- Пат. на корисну модель №135521 Україна, МПК (2018.01) H01M 4/02, H01M 4/08. Спосіб отримання композиційного матеріалу для електродів цикльованих літійових джерел струму / Зауличний Я.В., Яворський Ю.В. заявник та власник патенту Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». - №2018 12120; заявл. 07.12.2018; опубл. 10.07.2019.

4. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати відповідають світовому рівню, а підходи до керування енергетичними та технологічними можливостями джерел нагрівання за рахунок формування високотемпературних газових потоків із прогнозованими та керованими у просторі та часі тепловими, газодинамічними та концентраційними параметрами не мають аналогів у світовій практиці інженерії поверхні.

5. Економічна привабливість для просування на ринок

Застосування розроблених технологій виготовлення основи катодного матеріалу для ЛДС дозволяє значно підвищити ефективні характеристики виробу за рахунок:

- підвищення на 100-120 % зарядової ємності та потужності ЛДС;
- використання досить простого устаткування для отримання нанокompозитів;
- зменшення терміну виготовлення катодних матеріалів.

6. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).

Виявлені залежності між електронною структурою та електрохімічними характеристиками літєвих джерел струму можуть бути використані науково-дослідними інститутами та лабораторіями для отримання матеріалів з наперед заданими характеристиками. Запропоновані наноккомпозити можуть бути використані для серійного виробництва первинних ЛДС на підприємствах, які займаються виготовленням портативних джерел енергії.

7. Стан готовності розробки.

Розроблені та виготовлені макети ЛДС з катодами на основі сумішей оксидів перехідних металів, відпрацьовані технології отримання та обробки основи катодного матеріалу.

8. Існуючі результати впровадження.

Протягом 2017-2019 років в науково дослідних лабораторіях фізико-технічного факультету ПНУ ім. В. Стефаника проведено випробувальні роботи макетів ЛДС з катодами на основі сумішей $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Протягом 2018-2019 років на ТВП ТОВ «Будавтотранс» СТД проведено дослідно-промислове випробування макетів ЛДС з катодами на основі сумішей $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ в якості портативних джерел енергії для переносного устаткування.

9. Форма участі інвестора

При впровадженні результатів у серійне виробництво (яка краща форма участі в реалізації результатів проекту інвестора: частка від прибутку 50%)

10. Обсяг інвестицій

Не розраховувалась

11. Мета інвестицій

Створення серійного виробництва первинних джерел енергії

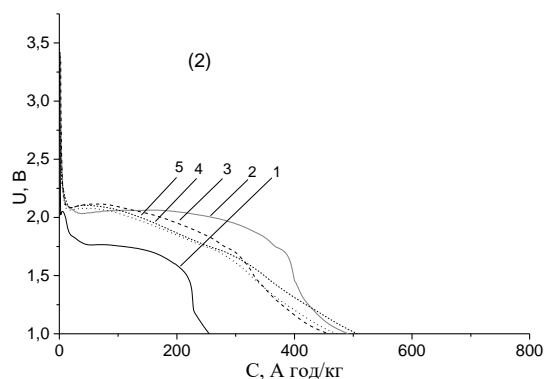
13. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ «КПІ», інженерно-фізичний факультет, кафедра металознавства та термічної обробки, (044) 204-83-70, zauychnyy@ukr.net.

14. Фото розробки



Макет ЛДС з катодом на основі суміші $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ після УВО



Розрядні криві ЛДС з катодом на основі суміші $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ після УВО

15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Effect of mechanical treatment on distribution of valence electrons and characteristics of lithium current sources in nanocomposite $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x=0.8$, $x=0.7$) cathode / Ya.V. Zaulychnyy, V.M. Gun'ko, Y.V. Yavorskyi, I.M. Gasyuk, N. Wanderka, O.I. Dudka // Applied Surface Science 494 (2019) 1013–1022.
2. The dependence between the structural-morphological features mixes $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and discharge capacities of lithium power sources / Yavorsky Yu.V., Zaulichny Ya.V., Gunko V.M., Karpets M.V., Mokliak V.V.// Journal Of Nano- And Electronic Physics – 2019. – Vol. 11 No 6, 060012 (6pp).
3. Influence of Mechanical Treatment on Structural and Morphological Characteristics and Distribution of Valence Electrons of Aluminum, Silicon, Iron and Titanium Oxides / Yu.V. Yavorsky, Ya.V. Zaulichny, V.M. Gunko, M.V. Karpets// Journal Of Nano- And Electronic Physics – 2018. – Vol. 10 No 6, 06005(8pp).
4. Changes in the structural and morphological parameters of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, as a basis for the electrode material of lithium power sources, due to shock-vibrating treatment / Yavorskyi Yu. V., Zaulychnyy Ya. V., Karpets M. V., Hrubciak A. B., Moklyak V. V., Dudka O. I., Kononenko Ya. A.// Physics and Chemistry of Solid State. – 2019. – Vol. 20 No 4. DOI: 10.15330/pcss.20.4.
5. Synthesis, Structure, Optic and Photocatalytic Properties of Anatase/Brookite Nanocomposites / Volodymyr Moklyak, Volodymyr Chelyadyn, Andrii Hrubciak, Bogdan Ostafiychuk, Volodymyr Kotsyubynsky, Maryna Mizilevska, Mariya Moklyak, Roman Lisovskyy and Yurii Yavorskyi // Journal Of Nano- And Electronic Physics – 2019. *Прийнята до друку в Vol. 11 No 7.*
6. Electronic structure of MxOy/SiO_2 ($\text{M}=\text{Mg}$, Cu) inorganic nanocomposites / V. Bogatyrev, O. Khyzhun, B. Ilkiv, S. Petrovska, V. Gun'ko & Y. Zaulychnyy // Inorganic and Nano-Metal Chemistry – 2019. - DOI: 10.1080/24701556.2019.1661436.
7. X-ray Spectral Investigation of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{C}$ Nanocomposites / B. Ilkiv, S. Petrovska, Ya. Zaulychnyy// Journal Of Nano- And Electronic Physics – 2018. – Vol. 11 No 4, 04001(4pp).
8. V. Khristenko., L.Omelko, O. Donii. Calculation of temperature dependences of thermal effects at cooling of metal alloys // International journal for science, technics and innovation for industry Machines, Technologies, Materials – 2018. - № 9. – P. 374 – 377.
9. O. Donii, V. Khristenko. L.Omelko, S Kotliar. Mathematical models of calculations of parameters of crystallization of binary alloys by means of computer thermal analysis // International scientific journal Mathematical modeling– 2018. - № 3. – P. 99 – 101.
10. В. В. Христенко, Л. Г. Омелько. Определение температурно-концентрационных зависимостей свободных энергий по равновесным составам фаз // Процессы литья. – 2017. - № 2. – с. 14 – 19.

16. Надати ключові слова до розробки : ударно-вібраційна обробка, електронна структура, рентгенофазовий аналіз, літєве джерело струму, катодний матеріал.