

«Функціональні наноструктурні матеріали на основі систем перехідний метал-кисень в електрокаталітичних та твердофазних електрохімічних процесах»

Основні наукові результати

Синтезовано електрохімічно із фторвмісних електролітів (в тому числі методом електрохімічного допування) оксидні наноструктуровані сполуки перехідних металів на основі мангану, кобальту, хрому, молібдену. Спільною рисою одержаних сполук є змінний склад і невпорядкованість структури. Показано здатність допованих електрохімічно оксидних матеріалів Cr і Mn до зворотного редокс процесу у макетах Li акумуляторів, а також перспективність анодів ПСПЕ і сорбенту при розливах нафти на морі на основі оксиду Mn(IV).

Наукова новизна. Електрохімічний метод синтезу оксидних сполук із фторвмісних електролітів застосовано для отримання нових матеріалів на основі оксидних сполук перехідних металів: мангану, хрому, молібдену, кобальту. Вперше досліджено їх склад, наноструктурованість та ін. фізико-хімічні властивості, а також запропоновано використати оксид мангану (IV) у якості анодного матеріалу ПСПЕ, і сорбенту для знешкодження аварійних розливів нафти на морі. Показано, що новий оксидний матеріал на основі хрому, допований електрохімічно літієм, є перспективним катодом у літієвих (літій-іонних) акумуляторах (ЛА). Шість одержаних вперше матеріалів захищено патентами України. Знайдено, що введення літію в структуру матеріалу різними методами, в тому числі електрохімічного допування, є важливим фактором для його подальшого застосування у ЛА.

Значимість. Метод електросинтезу оксидних сполук перехідних металів із фторвмісних електролітів, особливо у присутності допант-іонів, дозволяє одержувати оксидні матеріали з унікальними структурними і фазовими параметрами, дефектними станами і широким спектром застосувань: від сорбентів і каталізаторів, до електродних матеріалів паливних елементів і хімічних джерел струму. На його основі створено 6 нових матеріалів для ХДС, електрокаталізу, сорбентів, а також 8 технологій, в тому числі зі створення нових виробів (катода літієвих акумуляторів високої потужності, складання макету ЛА).

Практична цінність

Впровадження технологій нових вітчизняних електродних матеріалів для сучасних хімічних джерел струму (ХДС) системи MnO_2-Li , а також інших літієвих, літій-іонних систем є актуальними не тільки в галузі електроніки, а й народного господарства України в цілому. Відомо, що ці технології дозволили вийти на якісно нові параметри мініатюризації і функціональності електронного обладнання з автономними джерелами живлення за останнє десятиріччя у світі. Названі системи ХДС практично не мають рівних за питомими електричними характеристиками, кількості циклів заряду-розряду, а також за деякими економічними показниками. Подібні розробки ще не знайшли практичне застосування на Україні.

Вітчизняна галузь виробництва ХДС в Україні зараз не забезпечує увесь необхідний асортимент ХДС (особливо для живлення малогабаритної електронної апаратури і спец. техніки). В Україні можна констатувати явний інвестиційний перекид в сторону свинцевих стартерних акумуляторів («Іста», «ВЕСТА» тощо), акумуляторів лужних систем (ЗАО «УКР БАТ»). Завдяки значним інвестиціям в останні роки і новим технологіям названі виробництва забезпечують не тільки внутрішній, а й зовнішні ринки країн СНД, ЄС тощо. Практика показує, що різні системи ХДС не є взаємозамінними, тобто попит на різні системи ХДС буде зберігатися і далі. На жаль, виробництво інших систем ХДС в Україні занепало з радянських часів і до цього часу не відновлено.

Авторами цієї роботи вже запропоновано технології створення катодних матеріалів літієвих та лужних систем на основі діоксиду мангану з питомими характеристиками на рівні кращих світових стандартів, що було підтверджено результатами незалежних випробовувань на макетах ХДС цих систем (Завод «Генератор», 1999 р.). Зараз розроблено акумулятори літієвої системи на основі нестехіометричної сполуки хрому високої потужності. Унікальність розробки у можливості створювати надтонкі катодні покриття на корпусі елемента безпосередньо електроосадженням з фторвмісного електроліту замість катодної маси (катодна маса додатково містить пластифікатор, електропровідну добавку тощо). Сучасні тенденції до споживання невели-

ких струмів (20-30 мкА) у зв'язку із мініатюризацією електронного обладнання роблять технології таких джерел живлення незамінною основою надтонких ХДС, що можуть входити до складу імплантованого медичного обладнання (дефібриляторів, нейронних стимуляторів), smart карт (кредитних, транспортних та карток безпеки останнього покоління), систем радіочастотної ідентифікації, бездротових сенсорів, як засіб зберігання енергії, акумульованої сонячними елементами тощо.

Сьогодні йдуть активні пошуки закордонних партнерів і зацікавлених організацій. Деякі дослідні зразки передані на прохання китайських колег до *Китайсько-українського науково-навчального центру*. Серед вітчизняних організацій зацікавленість у наших розробках проявив НДІ спеціальної техніки та судових експертиз при Службі безпеки України. Випробовування підтвердили відповідність наших літєвих ХДС вимогам спец. призначення. Таким чином, готовність зазначених технологій до впровадження дуже висока, вони пройшли випробовування як у виробників так і споживачів.

Використані в роботі технології синтезу матеріалів мають переваги завдяки здатності до таких змін властивостей зразків, яких не можна досягти іншими методами. Перспективними є отримані нові сорбенти і електродні матеріали для паливних елементів. Отримані матеріали представляють інтерес у зв'язку із розвитком нанотехнологій. Концепція електрохімічного допущання (основні її положення планується розширити і перевірити на прикладі оксидної системи мангану) є перспективним варіантом дизайну структурного порядку оксидних матеріалів залежно від мети застосування останніх.

Таким чином, розробки у галузі електрокаталізу дозволяють підвищити селективність хімічних процесів і знизити вартість таких операцій. Електродні матеріали для літій-іонних акумуляторів і спиртових паливних елементів, що мають найкращі серед інших систем питомі характеристики і забезпечують можливість мініатюризації портативного електронного обладнання, є пріоритетними для України.

Перелік основних наукових публікацій, доповідей на конференціях, семінарах

1. Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, О.А. Стадник, Д.П. Деменко, В.Н. Новиченко Электрохимический синтез наноструктурных оксидов Cr, Mo, Co и их свойства / Доповіди НАН України. – 2009, №2. – С.131-134.
2. G.V. Sokolsky, S.V. Ivanov, N.D. Ivanova, Ye.I. Boldurev, O.V. Kobulinskaya and M.V. Demchenko. Cobalt Additives Influence on Phase Composition and Defect Structure of Manganese Dioxide Prepared from Fluorine Containing Electrolytes // Acta Physica Polonica A. – 2010. – 117, №1 – P. 86-94.
3. Г.В. Сокольський, М.В. Демченко, С.В. Иванов, Д.О. Меленевський, А.Г. Держипольський. Вольтамперометрія діоксидманганового електрода в кислотному розчині етанолу// Укр. Хім. Журн. – 2010, №11-12. – С. 51-57.
4. Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирев. Фазові перетворення оксидноманганової системи в продуктах анодного електросинтезу з фторидних електролітів в присутності іонів літію // Укр. Хім. Журн. – 2009, №9-10. – С. 115-119.
5. О.А. Стадник, Н.Д. Иванова, Е.И. Болдырев, Л.И. Железнова. Состав электрохимически синтезированных оксидных соединений молибдена // Укр. Хім. Журн. – 2009. – 75, №11. – С. 55-57.
6. Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.І. Болдирев, О.В. Кобилінська, М.В. Демченко. Електрохімічний синтез діоксиду мангану у присутності іонів Fe^{2+} та Co^{2+} // Вісник НАУ. – 2009. – №2. – С. 274-278.
7. Г.В. Сокольський, Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Є.І. Болдирев, О.В. Кобилінська, М.В. Демченко. Електрокаталітичне перетворення етанолу на допованому літієм та натрієм діоксидмангановому електроді // Вісник НАУ. – 2009. – №2. – С. 279-282.
8. G.V. Sokolsky, N.D. Ivanova, S.V. Ivanov, Ye.I. Boldyrev, N.D. Rubtsova, O.V. Kobulynskaya. Nanostructured and disordered oxides of manganese obtained by electrochemical doping technique // NAU Proceeding. – 2008. – N2. – P. 111-114.
9. Патент на корисну модель №43560 «Склад електроліту синтезу активного діоксиду

мангану для знешкодження домішок нафтопродуктів у воді» Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І., Попов Є.М., Кобилінська О.В. Опубл. 25.08.2009. Бюл. № 16.

10. Патент на корисну модель №30942 «Спосіб виготовлення позитивного електроду для плоского гнучкого джерела струму» Болдирев Є.І., Іванова Н.Д., Гончарук Г.М., Токар О.В., Сергеєнко С.С., Стадник О.О. Опубл. 25.03.2008. Бюл. № 6.

11. Патент на корисну модель №34039 «Склад електроліту синтезу активного діоксиду мангану для катодного матеріалу хімічних джерел струму» Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І. Опубл. 25.07.2008. Бюл. № 14.

12. Патент на корисну модель №46549 «Спосіб одержання чорних молібденових покриттів» Болдирев Є.І., Іванова Н.Д., Стадник О. О., Іванов С.В., Сокольський Г.В. Опубл. 25.12.2009, бюл. № 24.

13. Патент на корисну модель №49294 «Спосіб одержання чорних хромових покриттів» Болдирев Є.І., Іванова Н.Д., Стадник О. О., Іванов С.В., Сокольський Г.В. Опубл. 26.04.2010, бюл. №8.

14. Патент на корисну модель №46622 «Каталізатор кисневого електроду на основі оксиду кобальту». Стадник О. О., Болдирев Є.І., Данілов М.О., Іванова Н.Д. Опубл. 25.12.2009, бюл. № 24.

15. Патент на корисну модель № 50136 «Каталізатор кисневого електроду на основі оксиду молібдену». Іванова Н.Д., Болдирев Є.І., Данилов М.О., Стадник О.О. Опубл. 25.05.2010, бюл. № 10.

16. Сокольський Г.В., Іванова Н.Д., Іванов С.В., Болдирев Є.І. Фазові перетворення оксидно манганової системи в продуктах анодного електросинтезу з фторидних електролітів в присутності іонів літію // Тез. Док. XVII Української конференції з неорганічної хімії. (15-19 вересня 2008 р., Львів) – Л.: Границя, 2008.–С. 218.

17. G. Sokolsky, S. Ivanov, N. Ivanova, Y. Boldurev, O. Kobulinskaya, M. Demchenko. The influence of additives of cobalt on structure ordering of manganese dioxide prepared from fluorinecontaining electrolytes // OMEE-2009 (June 22-26, Lviv, Ukraine).–Book of Abstracts.–p. 68.

18. М.В. Демченко, Г.В. Сокольський, С.В. Іванов, Н.Д. Іванова, Є.І. Болдирев, О.В. Кобилінська. Анодне окиснення спиртів у прямому спиртовому паливному елементі // Матеріали ІХ Міжнар. наук.-техн. конференції АВІА-2009 (21-23 вересня 2009). – Т. 3. – С.18.76-18.79.