

Залежність ємності SiO_2/Al_2O_3 -катодів літєвих джерел струму від енергетичного перерозподілу електронів, спричиненого умовами синтезу нанокompозитів.

Зависимость емкости SiO_2/Al_2O_3 -катодов литиевых источников тока от энергетического перераспределения электронов, вызванного условиями синтеза нанокompозитов.

Capacity SiO_2/Al_2O_3 -cathode of lithium power sources depending on the energy redistribution of the electrons caused by the conditions of synthesis of nanocomposites.

1. Номер державної реєстрації теми - 0114U000540,

2. Науковий керівник - д.ф.-м.н., проф. Зауличний Я.В., Зауличный Я.В., Zaulychnyy Yaroslav V.

3. Суть розробки, основні результати.

(укр.)

Зарядова ємність катодів літєвих джерел струму (ЛДС) залежить від ступеня впровадження іонів в структурні канали, дефекти та інші особливості розвиненої поверхні нанорозмірних матеріалів. Оскільки взаємодія іонів літію з поверхневими іонами наночастинок безпосередньо залежить від енергетичного розподілу валентних електронів, особливо, в негативно-заряджених іонах, то важливим є виявлення впливу на ці характеристики методів синтезу нанорозмірних композитів. За результатами досліджень електронної структури компонент нанокompозитів і їх сумішей виявлено істотну залежність зарядового стану іонів від складу та відмінності їх хімічних потенціалів. При цьому була встановлена нестабільність зарядової ємності при циклюванні літєвих джерел струму з катодами виготовленими на основі сумішей отриманих звичайним змішуванням. Аналіз дослідженої електронної структури цих сумішей виявив відсутність змін в енергетичному розподілі валентних електронів по відношенню до вихідних компонент і наявність в незв'язуючих смугах аніонів електронів, які легко захоплює іон літію та в атомарному стані утворює оксидні плівки.

Відмінність хімічних потенціалів компонентів сприяє виникненню міжатомної взаємодії між поверхневими атомами сусідніх наночастинок при певних умовах їх обробки, які б дозволяли суттєвий контакт між наночастинками і перекриття хвильових функції валентних електронів на їх поверхні. Трансмісійні електронно-мікроскопічні дослідження, з високою роздільною здатністю, сумішей після ударно-вібраційної обробки виявили об'єднання наночастинок, міжфазні границі яких близькі до міжатомних відстаней. Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів кисню, кремнію і алюмінію ударно-оброблених композитів встановили виникнення Op_{π} -зв'язків на міжфазних границях та збільшення заряду іонів кисню внаслідок переносу електронів від катіонів в додатково розщеплені Op -стани.

Збільшення заряду кисню привело до зростання зарядової ємності катодів ЛДС на основі отриманих композитів. Збільшення заряду за рахунок заселення лише зв'язуючих станів привело до відсутності рекомбінації іонів літію при взаємодії з аніонами кисню, внаслідок чого зарядова ємність ЛДС зростала на 200 А·год/кг при кожному з наступних циклів, оскільки Li^+ не утворює оксидних плівок на поверхнях наночастинок на відміну від рекомбінованого атомарного літію. Це підтвердила відсутність редокс піків на циклічних вольтамперограмах.

Дослідження нанокompозитів отриманих пірогенним методом виявило відсутність закономірностей зростання заряду кисню від співвідношення компонент, внаслідок відсутності контролю в процесів синтезу.

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.

(рос.)

Зарядовая емкость катодов литиевых источников тока (ЛИТ) зависит от степени внедрения ионов в структурные каналы, дефекты и другие особенности развитой поверхности наноразмерных материалов. Поскольку взаимодействие ионов лития с поверхностными ионами наночастиц непосредственно зависит от энергетического распределения валентных электронов, особенно, в отрицательно-заряженных ионах, то важно выявить влияние на эти характеристики методов синтеза наноразмерных композитов. За результатами исследования электронной структуры компонент нанокompозитов и их смесей обнаружено существенное зависимость зарядового состояния ионов от состава и различий их химических потенциалов. При этом было установлено нестабильность зарядовой емкости при циклировании ЛИТ с катодами изготовленными на основе смесей, полученных обычным перемешиванием. Анализ исследованной электронной структуры этих смесей обнаружил отсутствие изменений в энергетическом распределении валентных электронов в отношении к исходным компонентам и наличие в несвязующих полосах анионов электронов которые легко захватывает ион лития и в атомарном состоянии образует оксидные пленки.

Отличие химических потенциалов компонент способствует возникновению межатомного взаимодействия между поверхностными атомами соседних наночастиц при определенных условиях их обработки, которые допускают существенный контакт между наночастицами и перекрытие волновых функций валентных электронов на их поверхности. Трансмиссионные электронно-микроскопические исследования высокого разрешения смесей после ударно-вибрационной обработки обнаружили объединение наночастиц, межфазные границы которых близкие к межатомным расстояниям. Исследования энергетического распределения валентных электронов кислорода, кремния и алюминия ударно-обработанных композитов установили образование $O\ p\pi$ -связей на межфазных границах и увеличение заряда ионов кислорода вследствие переноса электронов от катионов в дополнительно расщепленные $O\ p$ -состояния.

Увеличение заряда кислорода привело к возрастанию зарядовой емкости катодов ЛИТ на основе полученных композитов. Увеличение заряда за счет заселения только связующих состояний привело к отсутствию рекомбинации ионов лития при взаимодействии с анионами кислорода, в следствии чего зарядовая емкость ЛИТ росла на 200 А·час/кг при каждом последующем цикле, так как Li^+ не образует оксидных пленок на поверхностях наночастиц в отличии от рекомбинированного атомарного лития. Это подтверждается отсутствием редокс пиков на циклических вольтамперограммах.

Исследование нанокompозитов полученных пирогенным методом обнаружило отсутствие закономерностей увеличения заряда кислорода от соотношения компонент, вследствие отсутствия контроля в процессе синтеза.

Обнаруженный механизм интер-, деинтеркаляционных процессов и их зависимость от электронной структуры позволяет целенаправленно выбирать наноразмерные материалы и методы получения композитов для изготовления катодов ЛИТ со стабильными и высокими электрохимическими свойствами.

(англ.)

The charge capacity of cathodes of lithium power sources (LIPS) depends on the degree of implementation of the ions in the structural channels, defects and other features of the developed surface of nanosized materials. Interaction ions of lithium with the ions which are on the surface nanoparticles directly dependent on the energy distribution of the valence electrons, particularly a negatively-charged ions. It is important to identify change of these characteristics as a result of methods of synthesis of nano-sized composites. The results of the research of the electronic structure of component of nanocomposites and their mixtures revealed a significant dependence of the charge state of the ions on the composition and differences in their chemical potentials. Thus, the beat set, instability of the charge capacity during cycling LIPS with cathodes based on mixtures obtained from the conventional stirring. The analysis of study the electronic structure of these compounds have not found changes in the energy distribution of the valence electrons in relation to the original components, it not detected the presence of electrons

in the disconnected states anions which easily captures lithium ions. Ions are therefore not converted into atoms and do not form the oxide film.

The difference between the chemical potentials of components contributes interatomic interaction between surface atoms of the neighboring nanoparticles under certain conditions, their treatment, which would allow a significant contact between nanoparticles and the overlap of wave functions of the valence electrons on their surface. Studies of transmission electron microscopic images with high resolution of mixtures after the shock vibration treatment revealed association of nanoparticles. Investigation of the energy distribution of the valence electrons of oxygen, silicon and aluminum shock-treated composite established emergence of *Op*-bonds on the interface and increasing charge of oxygen ions due to transfer electrons from the cations to further split *Or*-states.

Increased charge of oxygen led to increased charging capacity cathode LIPS on the basis of the composites. Increasing the charge due to the settlement only binding states led to the absence of recombination of lithium ions in interaction with oxygen anions. As a result, the charge capacity of the LDS increased by 200 A*h /kg each of the following cycles, because Li^+ does not form oxide films on the surfaces of nanoparticles, unlike recombined atomic lithium.

Research nanocomposites obtained by synthesis pyrogenic method showed absence of patterns growth of charge oxygen depending on composition of composites, due to lack of control of the parameters synthesis.

Discovered mechanism of intercalation processes and their dependence on the electronic structure allows purposefully choose nanoscale materials and methods of producing composite for manufacturing cathodes LIPS with stable and high electrochemical properties.

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

Готується патент на корисну модель катодного матеріалу та механізм інтеркаляційних процесів у ньому. Автори: Зауличний Я.В., Гасюк І.М., Ільків В.Я.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Дослідження електронної структури і електрохімічних властивостей проведені на світовому рівні, а результати утворення хімічного зв'язку між наночастинками і зростання зарядів іонів внаслідок ударно-вібраційної обробки та зростання зарядової ємності під час циклювання не мають аналогів у світовій практиці таких досліджень.

6. Економічна привабливість для просування на ринок.

Застосування отриманих результатів для розробки літійових джерел струму дозволяє отримати високоефективні екологічно чисті та дешеві акумулятори електричної енергії.

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

Виявлені механізми інтер-, деінтеркаляційних процесів в літійових джерелах струму можуть бути використані для отримання катодних матеріалів на підприємствах та компаніях, які розробляють і виробляють електро-акумуляуючі пристрої.

8. Стан готовності розробки.

Виготовлені макети електрохімічних комірок можуть бути основою для розробки технологічних процесів отримання катодів для подальшого відпрацювання і доводки до серійного виробництва.

9. Існуючі результати впровадження.

Отримані результати вперше і поки що не проваджувалися.

10. Форма участі інвестора.

Участь інвестора можлива для створення стартап проекту для розробки дослідного зразка ЛДС. (форма участі в реалізації результатів проекту інвестора: частка в проекті 50 %, частка від прибутку 50 %)

11. Обсяг інвестицій.

Не розраховувалися.

12. Мета інвестицій.

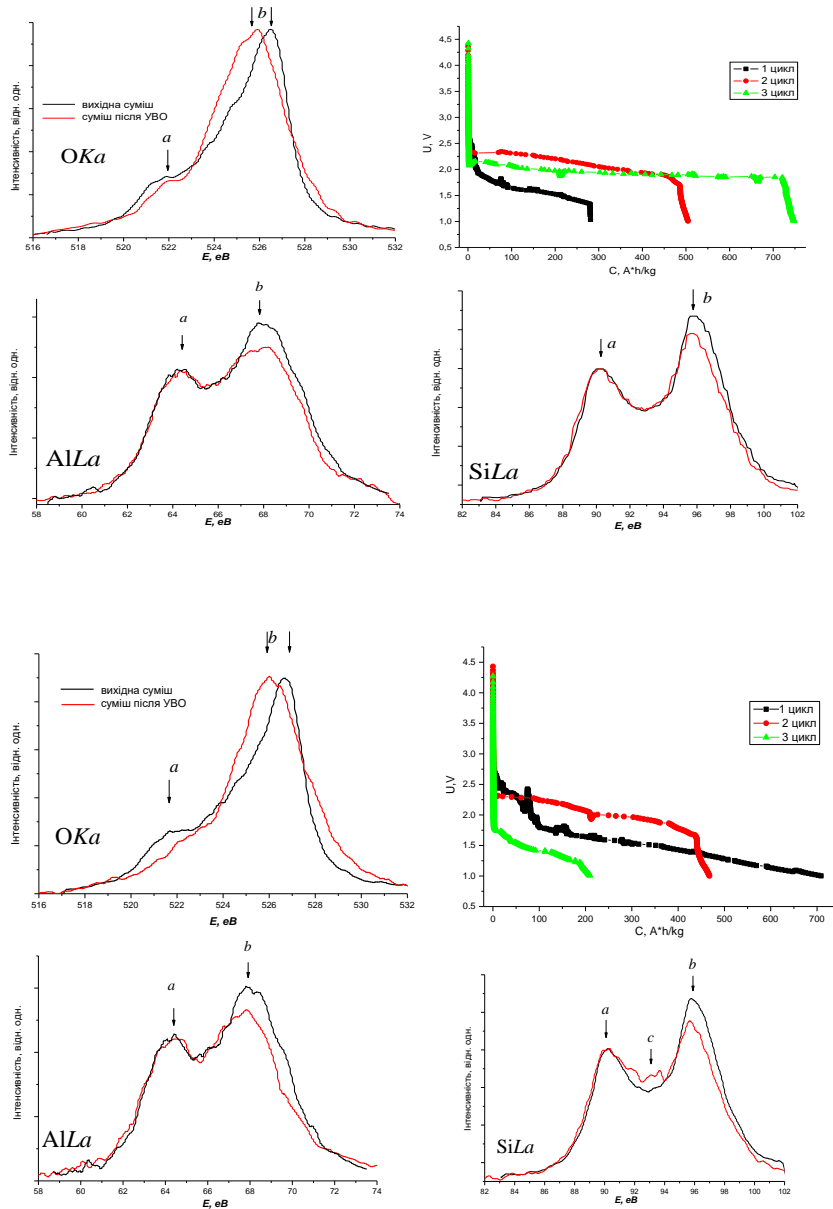
Створення стартап підприємства.

13. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ "КПІ", інженерно-фізичний факультет, кафедра металознавства та термічної обробки, (044) 204-83-70, zaulychnyy@ukr.net, born1987@ukr.net.

14. Фото розробки

Перенос електронів від металів в зв'язуючі стани кисню та зростання зарядової ємності ЛДС при циклюванні.



Перенос електронів від металів в зв'язуючі і незв'язуючі стани кисню та зниження зарядової ємності ЛДС при циклюванні.

15. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Gun'ko V.M. Characterization of nanoalumina alone and in high-temperature (fumed) and low-temperature (mechanical) mixtures with nanosilica / V.M. Gun'ko, Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska // Chem. Phys. Technol. Surf. - 2014. – V. 5. – P. 136.
2. Gun'ko V.M. Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems / V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy, V.I.Zarko,

- Е.М.Рухлов, М.В. Карпетц // Journal of Non-Crystalline Solids - 2014. - V. 403. - P. – 30-37.
3. Зауличний Я. В. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів при формуванні нанорозмірних сумішей $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ пірогенним синтезом / Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, Ю.В. Яворський, В.М. Гунько, В.І. Зарко, М.В. Карпетц // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 425-431.
 4. Ільків В.Я. Енергетичний перерозподіл валентних електронів сумішей $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ з різним вмістом компонент внаслідок механоактивації / В.Я. Ільків, Я.В. Зауличний, В.М. Гунько, В.І. Зарко, Ю.В. Яворський, М.В. Карпетц, О.І. Дудка // Фізична інженерія поверхні. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 390-398.
 5. Зауличний Я.В. Вплив механоактивації сумішей нанопорошків $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на їх морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів / Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, Ю.В. Яворський, О.І. Дудка, В.І. Зарко, М.В. Карпетц // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 501-506.
 6. Зауличний Я.В. Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до та після механо-активаційного синтезу / Я.В. Зауличний, Ю.В. Яворський, В.Я. Ільків, О.І. Дудка, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.М. Гасюк, А.М. Бойчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 679-684.
 7. Zaulychnyy Ya. V. Effect of Mechanical Activation of Highly Disperse $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mixtures on Distribution of Valence Electrons / Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, Yu. V. Yavorskyi, V. I. Zarko, S. S. Piotrowska, V. M. Mishchenko // Metallofiz. Noveishie Tekhnol.. – 2015. – V. 37, № 8. – P. 1063-1075.
 8. Зауличний Я. В. Механоактивація сумішей $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та її вплив на розподіл валентних електронів / Я.В. Зауличний, Ю.В. Яворський, В.М. Гунько, В.І. Зарко, В.Я. Ільків, М.В. Карпетц, В.О. Коцюбинський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 55-61.
 9. Zaulychnyy Ya. V. Effect of mass ratio of initial precursors and mechanical activation on distribution of valence electrons in $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ mixtures / Ya.V. Zaulychnyy, Y.V. Yavorskyi, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, S.S. Piotrowska, I.M. Gasuk, V.V. Ugorchuk, M.M. Vidlvanuy, M.V. Harlan // Наноструктурное материаловедение. – 2015. – №1. – С. 4-12.
 10. Яворський Ю. В. Вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів сумішей $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ / Ю. В. Яворський, Я. В. Зауличний, В. Я. Ільків, О. І. Дудка, А. П. Чмерук, В. І. Зарко, М. В. Карпетц // Фізична інженерія поверхні. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 371-382.
 11. Зауличний Я. В. Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ до та після механо-активаційного синтезу / Я. В. Зауличний, Ю. В. Яворський, В.Я. Ільків, О. І. Дудка, В. М. Гунько, В. І. Зарко, І. М. Гасюк, А. М. Бойчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 679-684.
 12. Яворський Ю.В. Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові ємності літєвих джерел струму з катодами на їх основі: Дис. канд. фіз. - мат. наук. – Київ, 2016. – 161 с.
 13. Ільків В.Я. Вплив умов синтезу на електронну структуру нанокompatитів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ і зарядову ємність літєвих джерел струму з катодами на їх основі: Дис. канд. фіз. - мат. наук. – Київ, 2016. – 155 с.
 14. Зауличний Я.В. Підготовлений підручник «Фізика конденсованого стану для матеріалознавців» в електронному варіанті.

16. Надати ключові : наноксиди, пірогенні композити, ударно-вібраційна обробка, емісійна смуга, електронна структура, рентгенівська емісійна спектроскопія, валентна смуга, рентгенофазовий аналіз, літій-іонне джерело струму, катодний матеріал.