

«Процеси масопереносу та переносу заряду в модифікованих електродних матеріалах з наперед заданою структурою»

Основні наукові результати

В рамках моделі БЕС пояснено механізм утворення неупорядкованих продуктів електрохімічного синтезу в термінах утворення і можливої стабілізації умов такого утворення плівки продукту-інтермедіату неупорядкованої структури. Центральне місце в сучасному матеріалознавстві займає відповідність структура-властивість, в тому числі розглядається взаємозв'язок дефектна структура – електрохімічна активність електродного матеріалу в ХДС. Поставлене завдання вплинути на умови формування інтермедіату і зміни дефектної структури відомого електродного матеріалу було вирішено за допомогою методів електрохімічного допування з фторвмісних електролітів та механо-хімічної активації (модифікування).

Серед найбільш важливих практичних застосувань оксидних матеріалів чільне місце займає використання електрохімічних властивостей цих сполук, а саме в якості електродних матеріалів хімічних джерел струму (ХДС), електроконденсаторів, електрокаталізаторів, тощо. Завдяки можливості забезпечити тривалий розряд при дуже жорстких умовах, а також при уповільненому розряді, якій відповідає практично рівноважним умовам для певного окисно-відновного процесу, сьогодні знайшли практичне застосування різноманітні оксидні системи.

Електросинтез створює унікальні умови реалізації низькотемпературних технологічних режимів кристалізації оксидів. В сильних електричних полях на межі фаз електрод/електроліт можливо утворення нерівноважних фаз з новими властивостями. Більш того, умови синтезу таких фаз можуть порівняно просто і коректно контролюватися електрохімічними методами, в тому числі і на початкових стадіях кристалізації, що вказує на великі нанотехнологічні перспективи цих методів.

Методом електрохімічного допування із бінарних та тринарних за іонами металів електролітів синтезовані зразки діоксиду мангану змінного складу з домішками літію, а також міді та кобальту. Показана можливість анодної сокрystalізації у відповідних системах і включення до оксидного продукту електросинтезу іонів допантів.

Методом хімічного, рентгенографічного ІЧ-спектроскопічного аналізу доведено, що іони-допанти практично не утворюють окремих оксидних та інших фаз, а входять до матриці структури-хазіяна або у тунельний простір з відповідною зарядної компенсацією найближчого оточення іонів мангану, зміни концентрації катіонних вакансій тощо; або в октаедричному оточенні кисню, ймовірно по місцях катіонних вакансій. Другий варіант переважає для використаних в роботі іонів перехідних металів кобальту та міді, однак при дуже малих концентраціях допанту для них реалізується і перший варіант входження до матриці структури основного продукту електросинтезу. За умов постійності фазового складу анодного продукту було показано, що збільшення вмісту допанту в електроліті знижує ступінь кристалічності вихідної сполуки. Межею цього процесу було утворення напів- або повністю аморфних продуктів, що характеризуються значною оводненістю. Така поведінка підтверджується методами хімічного, термогравіметричного, рентгенографічного і електронографічного аналізів. Так, проведений аналіз методом термогравіметрії виявив вміст фізично-сорбованої води до 20%.

За даними ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу вони містять ОН-групи як на поверхні, так і в об'ємі зразка і вміст об'ємних ОН-груп доходить до 10%. Було доведено, що ближній порядок в таких зразках, його приналежність до певного фазового складу можуть бути виявлені методом Фур'є спектроскопії, а саме шляхом співставлення спектрів зразків відомого фазового складу зі спектрами аморфних зразків в області „відбитків пальців” 400 –1000 см⁻¹. Таким чином було виявлено, що найбільш неупорядковані зразки є аморфною видозміною саме діоксиду мангану, близькими до g-модифікації. Методами хімічного та фізико-хімічного аналізу проаналізовано природу дефектів, що визначають каталітичну та електрохімічну активності модифікованих і допованих зразків.

Було показано, що визначальним фактором, що впливає на електрохімічну активність діоксиду мангану у водних електролітах є входження літію у порожнечні тунелі структури, тоді як у

неводних електролітах найважливішою є здатність літію до стабілізації структурного порядку рамделіту після термообробки, що визначає оберненість подальших циклів глибокого заряду/розряду, як було показано дослідями на макетах реальних ХДС літієвої системи. Підтверджено можливість спрямованої зміни електрохімічної активності сполуки зазначеними методами. Показано електроннографічно утворення нової фази в системі Li—Mn—O, що може бути перспективною при застосуванні у вторинних літієвих ХДС. Найбільш невпорядкований з точки зору дефектності і складу зразок виявив каталітичну активність в модельній реакції розкладу пероксиду водню на рівні кращик недопованих зразків діоксиду мангану, що були отримані з фторвмісних електролітів. Методом РФЕС показано вплив допування фторид-іоном, а також іонами металів у аніонній і катіонній підґратці. Найбільш чутливими щодо допування в аніонну підґратку виявлено поглинання 2р кисню.

Цим методом проаналізовано також дефектні стани приповерхневого шару деяких досліджуваних зразків і показано концентрацію в приповерхневому шарі товщиною декілька атомів низьковалентних іонів мангану. Показана наноструктурованість всіх досліджуваних оксидів, що утворені кристалітами, як правило, у формі наностриженів діаметром від 2-5 до 100 нм залежно від умов анодного осадження і наявності домішок в електроліті. Обґрунтовано з теоретичної точки зору та показано експериментально, що метод механо-хімічного активування, а також метод електрохімічного допування можуть істотно покращувати електрохімічну активність оксидних матеріалів, в тому числі в апротонних електролітах літієвих систем ХДС. Запропоновано застосувати перший метод для покращення активності ХДМ, що за рівнем своєї електрохімічної активності суттєво гірший ніж електролітичний діоксид мангану (ЕДМ).

Знайдено, що такі зразки практично не змінюють структурний порядок після операції модифікування, однак присутність літію дозволяє стабілізувати структурний порядок рамделіта при заряді/розряді у вторинних ХДС. Показано, що модифіковані зразки ХДМ здатні до оберненого заряду/розряду протягом не менше 40 циклів у хімічних джерелах струму літієвої системи. ХДМ виробництва ПО „АЗОТ” Дніпродзержинськ наближається за ємністю до теоретичних значень – 220 ... 230 мА·год·г⁻¹ (для первинних літієвих ХДС) і досягає 100 мА·год·г⁻¹ у літієвих акумуляторах (вторинних ХДС) при глибокому розряді. Зразки, отримані методом електрохімічного допування, показали дещо нижчу ємність (наприклад, 90 мА·год·г⁻¹) на макетах літієвих акумуляторів. Однак ми вважаємо, що певні перспективи тут зберігаються, бо оптимізація технологічних параметрів складання макету ХДС для допованих зразків не проводилась, а були взяті за основу умови, розроблені для МХДМ.

Практична цінність

Розробки у галузі електродних матеріалів літій-іонних акумуляторів є пріоритетними для України в тому, що такі новітні системи мають найкращі питомі характеристики і забезпечують можливість мініатюризації портативного електронного обладнання, а також зменшують негативний вплив діоксиду вуглецю на навколишнє середовище (як результат вражаючого росту споживання палив у світі) їх заміною на інші джерела енергії. Розробка нових електродних матеріалів для сучасних вторинних хімічних джерел струму дозволяє створити системи, що не мають рівних за питомими електричними характеристиками, безпечністю, та здатністю до заряду-розряду, а також за деякими економічними показниками. Подібні розробки ще не знайшли практичне застосування на Україні.

Запропоновано методи механо-хімічного активування(модифікування) та електрохімічного допування для отримання нових електродних матеріалів вторинних хімічних джерел струму на основі оксидних систем мангану. Обґрунтовано з теоретичної точки зору та показано експериментально, що метод механо-хімічного активування, а також метод електрохімічного допування можуть істотно покращувати електрохімічну активність оксидних матеріалів, в тому числі в апротонних електролітах літієвих систем ХДС. Запропоновано застосувати перший метод для покращення активності ХДМ, що за рівнем своєї електрохімічної активності суттєво гірший ніж електролітичний діоксид мангану (ЕДМ). Знайдено, що зразки ХДМ практично не змінюють структурний порядок після операції модифікування і здатні до інтеркаляції літієм у вторинних ХДС протягом не менше ніж 40-50 циклів заряду/розряду.

Найбільш простий у застосуванні і економічно-вигідний є метод механо-хімічного активування (модифікування) за умови його застосування для покращення електрохімічної активності виробленого промисловістю України так званого хімічного діоксиду мангану (ХДМ). Останній за рівнем своєї активності суттєво гірший ніж електролітичний діоксид мангану (ЕДМ), однак, як правило, більш дешевий. Промисловість України випускає хімічний діоксид мангану в достатній кількості, наприклад, Придніпровським хімічним заводом (м. Дніпродзержинськ), ПО „АЗОТ” (м. Дніпродзержинськ). Після застосування запропонованої авторами технології механо-хімічного активування модифікований ХДМ виробництва ПО „АЗОТ” Дніпродзержинськ ХДМ наближається за ємністю до теоретичних значень – 220 ... 230 мА·год·г⁻¹ (для первинних літєвих ХДС) і до 100 мА·год·г⁻¹ у літєвих акумуляторах (вторинних ХДС) при глибокому розряді. Подібну технологію можна застосувати і до будь-яких інших зразків діоксиду мангану. Розроблено технологічну інструкцію створення катодної маси вторинного ХДС літєвої системи з апротонним електролітом.

Обґрунтовано та показано експериментально, що метод механо-хімічного активування може істотно покращувати електрохімічну активність оксидних матеріалів, а саме в апротонних електролітах літєвих систем ХДС. Метод дозволяє покращити властивості не тільки ХДМ, причому на рівні кращих зразків електролітичного діоксиду мангану, а й з успіхом може застосовуватися для збільшення активності ЕДМ. Реалізація такої технології вже на існуючих виробництвах не є високо затратною, а може зводитись до додаткової технологічної операції на виробництві, що вже існує (Придніпровський хімічний завод, ПО „АЗОТ”, завод “Еталон”, м. Київ тощо). Запровадження запропонованої технології модифікування катодної маси літєвих хімічних джерел струму (див. технологічну інструкцію) дозволить використовувати вітчизняну сировину, і є необхідною складовою технологічного процесу виробництва вискоєфективних літєвих ХДС, впровадження якого дозволить створити нові робочі місця. Така технологія вже пройшла випробування на заводі „Генератор”, м. Київ.

Синтезовані оксидні матеріали мають регульовану в певних межах структуру і хімічний склад, тобто є сполуками змінного складу. Використані в роботі технології мають переваги завдяки здатності до таких змін властивостей зразків, яких не можна досягти іншими методами. Показано, що присутність іонів-допантив літію в електроліті анодного синтезу концентрації 0,15М LiOH покращує максимально електрохімічну активність продукту в якості електроду ХДС (подано деклараційний патент). Отримані оксиди з невпорядкованою структурою є перспективними каталізаторами процесів окиснення, що було підтверджено дослідями на модельних реакціях розкладу пероксиду водню.

Отримані матеріали представляють інтерес у зв'язку із розвитком нанотехнологій. В результаті проведених досліджень показано не тільки наноструктурованість отриманих зразків а й можливість спрямованої зміни розміру кристалітів, їх форми та довершеності. Було знайдено, що в присутності домішок літію і кобальту кристаліти дрібнішають з переходом в аморфний стан.

Перелік основних наукових публікацій, доповідей на конференціях, семінарах

1. 1. Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І. Електрохімічне допування як метод направлено синтезу електродних матеріалів для хімічних джерел струму // Вісник ХНУ. — 2005. — №648, сер. Хімія.— вип. 12(35). — С. 58-61.

2. Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І. Вплив допування іонами міді та літію на фізико-хімічні властивості діоксиду мангану // Порошковая металлургия. - 2006.— №3/4. — С.62-66.

3. N.Ivanova, E.Boldyrev, O.Stadnik, N.Vlasenko. Investigation of thin-film electrode materials as cathodic actives for power sources // New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, edited by I.V. Barsukov et al. Netherlands: Springer. — 2006. — P. 487-493.

4. Сокольський Г.В., Іванов С.В., Іванова Н.Д., Болдирев Є.І., Кобилянська О.В. Спрямування дефектного порядку в продуктах анодного окислення з багатокомпонентних за іонами металів електролітів для екологічного каталізу // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції. „АВІА -2007”, м. Київ 25-27 квітня — 2007. — т.3. — С. 41.77—41.80.

5. Nanostructured electrode materials obtained from fluoride containing electrolytes of manga-

nese with additives of copper (II) or lithium ions. // 5th Spring Annual Meeting of the ISE (May1-3, 2007). — Dublin, Ireland. — P. 153.

6. I.S. Makeeva, N.D. Ivanova, G.V. Sokolsky. Investigation of cathodic materials based on different types of MnO₂/Carbon // New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems / eds. I.V.Barsukov et al. — Netherlands: Spinger, 2006. — P. 481-486.

7. Сокольский Г.В., Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Влияние комплексообразования и природы катиона на осаждение анодных наноструктурированных оксидов марганца из фторидных электролитов // Тез. док. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (22-27 сентября 2007, Москва): В 5 т. — М.: Граница, 2007. — Т. 2. — С. 529.

8. G. Sokolsky, N. Ivanova, S. Ivanov, Ye. Boldyrev. Preparation of nanostructured and disordered oxides of manganese by electrochemical method and dopation technique // NANOSMAT 2007 (9-11 July 2007, Alvor, Algarve, Portugal), Abstracts book. — P.168.

9. Сокольский Г.В., Иванова Н.Д., Томила Т.В., Болдырев Е.И., Иванов С.В., Рубцова Н.Д. Фазовый анализ электрохимически синтезированных наноструктурированных оксидов марганца методом ИК-спектроскопии Фурье. // Тез. док. HighMatTech 2007 (15-19 жовтня 2007, Київ): — К., 2007. — С. 308.

10. G. Sokolsky, N. Ivanova, S. Ivanov, T. Tomila, Ye. Boldyrev. Phase composition and crystallinity degree of nanostructured products of anode oxidation of manganese(II) ions doped by ions of lithium and cobalt(II) // Sci.of Sintering (прийнято до публікації).

11. Деклараційний патент на „Склад електроліту синтезу активного діоксиду мангану для катодного матеріалу хімічних джерел струму”.