НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України

Синтез та дослідження неорганічних і органо-неорганічних матеріалів для систем перетворення та зберігання енергії

Плутенко Тетяна Олександрівна – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Торчинюк Павло Васильович – доктор філософії (PhD), науковий співробітник Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

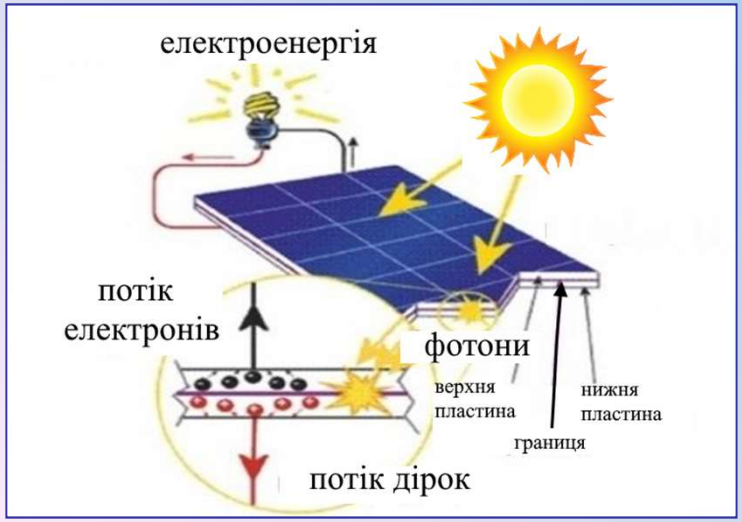
Матеріали для систем перетворення енергії

На сьогодні для отримання значної кількості енергії з мінімальним впливом на навколишнє середовище необхідно максимально використовувати відновлювальні джерела енергії (сонце, вітер). Директивою (ЄС) 2018/2001 щодо сприяння використанню енергії з відновлюваних джерел від 21 грудня 2018 року передбачено досягнення 32% відновлювальних джерел енергії в світі до 2030 року.

Органо-неорганічні перовськити мають надзвичайно великі перспективи для створення на їх основі високоефективних і відносно недорогих перетворювачів сонячної енергії в електричну. Ефективність перетворення сонячної енергії елементами на основі даних матеріалів становить 25,2%. Органо-неорганічні перовськити характеризуються високою рухливістю та великою довжиною дифузії носіїв заряду, високим коефіцієнтом оптичного поглинання. Для отримання органо-неорганічних перовськитів використовують дешеві та широко доступні вихідні реагенти і відносно прості методи синтезу. Але для їх широкого впровадження необхідно вирішувати цілий ряд завдань, пов'язаних з дослідженням впливу умов синтезу на властивості перовськитів та підвищенням стійкості до зовнішніх чинників (вологи, температури, ультрафіолетового випромінювання).

Органо-неорганічний перовськит

$CH_3NH_3PbI_3$



Переваги

- **Висока ефективність перетворення енергії**
- **Легкість виготовлення**
- **Дешеві та широко доступні вихідні речовини**
- **Обробка при низьких температурах**

Матеріали для систем зберігання енергії (конденсатори)

Оскільки електроенергія з відновлюваних джерел енергії виробляється нерівномірно протягом дня і залежить від погодних умов, необхідним для покращення безпеки енергопостачання є використання систем накопичення і зберігання енергії. На сьогодні відомі керамічні конденсатори з малою ємністю та малими діелектричними втратами, а також електроліти з великою ємністю та великими діелектричними втратами. Створення керамічних конденсаторів з високою корисною ємністю та малими діелектричими втратами є актуальним завданням. І такі керамічні конденсатори є перспективними для створення елементів накопичення енергії за рахунок поляризаційного ефекту створюючи багатошарові структури. Для виготовлення конденсаторів з високою питомою ємністю та та низькими діелектричними втратами сьогодні використовують сегнетоелектричні матеріали на основі спонтанно поляризованих систем $BaTiO_3$, матеріали на основі складних оксидів перехідних металів $CaCu_3Ti_4O_{12}$ та літій-провідні оксидні системи $(La,Li,Na)TiO_3$.

Вимоги до конденсаторних матеріалів: **висока діелектрична проникність ($\varepsilon \geq 1000$), низький тангенс кута діелектричних втрат ($tg\delta \leq 0.5$), екологічна безпека, простота синтезу, температурна стабільність діелектричних характеристик**

Матеріали з високою діелектричною проникністю

Спонтанно-поляризовані системи $BaTiO_3$.

Складні оксиди перехідних металів $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

Літій-іонні конденсатори $(La,Li)TiO_3$

Мета:

а) Дослідження процесів утворення плівкових матеріалів на основі органо-неорганічних перовськитів $CH_3NH_3PbI_3$ при різних співвідношеннях вихідних реагентів PbI_2 та CH_3NH_3I в розчиннику диметилформаміді (DMF) та диметилсульфоксиді (DMSO), дослідження властивостей плівок, та пошук шляхів підвищення стійкості плівок органо-неорганічних перовськитів до зовнішніх чинників для систем перетворення сонячної енергії;

б) Розробка та одержання різними методами синтезу (твердофазний, напівоксалатний) нових конденсаторних матеріалів, які проявляють «колосальну» діелектричну проникність ($\varepsilon > 1000$) на основі твердих розчинів $Ba_{(1-x)}(M_{0,5}Bi_{0,5})_xTiO_3$ (M = Li, Na, K), $CaCu_3Ti_4O_{12}$, $(La,Li,Na)(Ti,Al)O_3$ для систем зберігання і накопичення енергії.

Завдання:

- Синтезувати органо-неорганічні перовськити $CH_3NH_3PbI_3$ з використанням одностадійного осадження в розчиннику DMF, DMSO та отриманти плівок методом spin-coating. Дослідити вплив співвідношення вихідних реагентів (PbI_2 та CH_3NH_3I) на утворення структури перовськиту та властивості плівок.
- Пошук шляхів підвищення стабільності плівок органо-неорганічних перовськитів при використанні полімерів (полівінілбутиралю PVB, циклоолефін кополімеру COC, полівініліденхлориду PVDC);
- Дослідити структурні та електрофізичні властивості органо-неорганічних перовськитів $CH_3NH_3PbI_3$.
- Розробити методи синтезу матеріалів з високою діелектричною проникністю на основі сегнетоелектричних твердих розчинів $Ba_{(1-x)}(M_{0.5}Bi_{0.5})_xTiO_3$ (M = Li, Na, K). Визначити вплив умов синтезу та спікання на електрофізичні властивості.
- Синтезувати матеріали на основі складних оксидів перехідних елементів на основі $CaCu_3Ti_4O_{12}$ та дослідити їх діелектричні властивості.
- Одержати нові літій-провідні матеріали на основі систем $La_{0,5}(Li_{0,5-x}Na_x)TiO_3$ та $La_{0,67}Li_x(Ti_{1-x}Al_x)O_3$. З'ясувати вплив гетеровалентного та ізовалентного заміщення в підгратках лантану та титану на діелектричні характеристики в даних типах матеріалів.

Матеріали для систем перетворення енергії

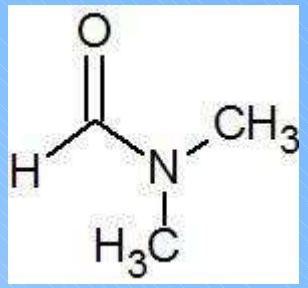
Одержання плівок на основі перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$

Вихідні реагенти

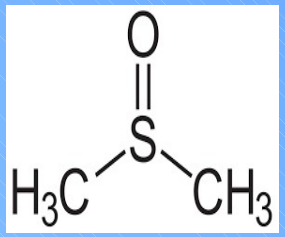
PbI_2

CH_3NH_3I, CH_3NH_3Cl

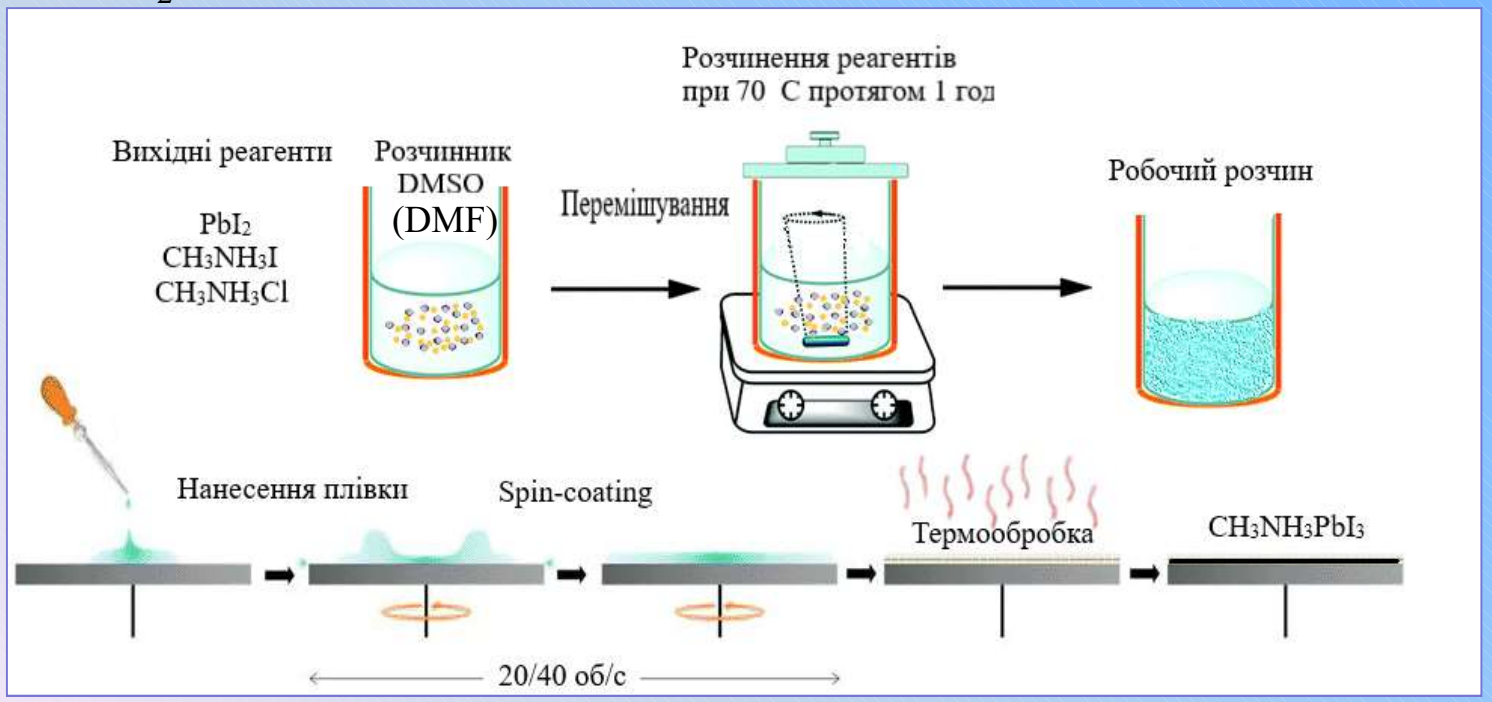
Розчинник



DMF

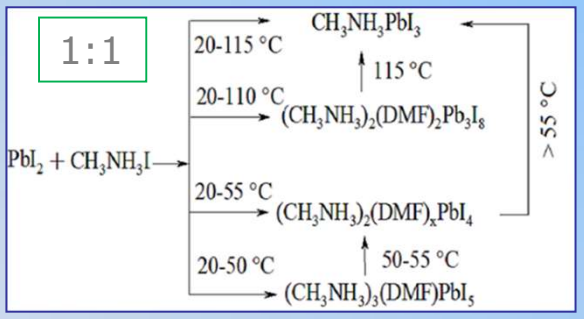


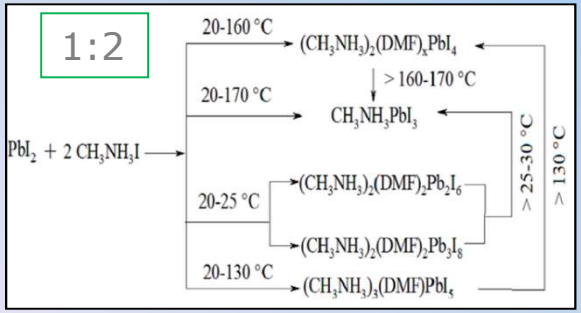
DMSO

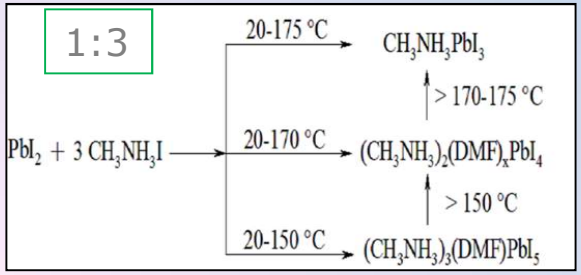


Особливості утворення органо-неорганічного перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ в залежності від співвідношення вихідних реагентів при використанні розчинника DMF

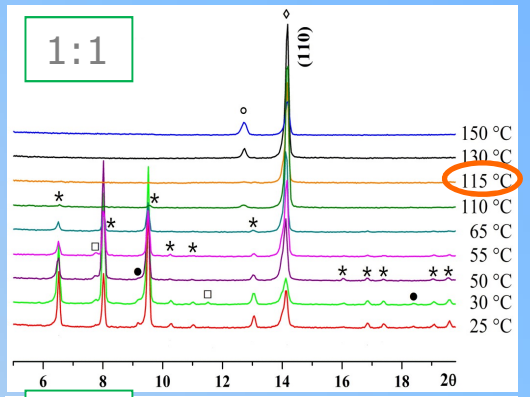
Схеми реакцій утворення $CH_3NH_3PbI_3$

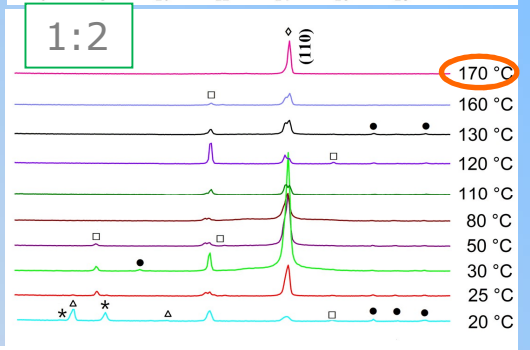


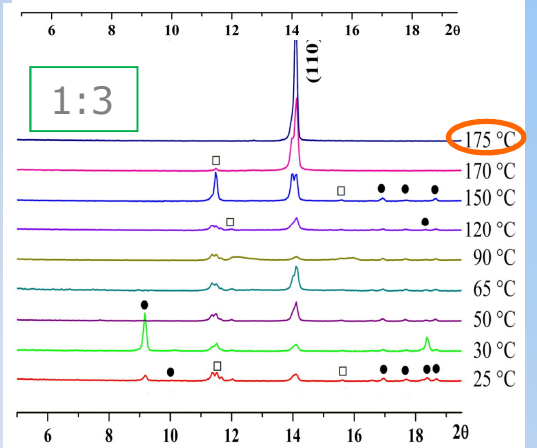




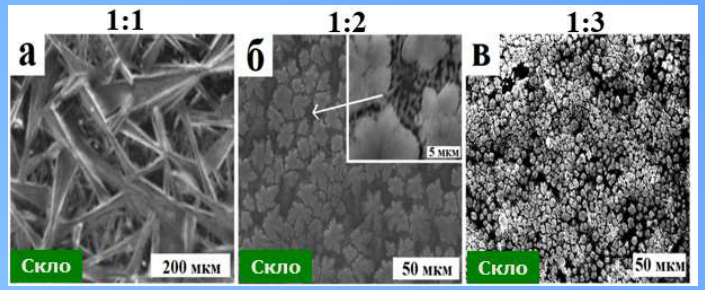
Рентгенограми плівок $CH_3NH_3PbI_3$





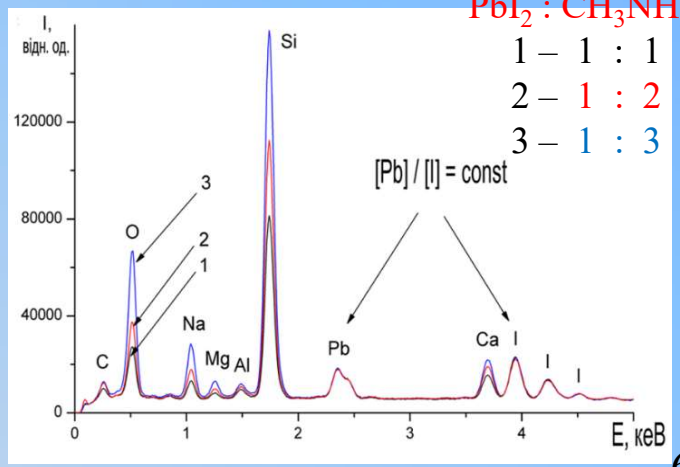


Мікроструктура плівок перовськитів $CH_3NH_3PbI_3$ при різному співвідношенні вихідних реагентів:



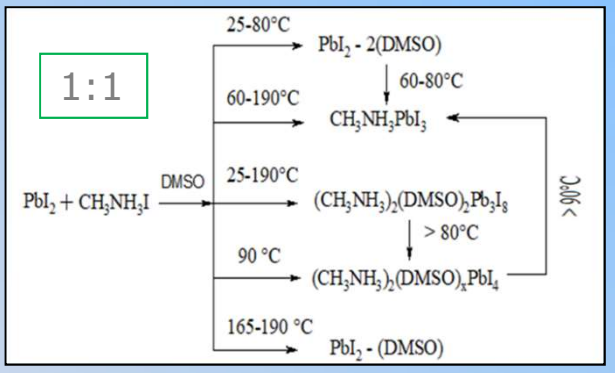
□ - $(CH_3NH_3)_2(DMF)_xPbI_4$
● - $(CH_3NH_3)_3(DMF)PbI_5$
* - $(CH_3NH_3)_2(DMF)_2Pb_3I_8$
Δ - $(CH_3NH_3)_2(DMF)_2Pb_2I_6$
◊ - $CH_3NH_3PbI_3$

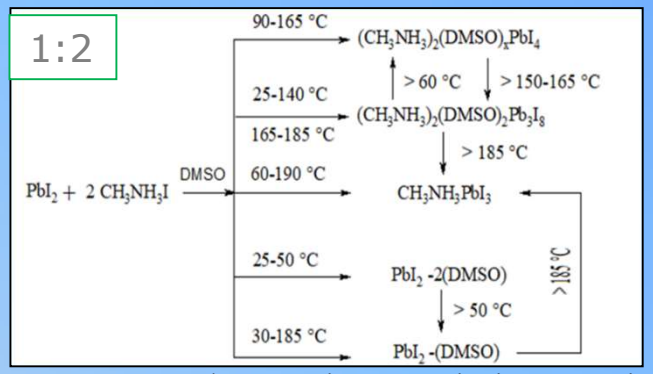
EDX аналіз

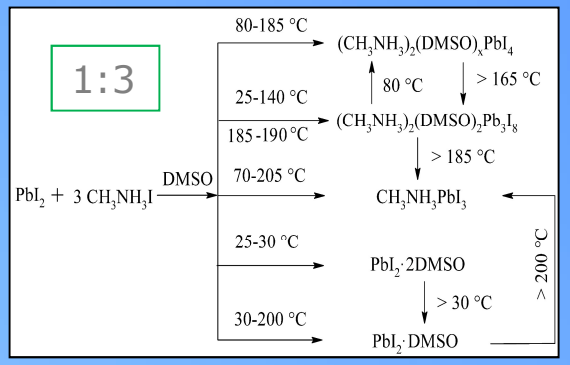


$PbI_2 : CH_3NH_3I$
1 – 1 : 1
2 – 1 : 2
3 – 1 : 3

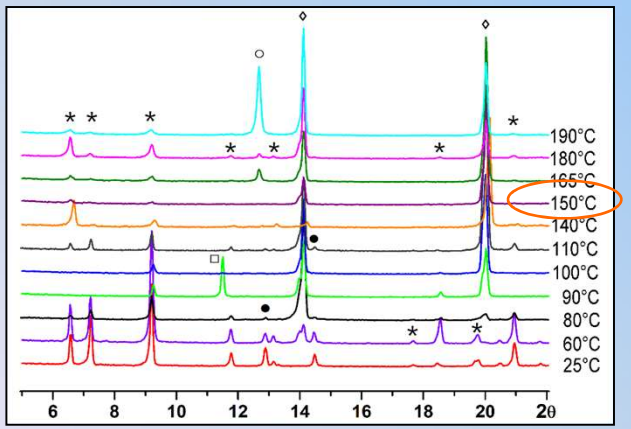
Особливості утворення органо-неорганічного перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ в залежності від співвідношення вихідних реагентів при використанні розчинника DMSO

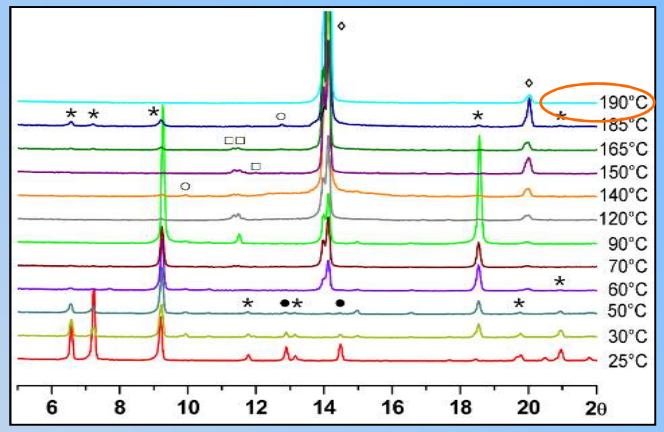


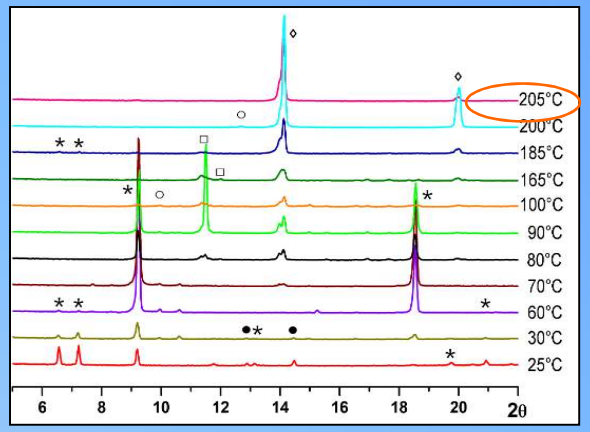




Схеми реакцій утворення $CH_3NH_3PbI_3$ при різному співвідношенні вихідних реагентів

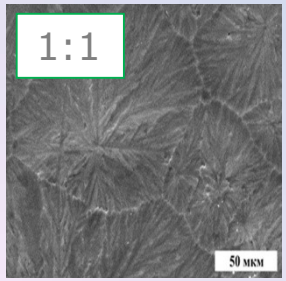


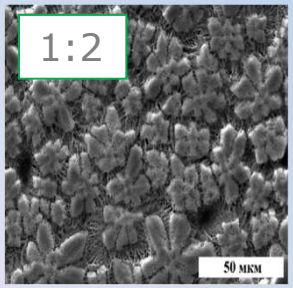


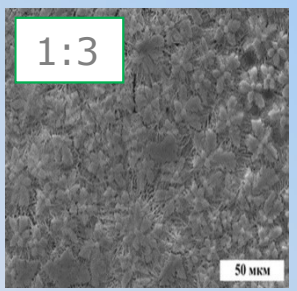


Рентгенограми плівок $CH_3NH_3PbI_3$ при різному співвідношенні вихідних реагентів

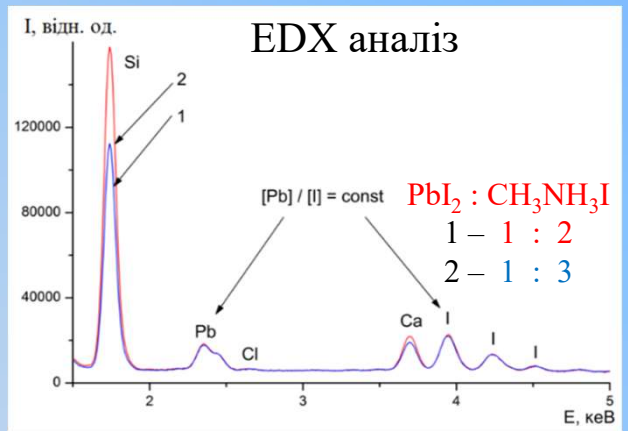
□ - $(CH_3NH_3)_2(DMSO)_xPbI_4$; * - $(CH_3NH_3)_2(DMSO)_2Pb_3I_8$; ○ - PbI_2-(DMSO);
● - PbI_2-2(DMSO); ◊ - $CH_3NH_3PbI_3$



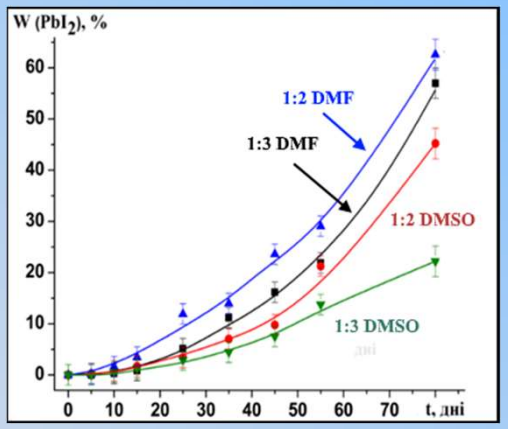




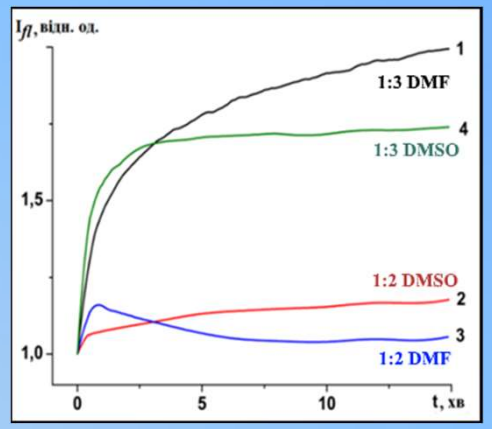
Мікроструктура плівок перовськитів $CH_3NH_3PbI_3$ при різному співвідношенні вихідних реагентів



Стійкість плівок органо-неорганічного перовськиту

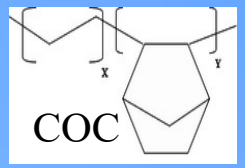


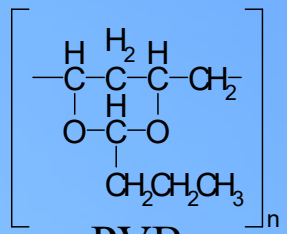
Залежність вмісту додаткової фази PbI_2 від часу впливу вологи

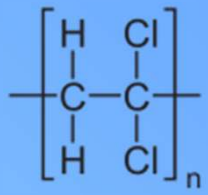


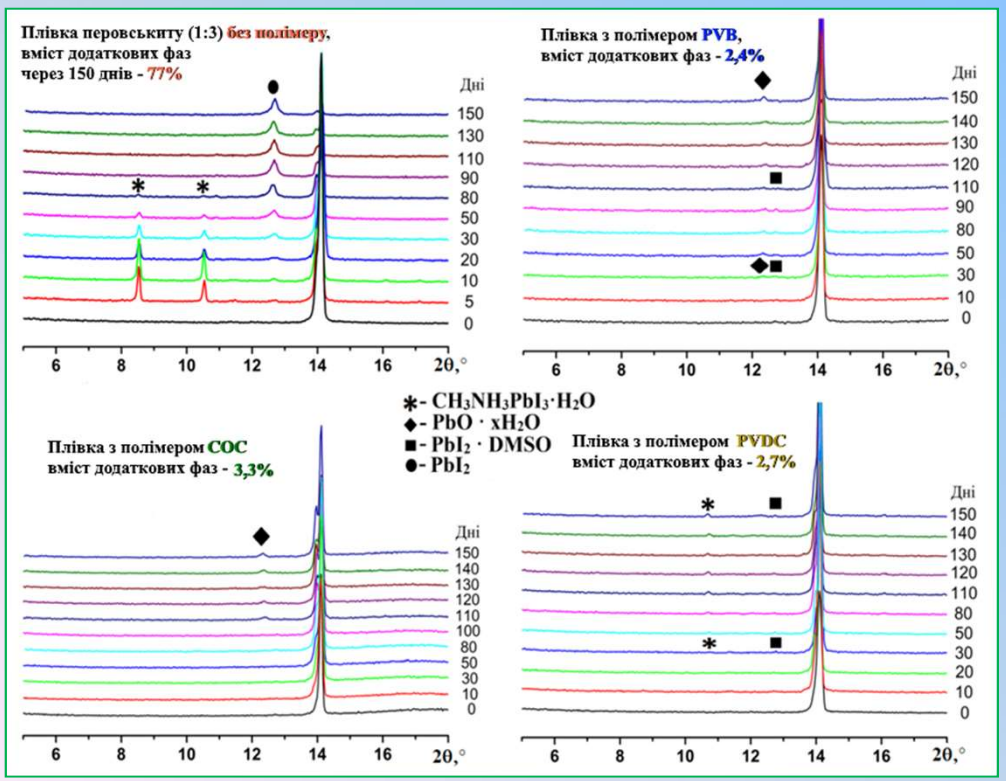
Залежність інтенсивності флуоресценції I_{fl} плівок перовськитів від часу опромінення

Структура полімерів, якими покривали плівку перовськита

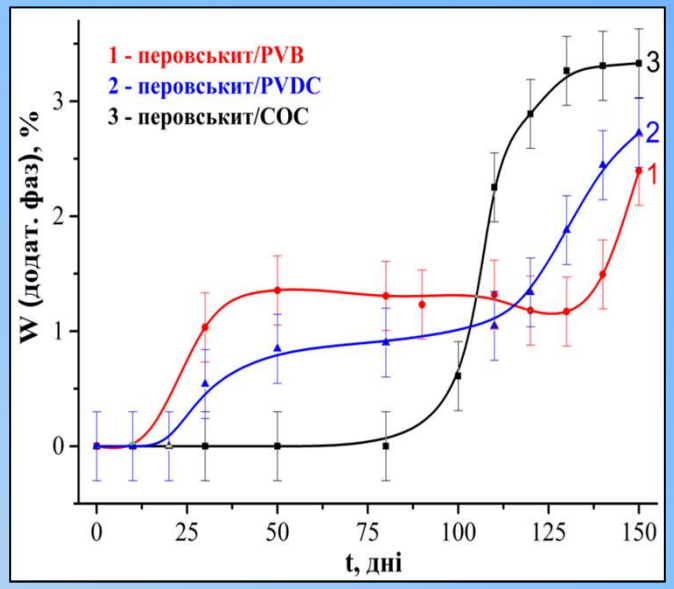








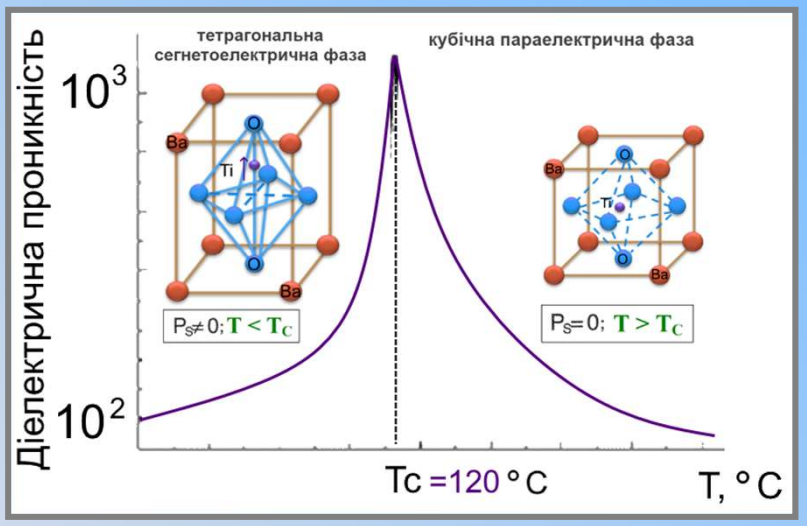
Рентгенограми плівок перовськиту (1:3 у розчиннику DMSO) та плівок перовськит/полімер: PVB, COC, PVDC.

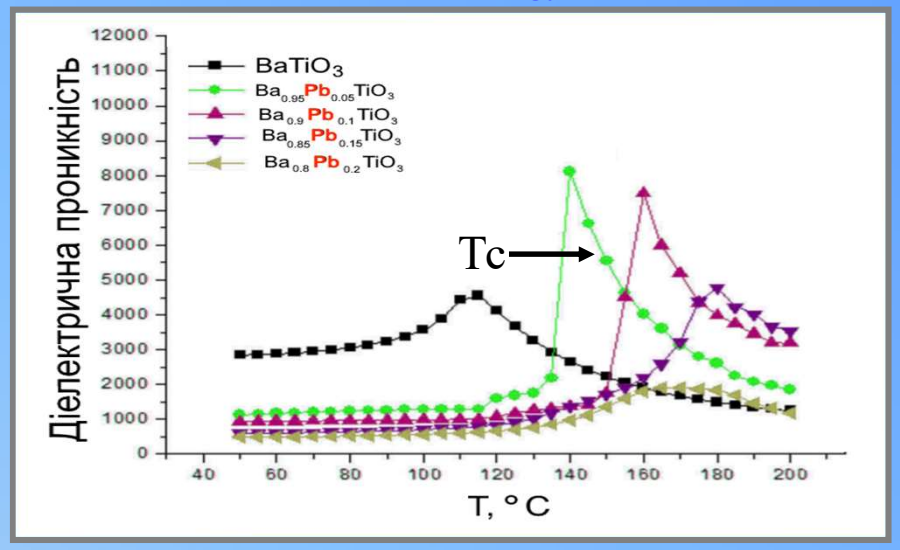


Залежність вмісту додаткових фаз при деградації плівок перовськит/полімер: 1–PVB, 2–PVDC, 3–COC від часу дії вологи та кисню.

Матеріали для систем зберігання енергії

Спонтанно-поляризовані системи на основі $BaTiO_3$.





Температурна залежність діелектричної проникності (ε) $BaTiO_3$ в області фазового переходу

При додаванні до $BaTiO_3$ (Tc=120°C) титанату свинцю $PbTiO_3$ (Tc=490°C) температура Кюрі (Tc) зсувається у високотемпературну область

Недоліки $BaTiO_3$: невисока Tc, температурна нестабільність діелектричної проникності ε

Недоліки $PbTiO_3$: висока токсичність, температурна нестабільність діелектричної проникності ε

Нові **безсвинцеві** матеріали

$(1-x)BaTiO_3$-x$\{Li,Na,K\}_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

Переваги:

високі температури Кюрі $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ **(Tc=320°C)**, $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ **(Tc=380°C)**, температурна стабільність ε (зарахунок розмиття фазового переходу), зниження температури спікання

Одержання нових безсвинцевих матеріалів твердофазним методом $(1-x)BaTiO_3-xM_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (M=Li, Na, K)

M_2CO_3 | $BaCO_3$ | TiO_2 | Bi_2O_3

↓

Мокре подрібнення у шаровому млині

↓

Висушування і просіювання крізь сито

↓

Синтез (1000 - 1100 °C, 2 год)

Мокре подрібнення у шаровому млині

Висушування і просіювання крізь сито

Введення зв'язуючого матеріалу і пресування

Спікання у атмосфері повітря (1150 – 1300 °C, 2 год)

Діелектричні матеріали, що проявляють колосальну діелектричну проникність ($\varepsilon \geq 1000$), низький тангенс кута діелектричних втрат ($tg\delta \leq 0.5$) для систем накопичення та зберігання енергії

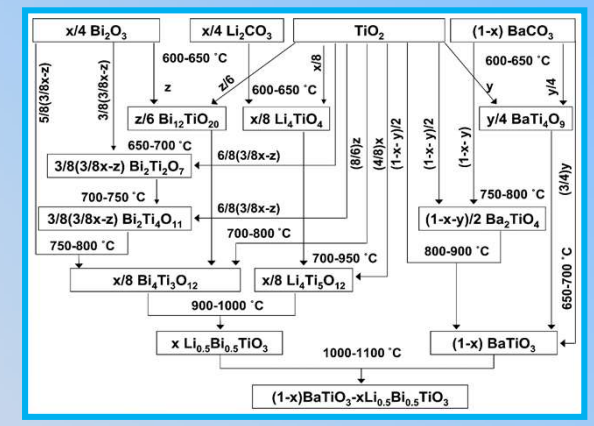
Спікання у відновній атмосфері (1150 – 1300 °C, 2 год)

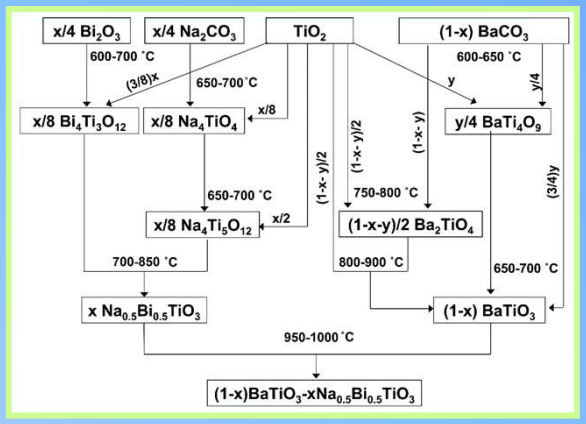
↓

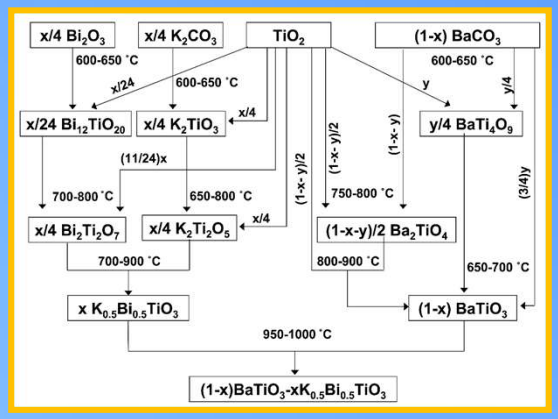
Відпал у атмосфері повітря (600 – 1100 °C, 30 хв)

Напівпровідникові матеріали, що проявляють ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) для систем перетворення енергії

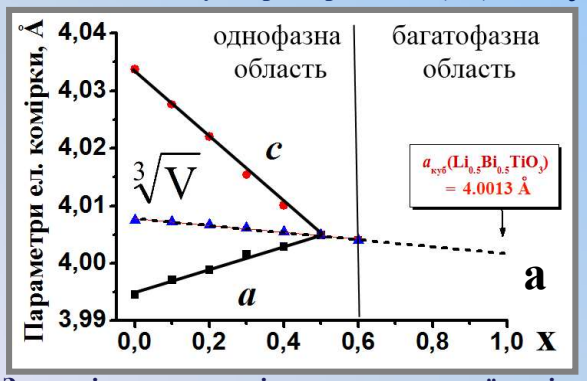
Кристалографічні та електрофізичні властивості (1-x)$BaTiO_3$-x$M_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (M=Li, Na, K)

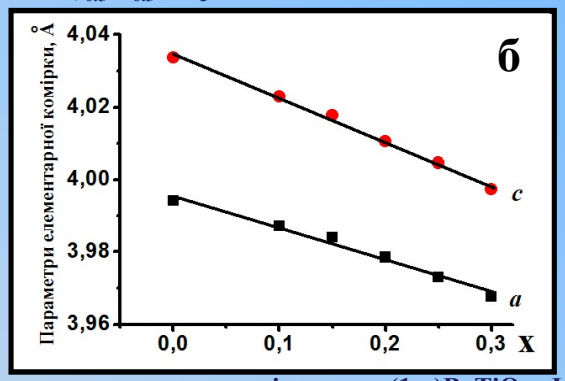


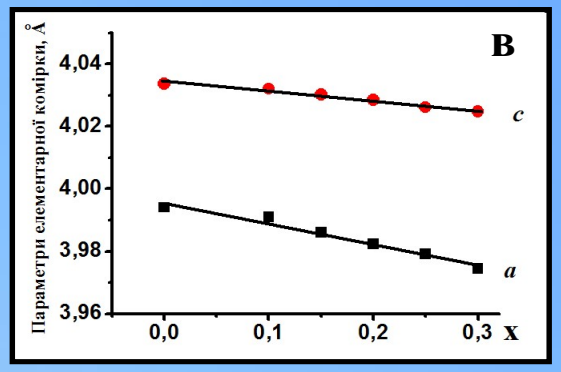




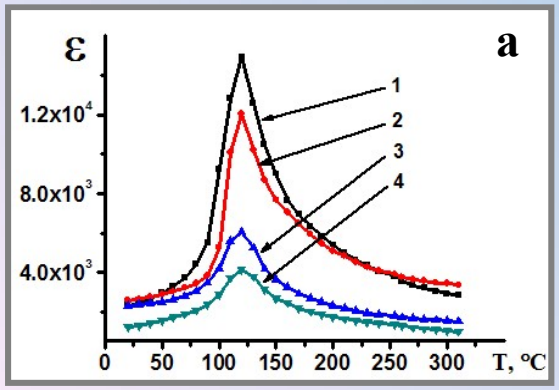
Схеми синтезу твердих розчинів (1-*x*)$BaTiO_3$–*x*{Li,Na,K}$_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$

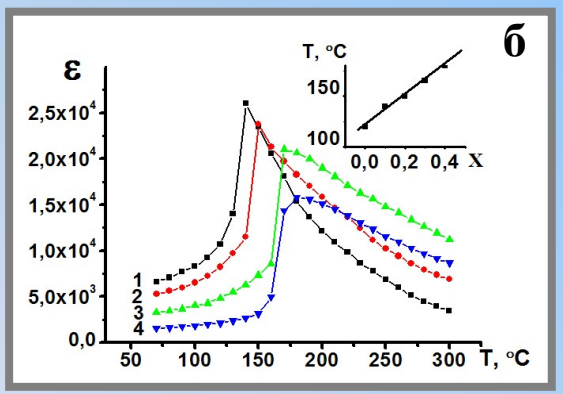


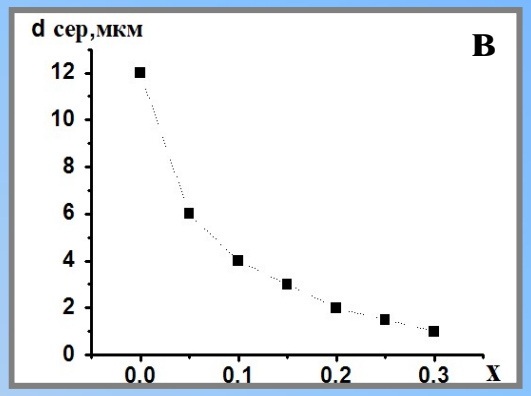




Залежність параметрів *a*, *c* елементарної комірки від x для твердих розчинів систем (1-*x*)$BaTiO_3$-*x*$Li_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (а), (1-*x*)$BaTiO_3$-*x*$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (б) і (1-x)$BaTiO_3$-*x*$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (в).







Температурна залежність діелектричної проникності кераміки: а- (1-*x*)$BaTiO_3$-*x*$Li_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, *x* = 0.04 (1); 0.06 (2); 0.1 (3); 0.15 (4). б-(1-*x*)$BaTiO_3$-*x*$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, *x* = 0.1 (1); 0.2 (2); 0.3 (3); 0.4 (4). Вставка: Зміна температури Кюрі кераміки із збільшенням *x*. в-Залежність середнього розміру зерен кераміки від *x* систем (1-*x*)$BaTiO_3$–*x*$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

Одержання нових безсвинцевих матеріалів напівоксалатним методом

$(1-x)BaTiO_3$-$xM_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (M=Li, Na, K)

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ | $TiCl_4$ | $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | H_2O

↓

Перемішування суміші при 80 °C, утворення білого осаду $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

↓

Фільтрація осаду $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$

↓

Термообробка (900 °C, 2 год)

↓

$BaTiO_3$

$BaTiO_3$ + M_2CO_3 | TiO_2 | Bi_2O_3

↓

Мокре подрібнення у шаровому млині

↓

Висушування і просіювання крізь сито

↓

Синтез (850 - 900 °C, 2 год)

↓

Мокре подрібнення у шаровому млині

Висушування і просіювання крізь сито

Введення зв'язуючого матеріалу і пресування

↓

Спікання у атмосфері повітря (1120 – 1250 °C, 2 год)

Діелектричні матеріали, що проявляють колосальну діелектричну проникність ($\varepsilon \geq 1000$), низький тангенс кута діелектричних втрат ($tg\delta \leq 0.5$) для систем накопичення та зберігання енергії

↓

Спікання у відновній атмосфері (1120 – 1250 °C, 2 год)

↓

Відпал у атмосфері повітря (600 – 1100 °C, 30 хв)

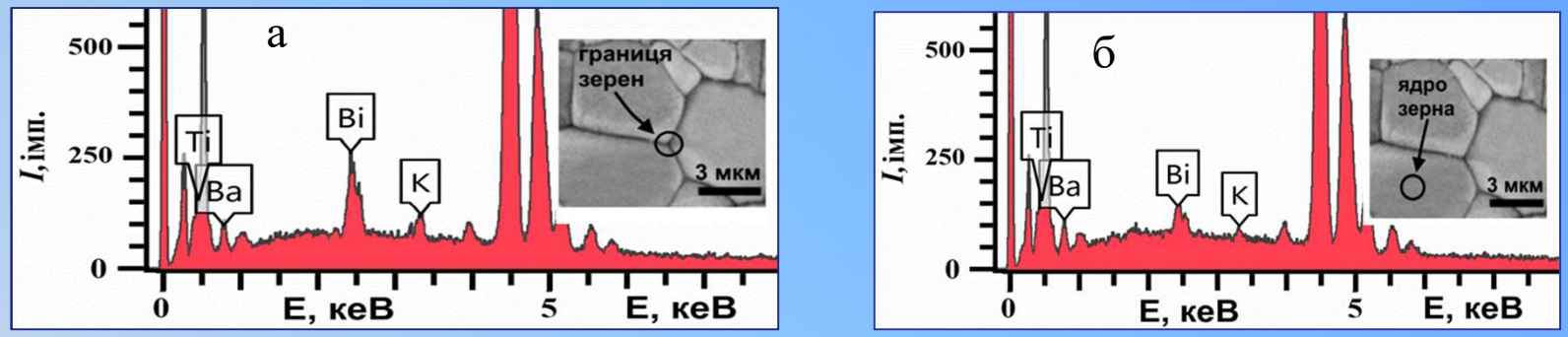
Напівпровідникові матеріали, що проявляють ефект позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) для систем перетворення енергії

Порівняння характеристик матеріалів на основі $(1-x)BaTiO_3$-$x(Bi_{0.5}\{Na,K\}_{0.5})TiO_3$, синтезованих напівоксалатним та твердофазним методами

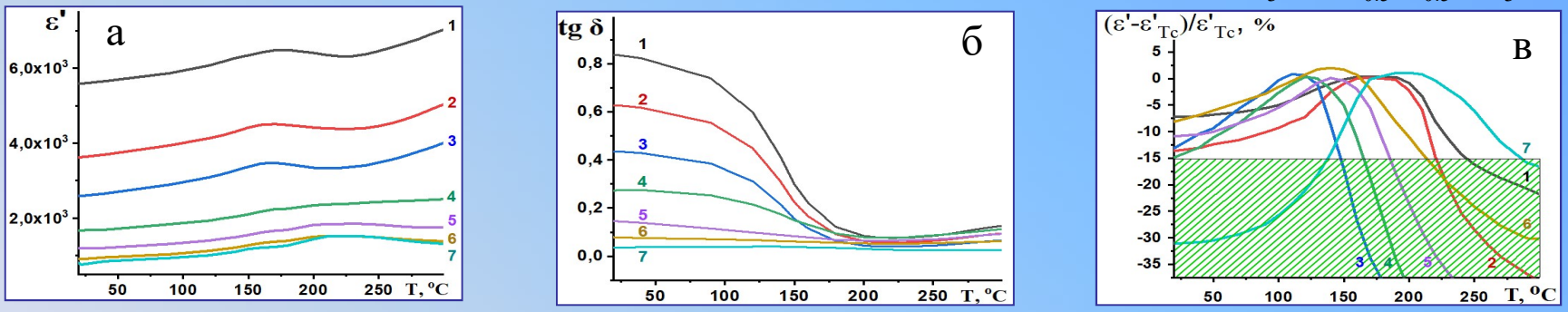
$(1-x)BaTiO_3–xK_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$									
№	*x*	Синтез твердофазним методом				Синтез напівоксалатним методом			
		Втрати компонентів, мас.%		$T_{сп}$,°C	T_C,°C	Втрати компонентів, мас.%		$T_{сп}$,°C	T_C,°C
		Bi	K			Bi	K		
1.	0.1	2.0	16.1	1285	145	1.2	9.4	1200	150
2.	0.2	2.6	22.4	1240	165	1.6	12.6	1160	170
3.	0.3	3.5	28.5	1195	180	2.0	17.0	1125	190

$(1-x)BaTiO_3–xNa_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$									
№	*x*	Синтез твердофазним методом				Синтез напівоксалатним методом			
		Втрати компонентів, мас.%		$T_{сп}$,°C	T_C,°C	Втрати компонентів, мас.%		$T_{сп}$,°C	T_C,°C
		Bi	Na			Bi	Na		
1.	0.1	1.6	12.2	1295	140	0.8	7.6	1210	145
2.	0.2	2.1	19.6	1245	155	1.2	10.4	1170	165
3.	0.3	2.5	26.4	1200	175	1.7	15.6	1130	180

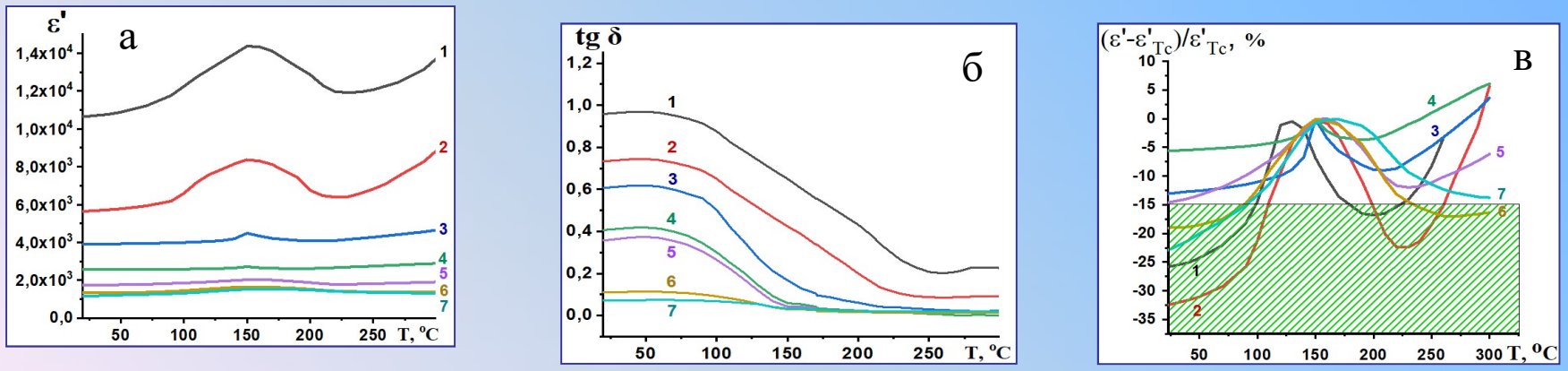
Діелектричні матеріали (1-x)$BaTiO_3$-x($Bi_{0.5}${Na,K}$_{0.5}$)TiO_3, що проявляють колосальну діелектричну проникність (ε ≥ 1000), можуть бути використані при створенні систем накопичення та зберігання енергії



Рентгенівські EDX спектри границі (а) та ядра (б) керамічних зерен системи 0.9$BaTiO_3$–0.1$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$.

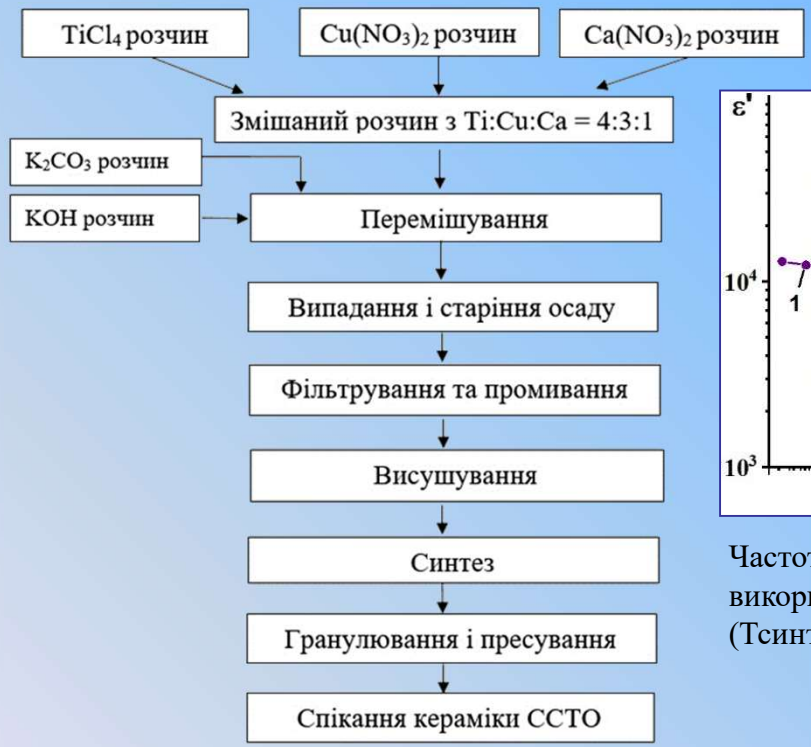


Діелектрична проникність (*а*), тангенс діелектричних втрат (*б*) матеріалу 0,8$BaTiO_3$–0,2$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ та температурна залежність зміни діелектричної проникності (ε'-ε'$_{Tc}$)/ε'$_{Tc}$ твердого розчину 0,9$BaTiO_3$–0,1$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (*в*) при частотах 1(1), 10^1 (2), 10^2(3), 10^3(4), 10^4(5), 10^5(6), 10^6 Гц (7).

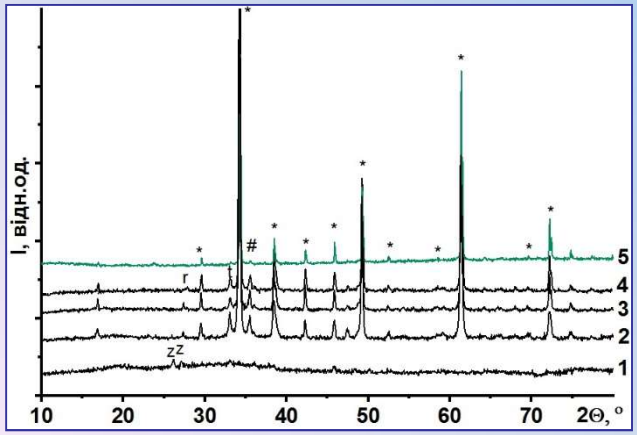


Діелектрична проникність (*а*), тангенс діелектричних втрат (*б*) та температурна залежність зміни діелектричної проникності (ε'-ε'$_{Tc}$)/ε'$_{Tc}$ твердого розчину 0,9$BaTiO_3$–0,1$K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (в) при частотах 1(1), 10^1 (2), 10^2(3), 10^3(4), 10^4(5), 10^5(6), 10^6 Гц (7).

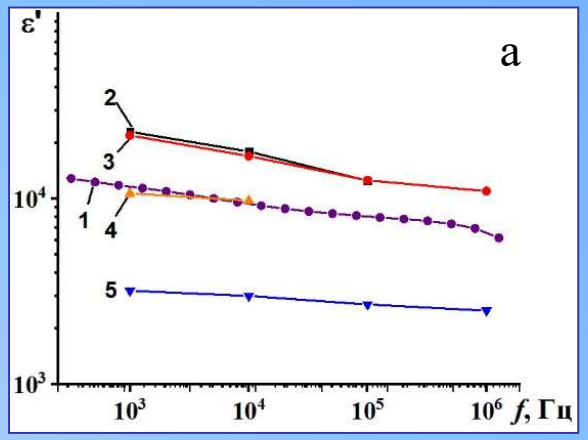
Складні оксиди перехідних металів $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

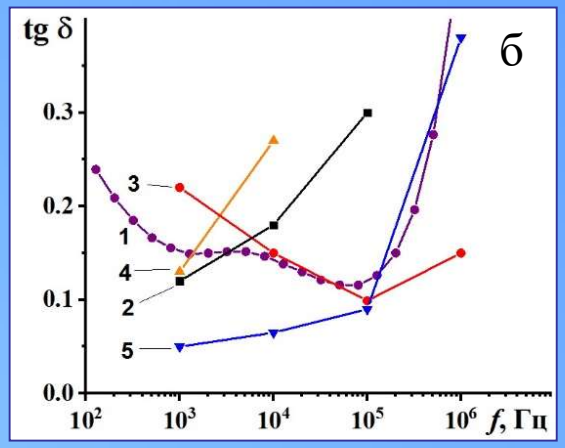


Синтез $CaCu_3Ti_4O_{12}$, методом карбонатного осадження



Дифрактограми порошку прекурсору $CaCu_3Ti_4O_{12}$, висушеного при 100 °C (1) і синтезованого при 700 °C (2), 800 °C (3), 900 °C (4) та кераміки, спеченої при 1100 °C (5). Позначення фаз: * – $CaCu_3Ti_4O_{12}$, *z* – $CaCO_3$, *r* – TiO_2, *t* – $CaTiO_3$, # – CuO.



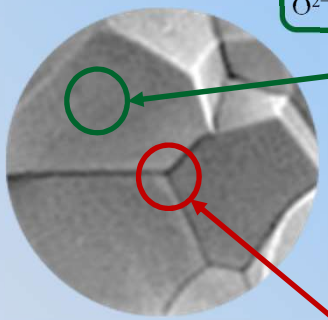


Частотні залежності ε' (а) і tg δ (б) кераміки $CaCu_3Ti_4O_{12}$. В якості осаджувача використовували: 1 – K_2CO_3 та KOH, 2 – $H_2C_2O_4$ (Тсинт=900°C), 3 – $H_2C_2O_4$ (Тсинт=900°C), 4 – NaOH, 5 – NH_4OH.

При спіканні при високих температурах утворюються нейтральні кисневі вакансії, що призводить до утворення напівпровідникового ядра зерна (відновлення катіонів Cu^{2+}, Ti^{4+})

$$O^{2-}_{o} + 2Cu^{2+} \rightarrow V^{\cdot}_{0} + 2Cu^{1+} + 1/2O_2\uparrow : Ca(Cu^{2+}_{3-u}Cu^{1+}_{u})Ti^{4+}_{4}O_{12-u/2}$$

$$O^{2-} + 2Ti^{4+} \rightarrow V^{\cdot}_{0} + 2Ti^{3+} + 1/2O_2\uparrow : CaCu^{2+}_{3}(Ti^{4+}_{4-w}Ti^{3+}_{w})O_{12-w/2}$$

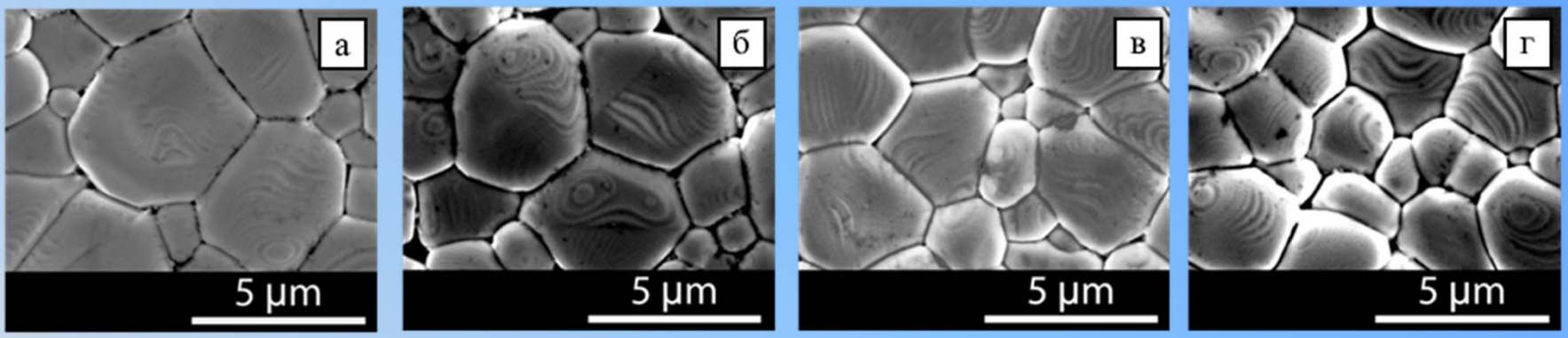


При охолодженні формується діелектрична границя зерна

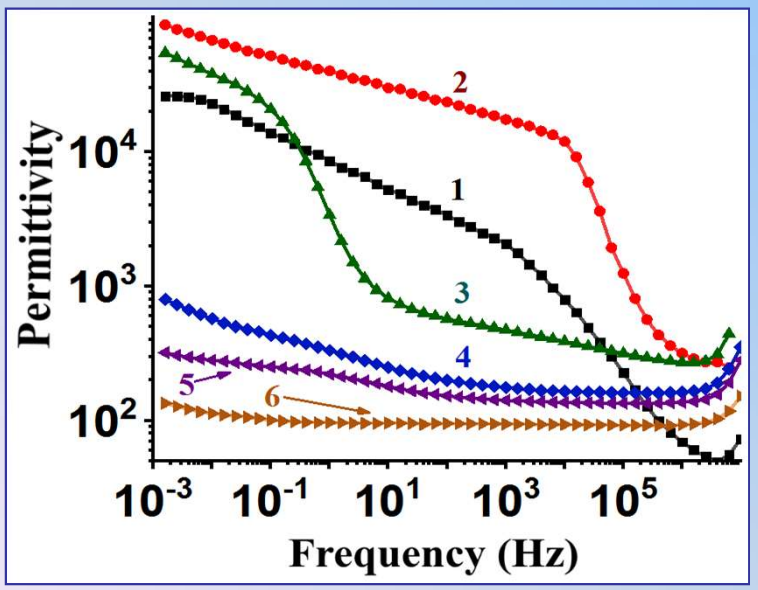
$$V^{\cdot}_{0} + 2Cu^{1+} + 1/2O_2 \rightarrow O^{2-}_{o} + 2Cu^{2+} : CaCu^{2+}Ti^{4+}_{4}O_{12}$$

$$V^{\cdot}_{0} + 2Ti^{3+} + 1/2O_2 \rightarrow O^{2-} + 2Ti^{4+} : CaCu^{2+}_{3}Ti^{4+}_{4}O_{12}$$

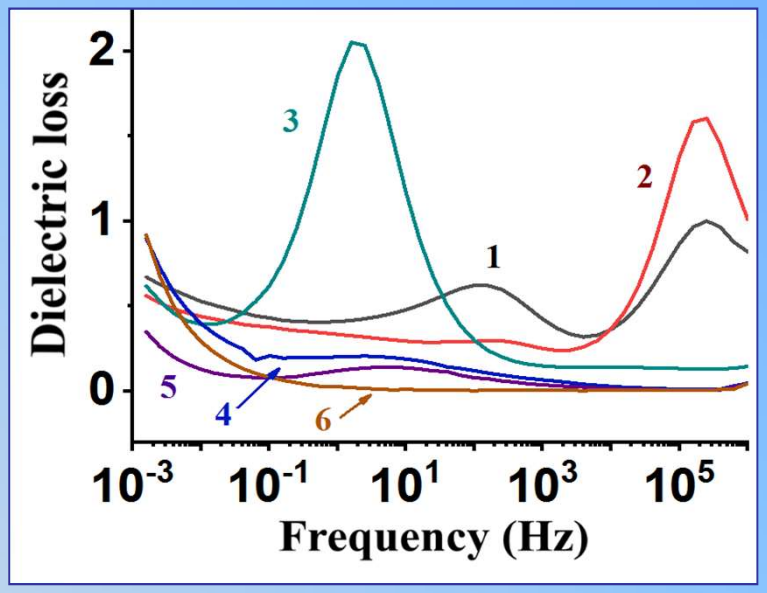
Дослідження мікроструктури та комплексного імпедансу керамічних зразків $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$



Мікрофотографії $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$ при x = 0,1 (а), 0,2 (б), 0,3 (в), 0,4 (г).

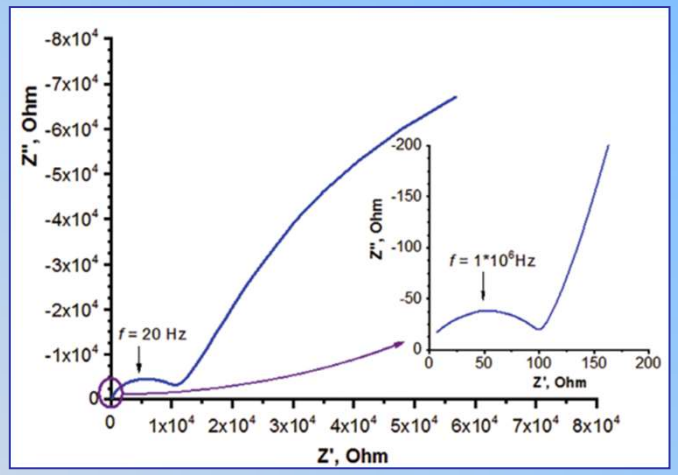


Діелектрична проникність $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$ при *x* = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

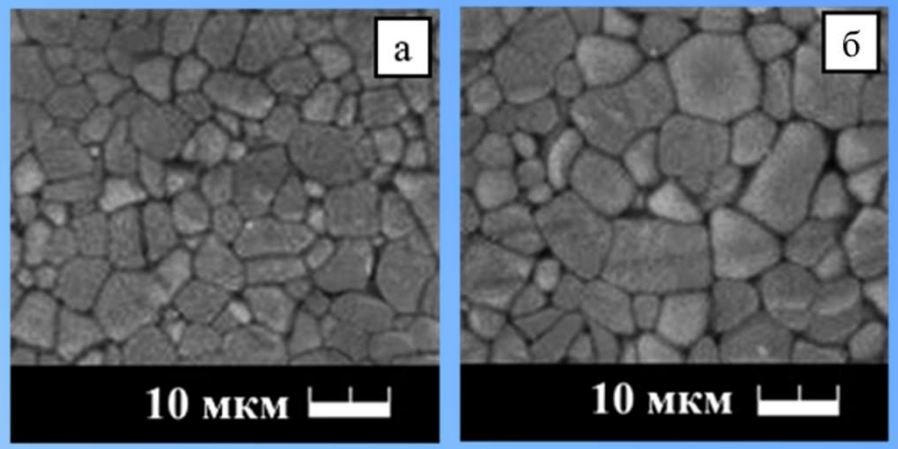


Тангенс діелектричних втрат $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$ при *x* = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

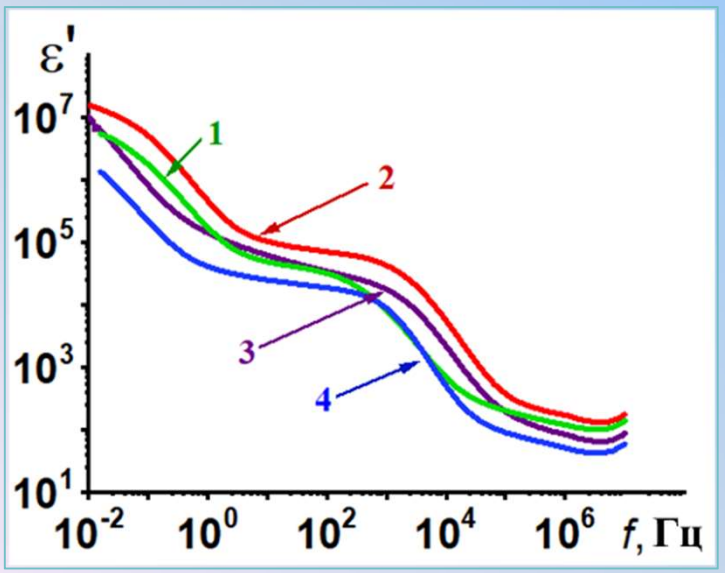
Дослідження діелектричних властивостей керамічних зразків $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$



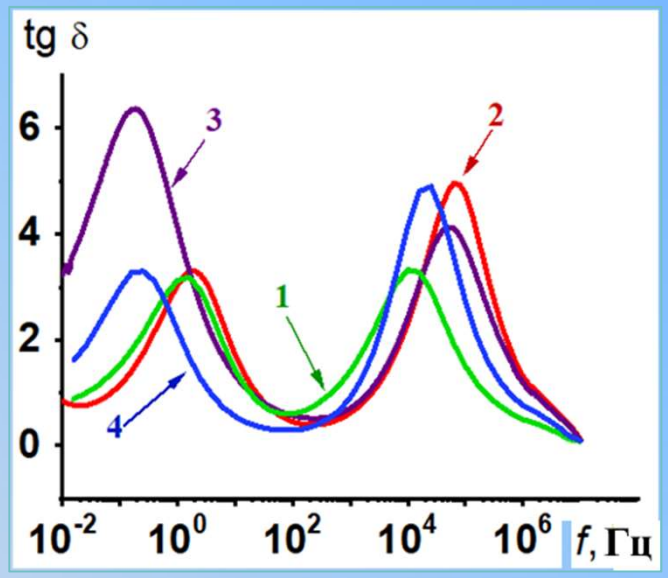
Діаграма комплексного імпедансу $La_{0,67}Li_{0,2}Al_{0,2}Ti_{0,8}TiO_3$



Мікроструктура керамічних зразків системи $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$, x = 0.1 (а), 0.3 (б).



Діелектрична проникність $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ при x = 0,05 (1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0,4 (4).



Тангенс діелектричних втрат $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ при x = 0,05 (1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0,4 (4).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що залежно від співвідношення вихідних реагентів у розчиннику DMF утворення однофазного перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ відбувається за різними схемами: через утворення 3 проміжних сполук (1:1), 4 та 2 проміжних сполук при співвідношенні 1:2 та 1:3 відповідно. Проміжними сполуками при використанні DMF є $(CH_3NH_3)_2(DMF)_xPbI_4$, $(CH_3NH_3)_2(DMF)_2Pb_3I_8$, $(CH_3NH_3)_3(DMF)PbI_5$, $(CH_3NH_3)_2(DMF)_2Pb_2I_6$. Встановлено, що структура перовськиту починає формуватися при температурі 20-25 °C. Початок утворення однофазного перовськиту залежно від співвідношення вихідних реагентів у DMF відбувається при різних температурах: 1:1 – 115 °C, 1:2 – 170 °C, 1:1 – 175 °C. Незалежно від співвідношення вихідних реагентів органо-неорганічний перовськит $CH_3NH_3PbI_3$ утворюється одного хімічного складу.

Встановлено, що при використанні розчинника DMSO незалежно від співвідношення вихідних реагентів PbI_2 та CH_3NH_3I у розчиннику DMSO утворення перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ відбувається через утворення 4 проміжних сполук: $(CH_3NH_3)_2(DMSO)_xPbI_4$, $(CH_3NH_3)_2(DMSO)_2Pb_3I_8$, $PbI_2{\cdot}2DMSO$, $PbI_2{\cdot}DMSO$. При співвідношенні вихідних реагентів 1:1 у розчиннику DMSO не вдалося отримати однофазний продукт перовськиту, завжди присутні сліди сполуки $(CH_3NH_3)_2(DMSO)_2Pb_3I_8$. Встановлено, що структура перовськиту починає формуватися при температурі 60 °C для плівок, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів 1:1, 1:2 та при 70 °C – при співвідношенні 1:3. Утворення однофазного перовськиту відбувається при різних температурах залежно від співвідношення вихідних реагентів: 1:2 – 190 °C, 1:3 – 205 °C.

Показано, що використання DMSO при синтезі перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ призводить до утворення більш стійких плівок до дії вологи та опромінення порівняно з використанням розчинника DMF. При цьому найстійкішими до зовнішніх дій є плівки, отримані при співвідношенні PbI_2:CH_3NH_3I – 1:3. Показано, що для підвищення стійкості перовськиту до дії вологи, кисню можна використовувати полімери: полівінілбутираль (PVB), цикло олефін кополімер (COC) та полівініденхлорид (PVDC).

Досліджено електрофізичні властивості органо-неорганічних перовськитів і показано, що ширина забороненої зони для плівок органо-неорганічних перовськитів, отриманих при співвідношенні PbI_2:CH_3NH_3I – 1:1, 1:2 і 1:3 у розчиннику DMF ширина забороненої зони складає 1,59; 1,62 і 1,57 еВ відповідно. При використанні розчинника DMSO та різного співвідношення вихідних реагентів ширина забороненої зони плівок перовськитів складає 1,57 (1:1); 1,53 (1:2) та 1,54 еВ (1:3).

Показано, що плівки органо-неорганічного перовськиту $CH_3NH_3PbI_3$ мають велику порівняно з товщиною плівки довжину дифузії неосновних носіїв заряду, яка становить при використанні розчинника DMF – 4,42 мкм (1:1), 1,19 мкм (1:2) та 4,75 мкм (1:3). Довжина дифузії неосновних носіїв заряду для плівок перовськитів, отриманих при використанні розчинника DMSO та співвідношення реагентів 1:1, 1:2 і 1:3 складає 1,20 мкм, 2,58 мкм та 1,61 мкм відповідно. Показано, що біля краю поглинання для перовськитів проявляється ефект Урбаха. Визначено характеристичні параметри ефекту Урбаха і величини граничного значення густини струму короткого замикання для плівок, отриманих при різному співвідношенні PbI_2:CH_3NH_3I в розчиннику DMF, DMSO.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив розчинника на електрофізичні властивості плівок перовськитів, отриманих при співвідношенні реагентів 1:2, і встановлено, що рухливість носіїв заряду в плівці перовськиту, отриманій в DMSO (μ = 67±5 см^2/В·с) на порядок вища, ніж для плівок, отриманих при використанні розчинника DMF (μ = 9,1±0,7 см^2/В·с). Густина носіїв заряду становить n = (3,8±0,3)·10^{19} м$^{-3}$ та n = (2,9±0,2)·10^{19} м$^{-3}$ при використанні розчинника DMF та DMSO відповідно. Встановлено, що плівка органо-неорганічного перовськиту, отримана при використанні DMSO, має вищу провідність, ніж плівка отримана з розчинника DMF. Отримані матеріали можуть бути використанні при створенні сонячних елементів.

Вперше показано, що тверді розчини зі структурою перовськиту в системі (1-x)$BaTiO_3$–x$Li_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ утворюються в концентраційних межах 0 ≤ x ≤ 0,6. Було показано, що нестабільний при кімнатній температурі титанат літію-вісмуту $Li_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ є кубічним з параметром елементарної комірки $a_{куб}$ = 4,0013 Å, додавання якого до титанату барію призводить до суттєвого зниження температури спікання кераміки та розмиття температури фазового переходу. В системі (1-x)$BaTiO_3$ – x$Li_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (0,08 ≤ x ≤ 0,15) значення діелектричної проникності становить 4·10^3 при 100 кГц, зміна діелектричної проникності не перевищує 30% в температурному діапазоні 100–145 °C.

В системі (1-x)$BaTiO_3$ – x$M_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (M = Na, K) показано, що додавання титанатів натрію- та калію-вісмуту призводить до зростання температури Кюрі твердих розчинів. Виявлено, що використання напівоксалатного методу синтезу твердих розчинів (1-x)$BaTiO_3$ – x$M_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (M = Na, K) дозволяє зменшити втрати вісмуту, натрію та калію при спіканні та підвищити температуру Кюрі порівняно з твердофазним методом синтезу.

Знайдено, що спікання кераміки у атмосфері повітря призводить до утворення твердих розчинів на основі (1-x)$BaTiO_3$ – x$M_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (M = Na, K) при x ≤ 0,3, що характеризуються «колосальною» діелектричною проникністю $\varepsilon > 10^3$ і низьким значенням тангенсу кута діелектричних втрат. Збільшення вмісту x в твердих розчинах на основі титанату барію призводить до розмиття фазового переходу. Знайдено, що найширший температурний інтервал де зміна діелектричної проникності не перевищує 15 % в системі (1-x)$BaTiO_3$ – x$Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ (0,1 ≤ x ≤ 0,2) спостерігається на частотах 0,1 Гц (20–300 °C) та 10^5 Гц (120–300 °C). В той час як в системі (1-x)$BaTiO_3$ – x$K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ найширший температурний інтервал де зміна діелектричної проникності не перевищує 15 % проявляється в частотному діапазоні 10^2–10^4 Гц (25–300 °C) при x = 0,1 та при 10^6 Гц (70–270 °C) при x = 0,2. Отримані високотемпературні діелектричні конденсаторні матеріали зі стабільною діелектричною проникністю у температурному інтервалі до 250°C можуть бути використані у гібридних електромобілях, авіаційній промисловості, розвідках нафти та газу, аерокосмічних системах.

Було розроблено новий метод синтезу карбонатним осадженням матеріалів на основі оксидів перехідних металів $CaCu_3Ti_4O_{12}$. Методом комплексного імпедансу було показано, що кераміка $CaCu_3Ti_4O_{12}$, синтезована методом сумісного осадження є електрично неоднорідною: зерно кераміки має низький опір, границі зерен – високий опір. Синтезована методом осадження кераміка характеризується зменшенням ε і tg δ з частотою і показує високі діелектричні характеристики ($\varepsilon \geq 10^4$, tg δ = 0,15 на частоті 1 кГц) для використання в якості конденсаторних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Керамічні зразки системи $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$ були синтезовані методом твердофазних реакції. Діелектрична проникність проходить через максимум ($\varepsilon \sim 4 \cdot 10^3$ при 1 Гц) в кераміці $La_{0,5}Li_{0,4}Na_{0,1}TiO_3$. Цей максимум можна пояснити двома протилежними процесами, а саме збільшенням рухливості іонів літію через збільшення розміру “вузького місця” та зменшенням вмісту та рухливості літію через зменшення кількості вакансій.

Показано, що однофазні тверді розчини в системі $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ в концентраційному інтервалі $0,15 \leq x \leq 0,3$, синтезовані методом твердофазних реакцій, утворюються при температурах вище 1200 ºС. Показано, що зразки системи $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ мають велике значення діелектричної проникності $\varepsilon > 10^5$ на низьких частотах ($f \leq 10$ Hz). Діелектричні втрати зростають зі збільшенням концентрації літію у $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$, що можна пояснити зменшенням розмірів структурних доменів зі збільшенням температури відпалу. Встановлено, що найкращими діелектричними характеристиками серед літій-вмісних матеріалів володіють тверді розчини $La_{0,5}Li_{0,5-x}Na_xTiO_3$ ($x = 0,1$): $\varepsilon = 24000 – 7000$, $tg\ \delta \approx 0,25$ при $f = 1$ Гц − 10 кГц; $La_{0,67}Li_xTi_{1-x}Al_xO_3$ ($x = 0,15$): $\varepsilon = 568000 – 23000$, $tg\ \delta \approx 0,45$ при $f = 1$ Гц − 10 кГц.

За матеріалами роботи опубліковано:

58 наукових праць. З них 1 розділ монографії, 23 статті у фахових виданнях (14 індексуються у міжнародній наукометричній базі Scopus), 31 тези доповідей та 3 патенти на корисну модель.

Сумарний h-індекс авторів: 4.

Загальна кількість цитувань робіт авторів: 28.