

Міністерство освіти і науки України

Національний університет «Львівська політехніка»

Цикл наукових праць
на здобуття щорічної премії Президента України
для молодих вчених

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ
НАКОПИЧЕННЯ, ЗБЕРЕЖЕННЯ ТА ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕНЕРГІЇ: ТЕОРІЯ
ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

1. **БАЛАБАН Оксана Василівна** – кандидат технічних наук, старший викладач закладу вищої освіти кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».
2. **МАТУЛКА Дарія Василівна** – кандидат технічних наук, старший викладач закладу вищої освіти кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

Львів - 2021

Реферат

Мета роботи:

З'ясування закономірностей зміни властивостей енергонакопичувальних частинок та наноструктур під дією зовнішніх фізичних полів в залежності від їх електронної будови, структурної організації, морфології як експериментальними методами, так і теоретичними розрахунками, на основі квантово-механічних підходів та моделей. Розроблення наукових основ накопичення і зберігання електричної енергії на квантовому рівні за основної участі електронів і їхніх спінів. Дослідження кінетики та термодинаміки процесу інтеркаляційного струмотворення; енергоємності пористого вугілля з природної сировини. Розробка шляхів досягнення високих значень добротності шаруватих структур та фایберів; встановлення змін поляризаційних характеристик планарних структур у постійному зовнішньому магнітному полі. Аналіз особливостей взаємодії подвійних електричних шарів в наноструктурах; дослідження електрон-електронної взаємодії у нанооб'єктах та впливу зовнішнього магнітного поля на енергетичний спектр таких об'єктів.

Наукова новизна:

1. Вперше досліджено особливості електрон-електронної взаємодії і показано їх вплив на фізичні властивості нанооб'єкту.
2. Вперше встановлено, що після ультразвукового опромінення нанопористого вугілля з різних видів природної сировини, питома ємність матеріалу немонотонним чином залежить від розміру частинок. У результаті опромінення зростання питомої ємності може сягати 50% (наприклад, для фракції 80 – 90 мкм). Це пояснюється впливом ультразвуку на електронну структуру матеріалів. Адже, після ультразвукового опромінення відбувається зміщення положення рівня Фермі і саме для фракції 80 – 90 мкм воно є максимальним (0,3 eV).

3. Вперше виявлено, що КОН модифікація, на відміну від ультразвукової обробки, значно підвищує значення питомої ємності комерційного матеріалу Norit Supra, порівняно з некомерційним вугіллям із хвоща польового, очевидно, за рахунок наперед зазначеної морфології вихідного матеріалу, малого розкиду частинок за розмірами.
4. Вперше проаналізовано вплив інтеркальованого атома на енергетичний спектр шаруватого кристалу в рамках моделі Кроніга-Пенні. Вплив проаналізовано в залежності від потенціалу впровадженого атома, а також від його геометричних розмірів.
5. Вперше встановлено, що ультразвукове опромінення природних мінералів є ефективним методом модифікування домішкової енергетичної топології. При цьому дія ультразвукового опромінення на структуру тальку і зміну енергії Гіббса Li^+ -інтеркаляційного струмотворення залежить від розміру частинок, про що свідчать фазові діаграми. Полімеризація поверхні MoS_2 літій-вмісним полімером призводить до росту розрядної ємності матеріалу в два рази.
6. Вперше виявлено ефект аномального зростання ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) коефіцієнта дифузії літію у інтеркалаті пірофіліту при низьких значеннях гостьового навантаження x з інтервалу ($0 < x < 0,3$), спричиненого дією ультразвукового опромінення за рахунок викликаной ним зміни домішкової енергетичної топології та взаємодії гість – господар.
7. Вперше з'ясовано, що мікрохвильове та ультразвукове опромінення напівпровідникових неорганічно/органічних наногібридизованих структур впливає на процеси струмопроходження. Ультразвукове опромінення GaSe <рідкий кристал(РК)> більше, ніж на порядок підвищує густину станів на рівні Фермі з одночасним суттєвим зменшенням розкиду пасткових центрів, а мікрохвильове опромінення МСМ-41<РК>, знижуючи тангенс кута електричних втрат у інфранизькочастотній області, забезпечує його поєднання із колосальним значенням діелектричної проникності, а це відкриває шлях для створення квантових акумуляторів електричної енергії.

8. Вперше встановлено основні електричні властивості нанофайберів, а також структур НВМ/ γ -Fe₂O₃ за кімнатних температур та у постійному магнітному полі.

9. Вперше методом електроспінінгу отримано нановолоконні двовимірні мати на основі суміші полібензімідазолу з телехелатним олігопероксидом. Доведено, що реакційноздатні пероксидні групи на поверхні нановолоконних матеріалів дали змогу їх модифікувати шляхом радикально ініційованого прищеплення полімерних ланцюгів різної природи. Проведені електрофізичні дослідження, показали, що отримано відмінні матеріали для активних елементів безгіраторних ліній затримки та конденсатори інфразвукових електромагнітних хвиль.

10. Вперше виявлено, що накладання магнітного поля під час вимірювань перпендикулярно до площини НВМ/ γ -Fe₂O₃ призводить до росту діелектричної проникності ϵ матеріалу і значення магнітоємнісного ефекту сягає 4000% в інфранизькочастотному діапазоні за кімнатної температури. З результатів вольт-амперних досліджень виявлено величину спінової ЕРС 50 мВ, а також, що визначальними процесами при перенесенні заряду у НВМ/ γ -Fe₂O₃ будуть тунелювання носіїв струму та його обмеження локалізованим зарядом, подібне до кулонівської блокади.

11. Вперше виявлено, що накладання магнітного поля під час вимірювань вздовж площини НВМ/ γ -Fe₂O₃ призводить до аномальної дисперсії діелектричної проникності – її росту при збільшенні частоти, що пов'язано з додатковою поляризацією, яка виникає при перескоковому перенесенні заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Тут величина «spin-battery» – ефекту сягає 410 мВ.

12. Вперше в рамках теорії збурення проаналізовано енергетичний спектр нанооб'єктів в залежності від величини зовнішнього магнітного поля і його напрямку. Показано, що енергетичний спектр нанооб'єктів залежить від розмірів досліджуваного об'єкта і від напрямку прикладеного зовнішнього магнітного поля.

13. Вперше, теоретично проаналізовано вплив зовнішнього магнітного поля на квантову ємність низько-розмірних об'єктів різної енергетичної топології.

14. Проведено теоретичні дослідження і проаналізовано їхню кореляцію із результатами експериментів.

Практична значимість:

1. Досліджені електрон-електронні взаємодії і отримана перенормована нетривіальна поведінка електронного спектру в наноб'єктах, яка проявляє себе на фізичних властивостях наноб'єктів. Із практичної сторони інформація корисна для синтезу матеріалів суперконденсаторів. Зокрема, величину ємності в пристроях, на основі подвійного електричного шару, можна контролювати шляхом зміни електронної підсистеми.

2. Аналіз впливу інтеркальованого атома на енергетичний спектр шаруватого кристалу в рамках моделі Кроніга-Пенні. Отримані результати теоретичних розрахунків і зроблені висновки корисні для подальшого практичного використання під час синтезу шаруватих структур, як конструкційних матеріалів пристроїв генерування та накопичення енергії.

3. Метод полімеризації поверхні наночастинок MoS_2 , що призводить до двократного росту питомої розрядної ємності матеріалу, як і метод ультразвукового модифікування природного мінералу пірофіліту, що забезпечує більш як тисячократне зростання коефіцієнта дифузії літію на початкових стадіях Li^+ -інтеркаляційного струмотворення, може бути широко застосований і для інших катодних матеріалів з метою забезпечення високої потужнісної спроможності.

4. Виявлені розмірно-ємнісні закономірності ефективності КОН модифікування, впливу ультразвуку на зарядонакопичувальні властивості нанопористого вугілля забезпечують суттєве підвищення експлуатаційних характеристик конденсаторів з подвійним електричним шаром у порівнянні з наявними на ринку.

5. Отримані опромінені мікрохвильовим електромагнітним опроміненням та/чи ультразвуком інноваційні матеріали, в яких поєднується надвисоке значення ϵ з низьким значенням $tg\delta$, є надзвичайно корисним для формування надвисокоємних радіочастотних конденсаторів, аналогічна комбінація ϵ і $tg\delta$ в області інфранизьких частот може бути використаною для створення квантових акумуляторів, в яких акумулювання і зберігання енергії реалізується не за рахунок електрохімічних процесів, а шляхом накопичення і зберігання електронів в міжфазних областях наноструктурованих систем.

6. Синтезовані магніточутливі наноструктури НВМ/ γ -Fe₂O₃ у магнітному полі демонструють високі значення магніто -резистивних та -ємнісних ефектів, що робить їх сенсорами магнітних полів, а також відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і розсіювання енергії в них. Отримані значення ЕРС у НВМ/ γ -Fe₂O₃ свідчить на користь створення активного матеріалу спінових конденсаторів.

7. Побудовані теоретичні моделі дають змогу прогнозувати зміни перебігу енергогенеруючих і енергоакумулюючих процесів у матеріалах при їх опроміненні ультразвуком, інтеркалюванні чужорідним атомом чи дії зовнішнього магнітного поля, а, отже, забезпечувати потрібні експлуатаційні параметри відповідних пристроїв на їх основі.

Основні науково-технічні результати:

В першому розділі досліджено пористі вугільні матеріали, а також запропоновано ефективні методи їх модифікування (ультразвукове, КОН, полімеризація) для отримання високих енерго-ємнісних характеристик накопичувачів енергії – конденсаторів з подвійним електричним шаром. Зростання питомої ємності (досягнуте значення питомої ємності сягає 158 Ф/г у фракції вугілля деревного 80 – 90 мкм після обробки ультразвуком, в той час як для вихідного матеріалу - 95 Ф/г) вугільних матеріалів після

ультразвукового опромінення відбувається, в основному, за рахунок його впливу на дефектну та електронну будову матеріалів (максимальне зміщення положення рівня Фермі становить 0,3 eV), а також за рахунок зміни розподілу пор за розмірами (від 4,6 нм до 1,9 нм у вугіллі з фруктових кісточок). Комбінуючи полімеризацію з ультразвуковою обробкою та КОН модифікацією, можна отримати значення питомої ємності до 87 Ф/г та 50 Ф/г у вугіллі Norit Supra та вугіллі на основі хвоща польового, відповідно. При цьому у вугіллі, на основі хвоща польового, значний розкид частинок за розмірами, а також значна кількість домішок (Si, Cl, K).

У **другому розділі** отримано перенормування електронного спектру в нанооб'єктах при $T = 0$ К в наближенні Хартрі-Фока. В якості моделі для відповідних досліджень була використана модель "частинка у нескінченно глибокій ямі", згадана модель підходить для якісного опису перенормування спектру в нанопластинах. Причина такої поведінки в його залежності від положення рівня Фермі при фіксованій ширині нанооб'єкта, пов'язана із розмірним квантуванням. Така перенормована нетривіальна поведінка електронного спектру може яскраво себе проявляти, зокрема, на фізичних властивостях нанооб'єктів.

В **третьому розділі** розглянули явище інтеркаляції як одночасний прояв геометричної зміни шаруватого кристалу і зміни потенціалу ван-дер-ваальсової щілини, які спричинені інтеркалатом. Обидва фактори залежать від особливостей інтеркалата – його розмірів, зарядового стану, взаємодії із кристалічною матрицею. Отримані результати встановили монотонно спадний характер ширин заборонених зон із ростом потенціалу ван-дер-ваальсової щілини при довільних значеннях її товщини. На противагу залежності таких зон при різних фіксованих значеннях потенціалу від має немонотонний характер.

Крім цього, експериментально підтвердили, що зазначені вихідні та модифіковані матеріали є ефективними для Li^+ -інтеркаляційного струмотворення. Після поверхневої модифікації літій-допованим

олігопероксидом розрядна ємність MoS_2 зростає більш як у 2 рази; спостерігається зникнення одних і поява інших фазових переходів II роду та інтервалів упорядкування. А ось ультразвукова обробка мінералів призводить до змін енергетичного рельєфу, внаслідок виникнення додаткового бар'єру для перенесення заряду; росту на порядок коефіцієнт дифузії іонів літію в тальку; до розширення області аномально високих значень коефіцієнта дифузії ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) іонів літію у пірофіліті на всю досліджену концентраційну вісь x .

В **четвертому розділі** встановлено, що ультразвукове опромінення призводить до росту діелектричної проникності ($3 \cdot 10^8$) наногібриду $\text{MCM-41} \langle \text{PK} \rangle$ у низькочастотній області та зменшення тангенса кута електричних втрат (< 1). Таке поєднання відкриває новий підхід до створення квантових акумуляторів. Отримані результати підтверджені теоретично на основі явища тунелювання. Синтезовані нові наноструктурні волоконні матеріали з прищепленими до поверхні функціональними полімерними щітками володіють неочікуваними властивостями і їх можна використовувати у надвисокоємних конденсаторах для потужних генераторів інфразвукових електромагнітних хвиль, що підтверджено імпедансними дослідженнями.

В **п'ятому розділі** проаналізовано вплив магнітного поля на квантову ємність нанооб'єктів різної енергетичної топології, а також досліджено зміни електронного спектру нанооб'єкта, форми прямокутного паралелепіпеда, розміщеного у зовнішньому магнітному полі, в залежності від розміру об'єкта. Результати квантово-механічних розрахунків такі:

- в рамках теорії збурень поправка на спектр з'являється лише починаючи із другого члена;
- величини поправок залежать як від величини магнітного поля \vec{B} та від його орієнтації відносно нанооб'єкта;
- у випадку калібровки Ландау (\vec{B} є направлене вздовж осі OZ), поправка не залежить від довжини нанооб'єкта в цьому напрямку;

- у випадку $\vec{A} = B(z, 0, \alpha y)$, для будь-якого параметра α із напівінтервалу $(0, 1]$, на відміну від калібровки Ландау, поправка залежить від трьох довжин наноб'єкта;
- встановлено, що для випадку $\vec{A} = B(z, 0, y)$ існує такий набір розмірів наноб'єкта в площині XOY для якого поправки є такі ж, як і для певних значень довжини вздовж.

Таким чином, щоб цілеспрямовано змінити електронний спектр наноб'єкта за допомогою магнітного поля, слід враховувати не лише орієнтацію наноб'єкта у магнітному полі, а й також його форму та взаємозв'язок між його геометричними характеристиками.

В шостому розділі, методом електроспінінгу синтезовано інноваційні нановолоконні композитні матеріали $\text{HBM}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на основі полівінілпіролідону. Визначено їх електропровідні та поляризаційні характеристики вздовж та впоперек планарних листів. Доведено можливість практичного використання матеріалу для створення безгіраторних ліній затримки, що підтверджено наявністю в них явища "від'ємної" ємності; застосування для виготовлення високоефективних конденсаторів радіочастотного діапазону, квантових накопичувачів енергії, а у магнітних полях – магнетоварікапів високої добротності завдяки своїм поляризаційним характеристикам. Отримання у магнітному полі у $\text{HBM}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ «spin-battery» ефекту, максимальною величиною 410 мВ, відкриває перспективи застосування матеріалу у спінових конденсаторах.

Загальна кількість публікацій: 89, з них 36 статей (20 статей у міжнародних журналах, що містяться в базі даних Scopus та/або Web of Science), 2 матеріалів конференцій у виданнях, що індексуються в базі даних Scopus та Web of Science.

Кількість публікацій за темою: 36, опублікованих у закінченій формі не менше ніж за рік до їх висунення: з них 15 статей у фахових наукових

виданнях (13 статей у міжнародних журналах, що містяться в базі даних Scopus та/або Web of Science [1-13]), 1 матеріали конференцій, що містяться в базі даних Scopus та Web of Science [16]. Отримані результати доповідалися на вітчизняних та зарубіжних конференціях та були опубліковані в 20 тезах доповідей. Згідно бази даних Scopus загальний індекс цитування публікацій складає 14, h -індекс = 3; бази даних Web of Science – 10, h -індекс = 2; бази даних Google scholar – 38, h -індекс = 4.

Старший викладач закладу вищої освіти
кафедри прикладної фізики
і наноматеріалознавства
Національного університету
“Львівська політехніка”

О.В. Балабан

Старший викладач закладу вищої освіти
кафедри прикладної фізики
і наноматеріалознавства
Національного університету
“Львівська політехніка”

Д.В. Матулка