

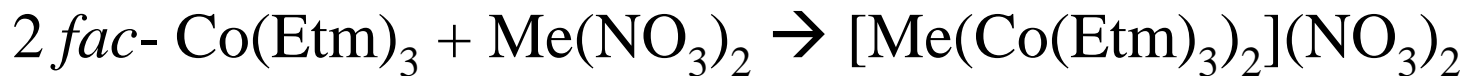
Наукова робота кафедри загальної та неорганічної хімії

- Основні напрямки:

1. **Координаційна хімія сполук металів з аміноспиртами**. Цей напрямок започаткований проф. В.В.Удовенком в 60-ті роки (В.А.Потаскалов, Н.І.Потаскалова, О.П.Качоровська, О.О.Шульженко, співпрацюємо з В.В.Трачевським)
 - Синтез, структурні дослідження, використання
 - Кінетика та механізм реакцій заміщення лігандів
 - Рівноваги в розчинах комплексних сполук
2. **Електрокаталізатори на основі продуктів піролізу поліядерних комплексів d-металів** (В.А.Потаскалов, А.Зульфїгаров, спільні дослідження з КНУТД та ІЗНХ)
 - Електрохімічне відновлення кисню (в співпраці з ІЗНХ)
 - Електрохімічна інтеркаляція літію в графітові матеріали
3. **Електрохімічно активні оксидні матеріали для енергоперетворюючих систем**
 - Складні оксиди систем Li-Me-O (Me=Mn, Co, Ni, Fe, Cr, ...) з шаруватою та шпінельною структурою (Н.Є.Власенко, А.Є.Шпак, співпрацюємо з В.В.Трачевським)
 - Нанодисперсні оксиди металів (І.В.Коваленко, Л.Черненко, В.І.Лисін, співпрацюємо з Транспортним університетом – О.Н.Мустяца)
4. **Інші**
 - Фулерени, воднева енергетика (А.П.Помиткін)
 - В"язучі на основі гіпсу (О.Б.Алейнер)
 - Аналіз електролітних розчинів для гальваніки (В.Г.Матяшов)
 - Базальтові волокна (В.М.Шевченко)
 - ???

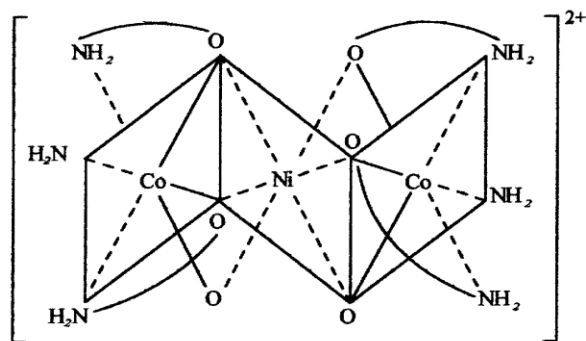
Полядерні комплекси 3d-металів з етаноламінами

1. Синтез:

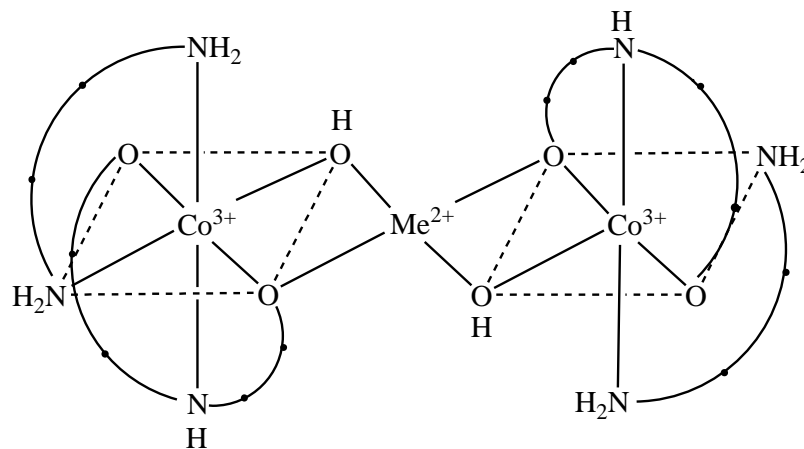


В загальному випадку, використовується взаємодія ізомерів *трис*-аміноетилатів кобальту(III) з солями металів. Це є універсальний і зручний метод спрямованого синтезу різноманітних полядерних Co-M комплексів (Me = Ni, Cr, Zn, Cu, Fe та ін.). В цій цікавій реакції внутрішньокмплексна сполука Co веде себе як самостійний полідентатний ліганд.

2. Структура:



або



Поліядерні комплекси 3d-металів з етаноламінами

3. Головні напрямки досліджень

- A. Будова комплексів в кристалічному стані (хімічний аналіз, рентгеноструктурні дослідження, ЯМР, ЕПР, ІЧ-спектри)
- B. Стан комплексів у розчинах. Константи рівноваги утворення комплексів.
- C. Адсорбція комплексів на вугільних носіях.
- D. Вивчення піролізу комплексів та властивостей утворених продуктів (роботи тільки розгортаються)
- E. Дослідження електрокаталітичної активності продуктів піролізу в реакціях відновлення молекулярного кисню та інтеркаляції літію в графітові матеріали

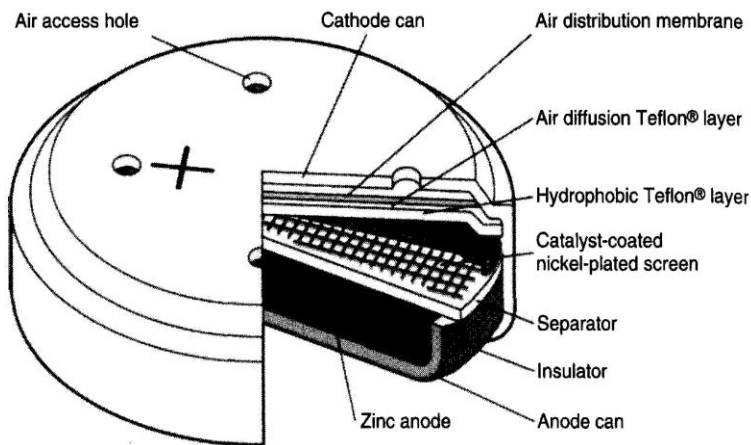
Полядерні комплекси 3d-металів з етаноламінами

Електрокаталізатори на основі продуктів піролізу

I. Відновлення O₂.

Практичне застосування – в метал-повітряних хімічних джерелах струму
(в більшості – елементи системи Zn/O₂)

Цинк-повітряний елемент дискової конструкції

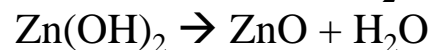
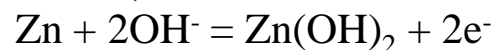


Хімія елемента Zn/O₂

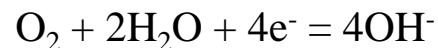
Сумарна реакція



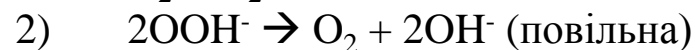
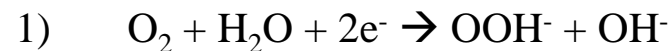
Анод (-)



Катод (+)



стадії:



До складу катоду завжди входить **каталізатор** реакції розкладу пероксиду, який прискорює реакцію в цілому. Використовуються метали (Pt, Ag) оксиди перехідних металів та РЗМ зі структурою шпінелі і перовскіту, макроциклічні металокомплекси (фталоціаніни, порфірини)

Електрокаталізатори відновлення кисню на основі продуктів піролізу комплексів

- Найявні дані
 - Природа ліганду
 - Природа металу
 - Температура піролізу

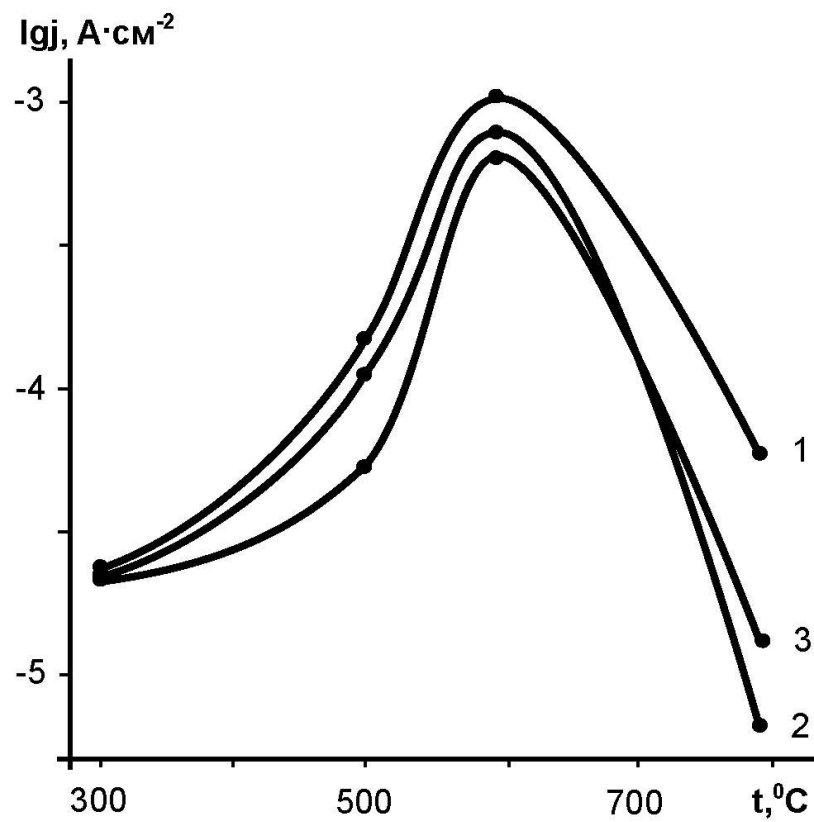
На рисунку показана залежність каталітичного ефекту від природи металу і температури піролізу для одного з вивчених типів комплексів:



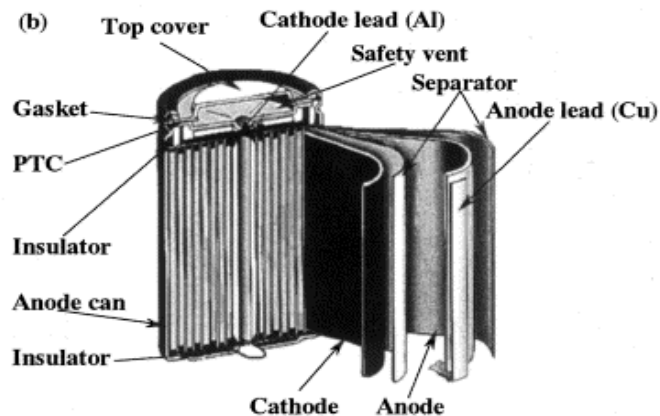
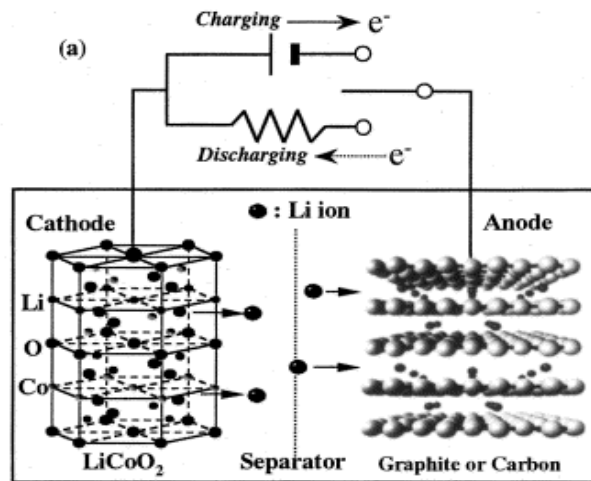
Co – Ni – 1,

Co – Zn - 2;

Co – Cu - 3

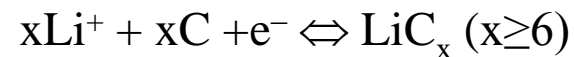


Літій-іонний акумулятор. Принцип дії та схема елемента циліндричної конструкції



Процеси на електродах:

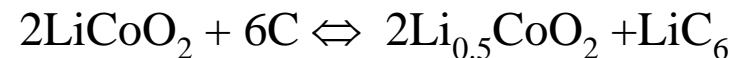
Негативний



Позитивний



Сумарна спрощена реакція в елементі



(Розряд →; заряд ←)

Негативний електрод

Традиційний матеріал – графіт

Недоліки:

- теоретична ємність 375 мАгод/г, практично – не перевершує 270-300 мАгод/г
- недостатні характеристики за потужністю – ємність дуже швидко падає при збільшенні навантаження
- пожежо- та вибухонебезпечність в зарядженому стані

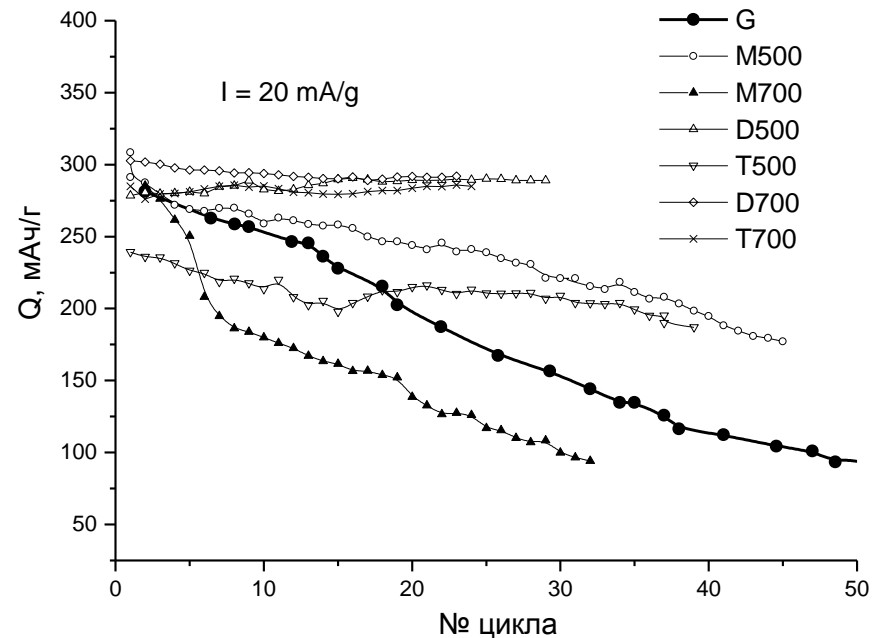
Шляхи підвищення характеристик матеріалу негативного електрода



Негативний електрод. Модифікація графіту продуктами піролізу комплексів

•Каталітичний ефект продуктів піролізу на реакцію інтеркаляції Li в графіт (слайд 6) вперше був відкритий нами у 2003 році. З того часу проведено ряд досліджень для триядерного комплексу 2Co-Ni. Вивчено вплив:

- Природи ліганду
- Марки графіту
- Температури піролізу
- Робочого струму (навантаження)



На рисунку показана зміна ємності вихідного і модифікованих графітів в процесі тривалого циклування. Букви при маркуванні зразків позначають ліганд, цифри – температуру піролізу, °C.

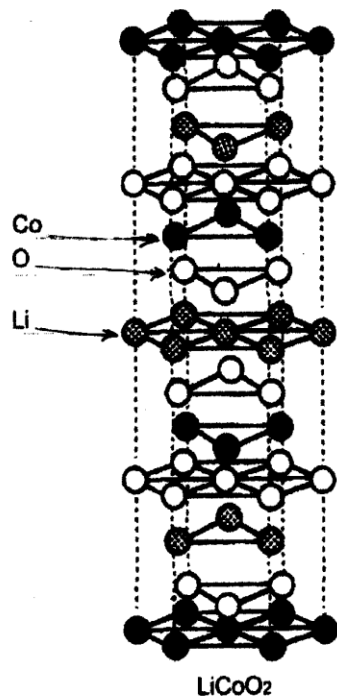
Позитивний електрод

Стандартний матеріал – кобальтат літію зі

структурою типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$

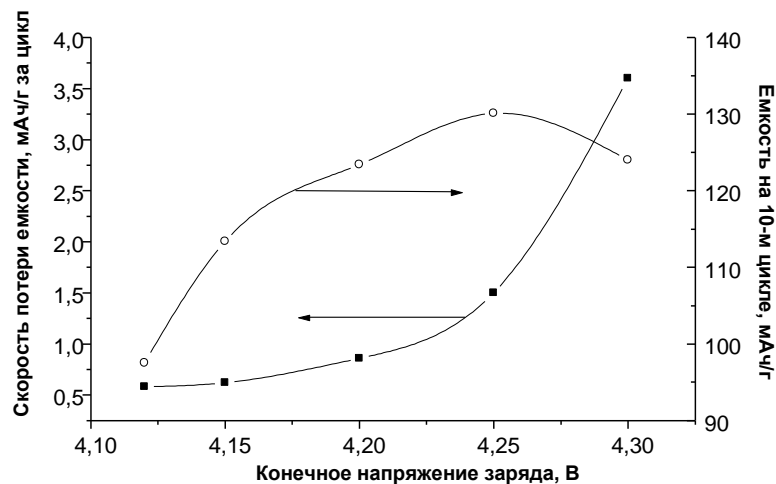
Теоретична ємність 137 мАгод/г, що відповідає

реакції $\text{LiCoO}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + 0.5\text{Li}^+ + 0.5\text{e}^-$

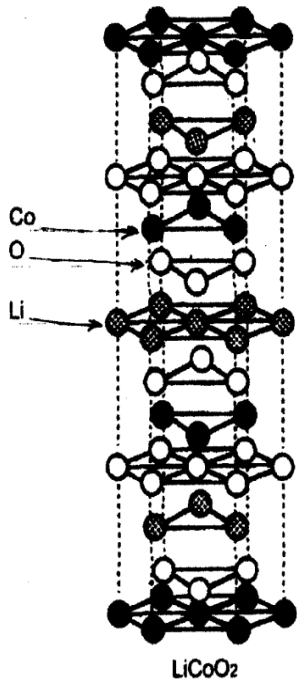


Недоліки:

- Висока вартість
- Токсичність сполук кобальту
- Чутливість до випадкового перезаряду



LiNiO₂ як альтернатива LiCoO₂

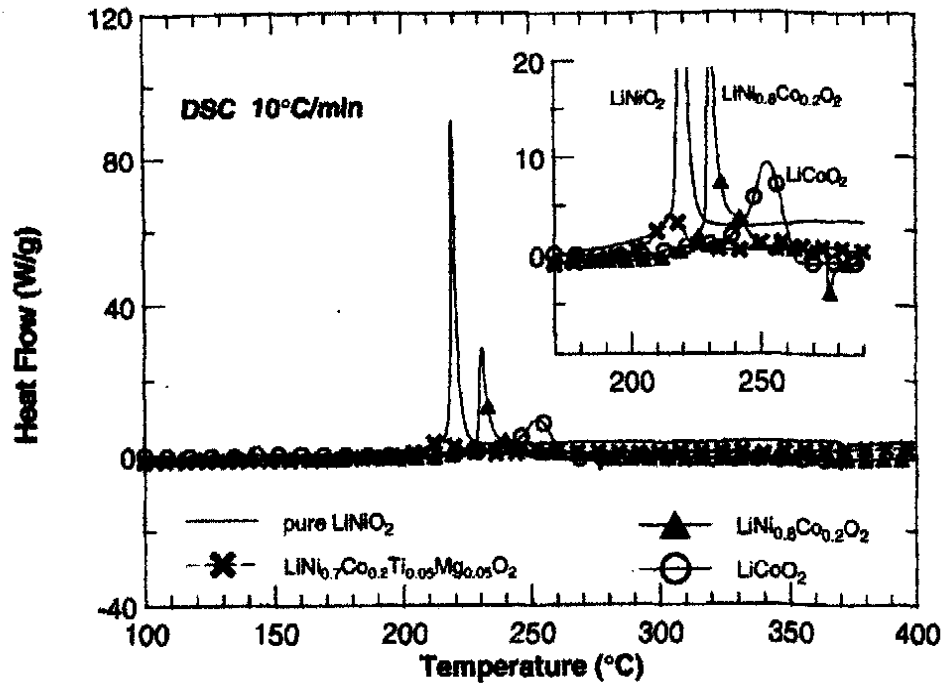


Структура – однакова. Теоретична ємність – навіть дещо вища за рахунок можливості оборотного видалення більшої кількості літію

Недоліки:

- Складний синтез з погано відтворюваними властивостями кінцевого продукту
- Нестабільність структури, особливо при нагріванні
- Швидша втрата ємності при тривалому циклуванні – як наслідок нестабільності структури

Термічна нестабільність шаруватих структур типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (особливо LiNiO_2)

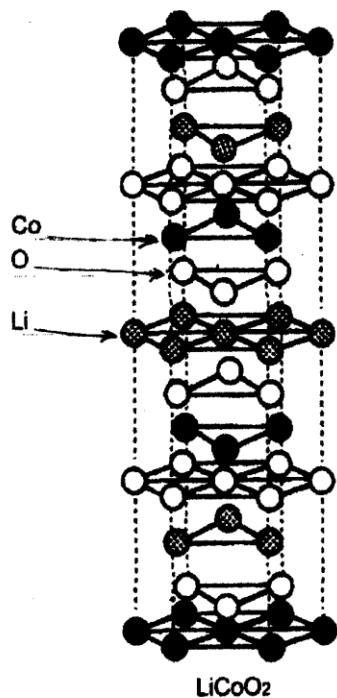


Дифференціальна скануюча калориметрія заряджених катодних матеріалів шаруватої структури

Шляхи підвищення характеристик матеріалу позитивного електрода

1. Вдосконалення структури LiCoO_2 шляхом заміни частини атомів кобальту на інший метал
2. Використання структур на основі літій-марганцевої шпінелі LiMn_2O_4
3. Нові матеріали позитивного електрода

Вдосконалення структури LiCoO_2



$\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (M. Holzapfel et al, 2001)

$\text{LiCo}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ (M=Ni, Mg, Mn, Zn);

$\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ (M=Ni, Co and M'=Mg, Al, B) (C. Julien et al, 2000)

$\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{F}_y\text{O}_{2-y}$; $\text{Li}_{1-z}\text{Mg}_x\text{Ni}_{(1-x)(1+z)}\text{O}_2$ (AR Naghash, JY Lee , 2001)

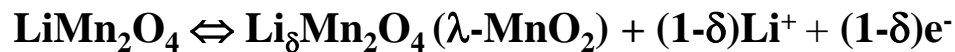
$\text{LiGa}_x\text{Mg}_y\text{N}_{1-x-y}\text{O}_2$ (A Yu, GVS Rao, BVR Chowdari, 2000)

$\text{Li}_1\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$, wherein M is a transition metal selected from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Al, and N is a group II element selected from Mg, Ca, Sr, Ba, and Zn. Pat USA 6017654, Jan. 25, 2000

Основний підхід – заміщення частини атомів Co на інший метал. Є кілька робіт, де використовувалося заміщення атомів кисню на F.

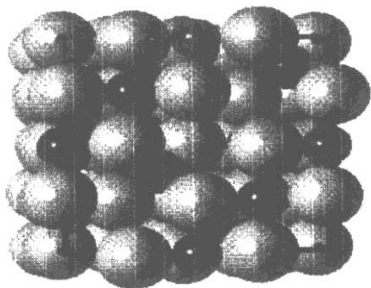
Систематичні дослідження розпочаті нами (дисертаційна робота А.Шпака).

Структури літій-марганцевої шпінелі LiMn_2O_4

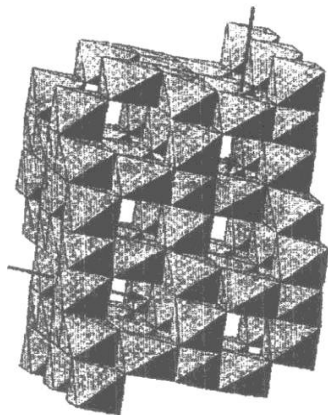
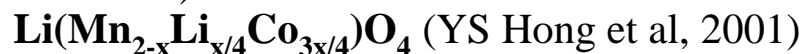
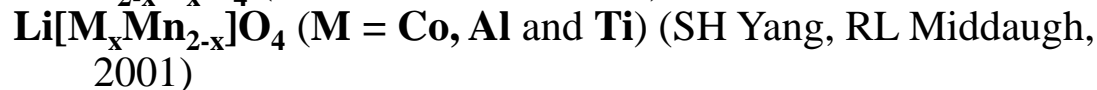
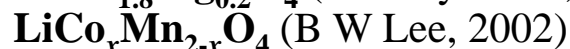
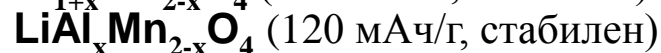
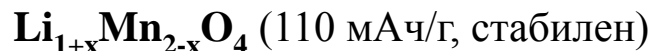


Ємність: теоретич. 148 мАч/г; практ. 120, дешевий, нетоксичний

Нестабільність, чутливість до випадкового глибокого розряду



LiMn₂O₄



λ -MnO₂

Основний підхід – заміщення частини атомів Mn на інший метал. Є роботи, де досліджувалося заміщення атомів кисню на F. Систематичні дослідження розпочаті нами (дисертаційна робота А.Шпака).

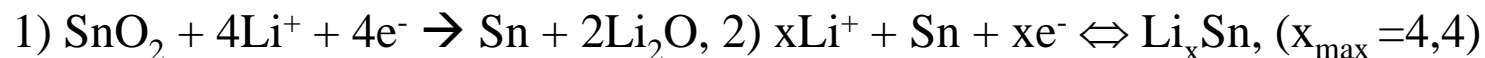
Літій-іонний акумулятор. Проблеми безпеки

Поведінка стандартного
ЛІА при випадковій
розгерметизації

What does this mean
for my product?

Використання неуглецевих матеріалів як метод вирішення проблеми безпеки ЛІА

- На основі **SnO** і **SnO₂** (торгова марка STALION), Fujifilm Celltech (*Can Pat Appl*, 1994 2,1135053; *Eur Pat Appl*, 1995,651450 A1 950503.)



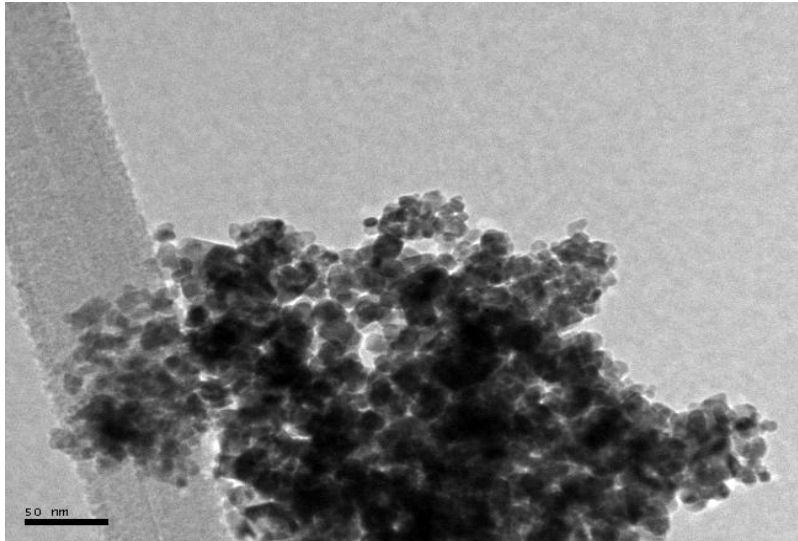
(ємкость на 1-м цикле около 1400 мАч/г; обратимая 600-700 мАч/г)

Важен размер частиц – чем меньше, тем лучше.

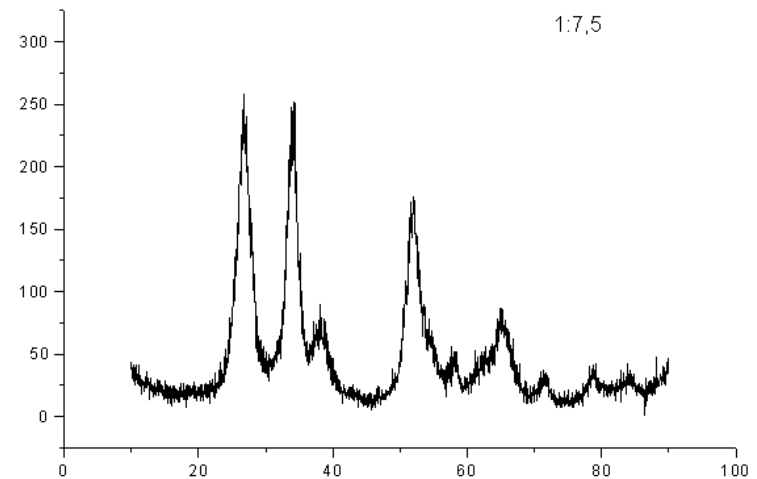
- **Нанодисперсные оксиды металлов:** $\text{MeO}_x + 2x\text{Li}^+ + 2x\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Me} + x\text{Li}_2\text{O}$
CoO (300 мАч/г; G. X. Wang et al, 2002; 700 мАч/г; P Poizot et al, 2000)
SnS₂ (250 мАч/г; T.Brousse et al, 2002)
TiO₂ (285 мАч/г; A. Kuhn et al, 2001)
LiMVO₄, M=Co, Ni, Cd, Zn (600 мАч/г; R.K.B. Gover et al, 1999)
Zn₂SnO₄ (500 мАч/г; F. Belliard et al, 2001)

Нанодисперсний SnO₂

Розроблений нами метод синтезу –
окиснення сполук Sn(II) в середовищі
розплавлених нітратів (І.Коваленко,
Л.Черненко):



Електронна мікрофотографія продукту
(вище) і його дифрактограма (справа)

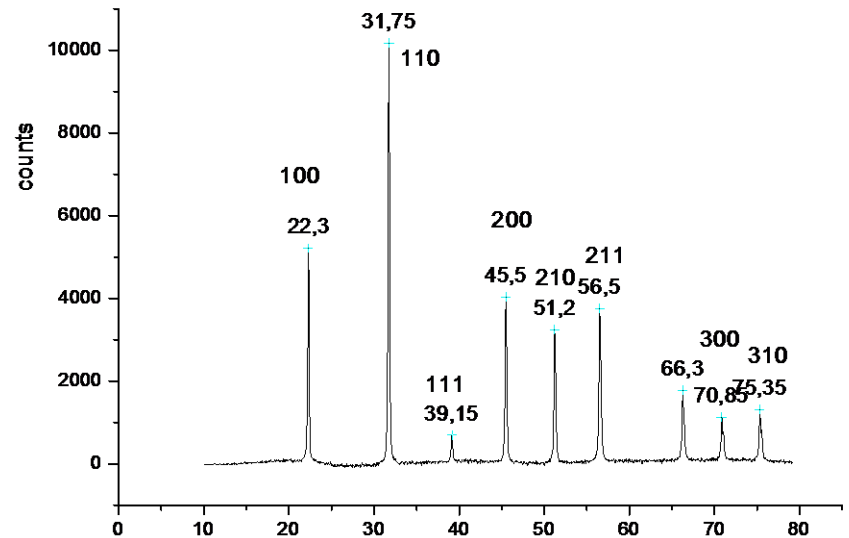
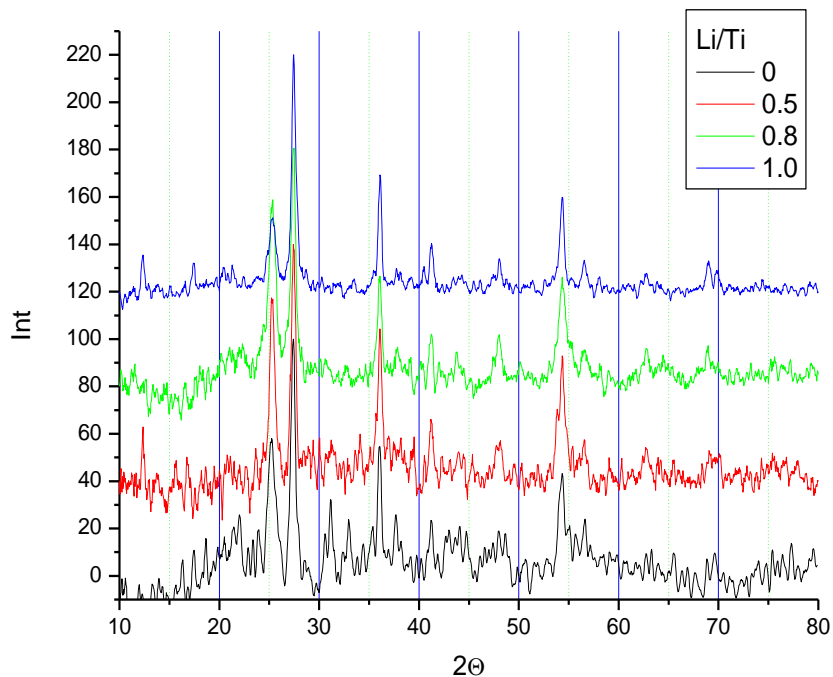


Інші нанодисперсні оксиди

- Оксиди титану (структури анатазу і аносівіту)
 - Оксид $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зі структурою шпінелі
- Можливе застосування –активні електродні матеріали

Метатанталат калію KTaO_3
зі структурою перовскіту.
Сегнетоелектрик, $\epsilon \approx 300-350$

Розмір кристалітів $\sim 80-90\text{nm}$



Нова концепція безпечного літій-іонного акумулятора

- *Негативний електрод – один з нанодисперсних оксидів. Відмова від використання графіту чи інших вуглецевих матеріалів*
- *Позитивний електрод – літійований оксид, що не містить токсичних сполук кобальту*
- *Струмоутворююча реакція, наприклад*
$$\text{TiO}_2 \text{ (nanosized)} + \text{LiMeO}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2 + \text{Li}_{1-x}\text{MeO}_2$$
- *Проблема – необоротна втрата ємності матеріалу негативного електрода при 1-му заряді. Вона існує і для графіту, але для оксидних матеріалів значно більша (графіт ~ 15%, SnO₂ ~ 47%).*
- *Як вирішити проблему?*
(розробка “зверхстехіометричних” шпінельних оксидів - Н.Є.Власенко)

Безвуглецевий ЛІА - проблема

■ Де взяти джерело літію для компенсації необоротних втрат?

- 1) Традиційний метод – збільшити кількість закладеного матеріалу в позитивний електрод. Шлях неефективний – різко погіршуються питомі характеристики елемента.
- 2) Нами пропонується новий електродний матеріал з підвищеним вмістом літію – “зверхстехіометрична” шпінель $\text{Li}_{1+b}[\text{Me}_n\text{Mn}_{2-n}]\text{O}_4$.
На першому заряді надлишковий літій необоротно видаляється, чим компенсує необоротні втрати негативного електрода:
$$\text{Li}_{1+b}[\text{Me}_n\text{Mn}_{2-n}]\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}[\text{Me}_n\text{Mn}_{2-n}]\text{O}_4 + b\text{Li}^+ + be^-$$

а далі працює оборотно: $\text{Li}[\text{Me}_n\text{Mn}_{2-n}]\text{O}_4 \Leftrightarrow [\text{Me}_n\text{Mn}_{2-n}]\text{O}_4 + \text{Li}^+ + e^-$
Один з таких оксидів, $\text{Li}_{4/3}[\text{Mn}_{4/3}\text{Cr}_{2/3}]\text{O}_4$, вже синтезований і показав хороші результати. Недолік цього матеріалу – використання токсичних сполук Cr(VI) при синтезі. Тому ведуться роботи по заміні хрому на інший метал (перспективним вважаємо Fe)