

## **Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування.**

### **Нанодисперсные оксиды металлов: синтез, структура, физико-химические и электрохимические свойства, применение.**

### **Nanosized metal oxides: synthesis, structure, physico-chemical and electrochemical properties, applications.**

**1. Номер державної реєстрації теми - 0109U002343**

**2. Науковий керівник -** д.х.н., проф. Андрійко О.О., Андрийко А.А., Andriiko A.A.

**3. Суть розробки, основні результати.**

**(укр.)**

Відомо, що речовини з розміром кристалів менше 100 нм, мають ряд цінних властивостей, які відсутні у речовин в компактному чи мікрокристалічному стані. Зокрема, нанокристалічні оксиди металів стають електрохімічно активними, що дозволяє їх використовувати в енергоперетворюючих пристроях.

Визначено умови перебігу реакцій окиснення металів (титану, стануму, танталу) і їх сполук різного складу і морфології в нітратному розплаві при синтезі нанодисперсних оксидів.

Доведено, що склад та властивості продукту можна регулювати шляхом зміни „основності” реакційного середовища.

Вперше з нітратного розплаву одержано зразки метанталату калію у вигляді порошків з розмірами частинок 80-90 нм, які мають властивості сегнетоелектрика. Такий матеріал може бути використаний в сучасній оптоелектроніці.

В залежності від умов синтезу вперше доведена можливість одержання  $TiO_2$  як у вигляді звичайних нанокристалів розмірами 30–50 нм, так і одномірних (1D) нановолокон діаметром 10–20 нм і довжиною 200–300 нм.

Одержано електрохімічно активні відносно реакції електрохімічної інтеркаляції літію наноматеріали на основі оксидів титану та стануму, які можуть бути використані як електродні матеріали в новому поколінні більш безпечних літій-іонних акумуляторів.

Показано, що створення нанодисперсних каталітичних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів (графіту, нанотрубок) за рахунок нанесення комплексних сполук 3d-металів дозволяє значно покращити електрохімічні властивості таких матеріалів в реакціях електрохімічного впровадження літію та виділення водню.

**(рос.)**

Известно, что вещества с размером кристаллов менее 100 нм, имеют ряд ценных свойств, которые отсутствуют у веществ в компактном или макрокристаллическом состоянии. В частности, нанокристаллические оксиды металлов становятся электрохимически активными, что позволяет их использовать в энергоаккумулирующих устройствах.

Определены условия протекания реакций окисления металлов (титана, олова, тантала) и их соединений в нитратном расплаве при синтезе нанодисперсных оксидов.

Установлено, что состав и свойства продукта можно регулировать путем изменения «основности» реакционной среды.

Впервые из нитратного расплава получены образцы метанталата калия в виде порошков с размерами частиц 80-90 нм, обладающие свойствами сегнетоэлектрика. Такой материал может быть использован в современной оптоэлектронике.

В зависимости от условий синтеза, впервые доказана возможность получения  $TiO_2$  как в виде обыкновенных нанокристаллов размерами 30-50 нм, так и одномерных (1D) нановолокон диаметром 10-20 нм и длиной 200-300 нм.

Получены электрохимически активные относительно реакции электрохимической интеркаляции лития наноматериалы на основе оксидов олова и титана, которые могут быть использованы как электродные материалы в новом поколении более безопасных литий-ионных аккумуляторов.

Показано, що створення нанорозмерних каталітичних центрів на поверхності вуглеродних матеріалів (графіта, нанотрубок) за рахунок нанесення комплексних сполучень 3d-металів дозволяє значительно удосконалити електрохімічні властивості таких матеріалів в реакціях електрохімічного внедрення літія і виділення водороду.

(англ.)

It is known that substances with crystal size less than 100 nm possess some valuable properties which are not known for the substances in bulk or macrocrystal state. In particular, nanosized metal oxides become electrochemically active, which permit to use them in energy storage systems.

The conditions for the reactions of oxidation of metals (titanium, tin, tantalum) and their compounds were determined for the synthesis of the nanosized oxides.

It was established that the composition and properties of the product can be regulated by means of the change in the "basicity" of the reaction media.

The samples of potassium metatantalate powder with crystal sizes about 80-90 nm were obtained from the nitrate melt for the first time. Such material can be used in the modern optoelectronics.

It was shown for the first time that, depending on the synthesis conditions, the TiO<sub>2</sub> oxide can be obtained either in form of common nanocrystals of 30-50 nm or in form of one-dimensional (1D) nanowires with 10-20 nm diameter and 200-300 nm long.

Electrochemically active (with regard to the reaction of the electrochemical lithium intercalation) nanomaterials were obtained based on the tin and titanium oxide. These materials can be used as the electrode materials in new generation of safer lithium-ion batteries.

It was shown that creation of nanosize centres on the surface of carbon materials (graphite, nanowires) by means of grafting the 2d-metal complex compounds permits to improve significantly the electrochemical properties of such materials in the reactions of electrochemical insertion of lithium and evolution of hydrogen.

#### **4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.**

- Черненко Л.В., Астрелін І.М., Андрійко О.О. Спосіб отримання нанодисперсного оксиду Sn(IV). Патент України на корисну модель №48382, 10.03.2010, Бюл.№5.
- Зулфігаров А.О., Андрійко О.О. Супрунчук В.І. Потаскалов В.А. Спосіб модифікації графіту для використання в хімічних джерелах струму №48383, 10.03.2010, Бюл.№5.

#### **5. Порівняння зі світовими аналогами.**

Результати відповідають світовому рівню, а метод отримання нанодисперсних оксидів металів шляхом окиснення металів в нітратному розплаві з регульованою кислотністю є новим і не має аналогів.

#### **6. Економічна привабливість для просування на ринок**

Застосування розробленого методу синтезу нанодисперсних оксидів дозволяє в одну стадію отримувати порошки оксидів при температурі 300-350°C, тобто, на 600-700°C нижче, ніж у звичайних керамічних методах. Це дозволяє знизити енерговитрати більш ніж на 50%.

Застосування нанодисперсних оксидів в літійових акумуляторах дозволить перш за все покращити безпечність у використанні таких акумуляторів, оскільки, на відміну від стандартних виробів, при випадковій розгерметизації вони не горять.

**7. Потенційні користувачі (галузі, міністерства, підприємства, організації).** Розроблені методи отримання і самі нанопорошки оксидів металів можуть застосовуватись на підприємствах та в організаціях галузей промисловості, пов'язаних з енергетикою та електронікою.

#### **8. Стан готовності розробки.**

Розроблені лабораторні способи та виготовлені зразки наноматеріалів для використання в хімічних джерелах струму та електроніці. Можлива розробка дослідно-промислових зразків таких матеріалів.

#### **9. Існуючі результати впровадження.**

Ряд положень роботи впроваджено у навчальному посібнику "Неорганічна хімія елементів", що готується до друку. Заплановано сумісне використання отриманих результатів

з інститутами НАН України (ІЗНХ, МВЕЕ). За матеріалами роботи захищена кандидатська дисертація за темою: „Синтез та фізико-хімічні властивості нанодисперсних оксидів титану, танталу”.

#### 10. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ „КПІ”, хіміко-технологічний факультет, кафедра загальної та неорганічної хімії, тел. (044) 454-98-83, e-mail: [andriiko@xtf.kpi.ua](mailto:andriiko@xtf.kpi.ua)

#### 11. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Шпак А.Є., Андрійко Ю.О., Власенко Н.Є., Андрійко О.О. "Твердофазний синтез стабільних сполук системи Li-Mn-O" // Наукові вісті НТУУ „КПІ”. - 2010. - №3. - С. 10-16.
2. Черненко Л.В., Коваленко І.В., Хайнаков С.В., Степаненко Н.М., Андрійко А.А. Получение нанодисперсных оксидов титана (IV) методом окисления металлического титана в расплавах нитратов /Вісник національного університету "Харківський політехнічний інститут". Тематичний випуск "Хімія і хімічна технологія". – Харків, НТУ "ХПІ". - 2010. – №11. - С.30-34
3. Потаскалов В.А., Зульфигаров А.О., Глоба Н.И., Андрійко А.А. Электрокатализаторы углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с аминоспиртами / Вісник національного університету "Харківський політехнічний інститут". Тематичний випуск "Хімія і хімічна технологія". – Харків, НТУ "ХПІ".. - 2010. - №13. - С. 82-90.
4. Yu. Andriyko, A. Andriiko, O. V. Babushkina, G. E. Nauer. Electrochemistry of TiF<sub>4</sub> in 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1081-1089.
5. Коваленко І.В., Лисін В.І., Андрійко О.О. Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами. Наукові вісті НТУУ „КПІ”- 2011. №3. С. 123-128.
6. Андрійко А.А., Глоба Н.И., Зульфигаров А.О., Притсяжный В.Д., Семенов Ю.И., Потаскалов В.А. Разряд-ионизация ионов водорода на углеродных нанотрубках. / Вопросы химии и химической технологии. №4, 2011. С.28-31.
7. ANDRIIKO A.A. SHPAK A. Ye., ANDRIYKO Yu. O., GARCÍA J. R., KHAINAKOV S. A., VLASENKO N. Ye. Formation of spinel structured compounds in the lithium permanganate thermal decomposition. *J. Solid State Electrochemistry*, 2011, in press
8. A. A. Andriiko, I. V. Kovalenko, S. A. Khainakov. FABRICATION OF TiO<sub>2</sub> NANOWIRES BY OXIDATION OF Ti METAL IN NITRATE MELTS WITH CONTROLLED BASICITY // Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application. OMEE-2009, Lviv, June22-26, 2009, p.43
9. Потаскалов В.А. Андрійко А.А. Зульфигаров А.О Модифицирование поверхности графитовых материалов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с аминоспиртами // Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні. Матеріали Всеукраїнської конференції за участю іноземних учених. ІХП ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, 20-22 травня, 2009. С.323-324.
10. Присяжный В.Д. Глоба Н.И. Семенов Ю.И. Андрійко О.О. Зульфигаров А.О. Вплив модифікації поверхні наноструктурованих вуглецевих матеріалів на ефективність електрохімічної сорбції-десорбції водню. НАН України. Цільова програма наукових досліджень „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”. Наукова звітна сесія. Київ, 26-27 листопада 2009. Тези доповідей. С.59.
11. Черненко Л.В., Коваленко І.В., Хайнаков С.В., Степаненко Н.М., Андрійко О.О. Отримання нанодисперсних порошків оксиду титану (IV) шляхом окислення металічного титану в нітратних розплавах. Міжнародна науково-технічна конференція "Сучасні проблеми нано- енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій". Харків. 27-26 травня 2010 р. Тези доповідей. С.252
12. В.А. Потаскалов, А.О. Зульфигаров, Н.И. Глоба, А.А. Андрійко. Электрокатализаторы на углеродных носителях на основе продуктов пиролиза комплексов 3d-металлов с

- аміноспиртами. Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Тези доповідей Міжн. науково-практичної конференції. Харків, НТУ „ХПІ”, 27-28 травня 2010 р. С.248-249
13. V.D.Prisiazhnyi, N.I.Globa, A.P.Potapenko, A.O.Zul'figarov, V.A.Potakalov, A.A.Andriiko. Carbon nanotubes as hydrogen storage materials: electrocatalytic effect of bimetal complexes with aminoalcohols. International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko "MODERN PROBLEMS OF SURFACE CHEMISTRY AND PHYSICS" Kyiv. 18-21 October 2010. pp.417-418.
  14. V.I. Lisin, I.V. Kovalenko, V.G. Khomenko, O.I. Milovanova. The effect of disperse filling by nano-sized TiO<sub>2</sub> of salt systems. International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko "MODERN PROBLEMS OF SURFACE CHEMISTRY AND PHYSICS" Kyiv. 18.05.2010.
  15. Качоровська О.П., Трачевський В.В., Гребенюк А.Г. Просторова будова та енергії утворення ізомерних форм комплексів Со(III) з аміно етанолом та його похідними. Друга науково-практ. конференція. "Комп'ютерне моделювання в хімії та сталий розвиток". Київ. 12.05.2010 р.
  16. Качоровская О.П., Трачевский В.В., Гребенюк А.Г. Строение димерных форм трис-(аминоэтилато) кобальта (III). Міжнародна науково-практ. конференція "Координат. Сполуки: синтез та властивості". Ніжин. 13.05.2010 р.
  17. I.S. Golovina, I.N. Geifman, S.P. Kolesnik, A.A. Andriiko, L.V. Chernenko. Dielectric properties and electron paramagnetic resonance of nanocrystalline potassium tantalite. RCBJSF-10, Yuokogama, Japan, June 20-24, 2010. p.132.
  18. Зульфiгаров А.О. Вплив складу на електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів природного походження в негативних електродах літiєвих джерел струму. IX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Дніпропетровськ. 30.05-2.06.2011 р. С. 87.
  19. Черненко Л.В. Отримання нанодисперсних систем типу К-Та-О та К-Nb-О та твердих розчинів на їх основі. IX Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Дніпропетровськ. 30.05-2.06.2011 р. С.97.
  20. I.S. Golovina, V. Bryksa, V. Strelchuk, I.N. Geifman, A.A. Andriiko FERROELECTRICITY and MAGNETISM in NANOCRYSTALLINE KTaO<sub>3</sub> Novel Electronic Devices Based on Coupled Phase Transitions Workshop, USA, Arlington, VA 22203, poster #45
  21. I.S Golovina, S.P Kolesnik, A.N Morozovska, I.N Geifman, A.A Andriiko. Ferroelectricity and magnetism in nanocrystalline KTa(Fe)O<sub>3</sub>. 2011 Workshop on the Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 30 January – 2 February, 2011. Book of abstracts, pp.60-61