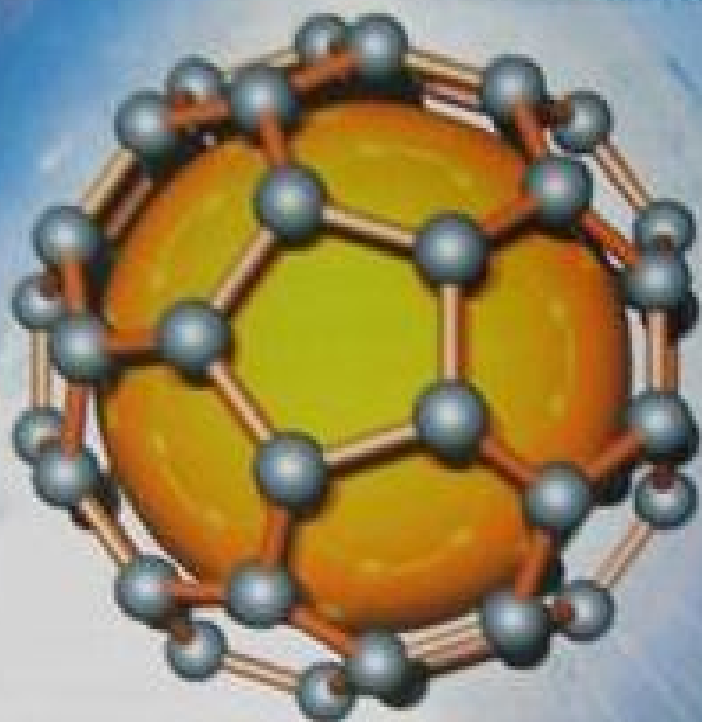


Міністерство освіти і науки, молоді та
спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника



ВІСНИК

*Прикарпатського
національного
університету*

імені Василя Стефаника

ВИПУСК XII

Серія Хімія ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

2011

УДК 547.791.8

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**



ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XII



Івано-Франківськ
2011

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ**

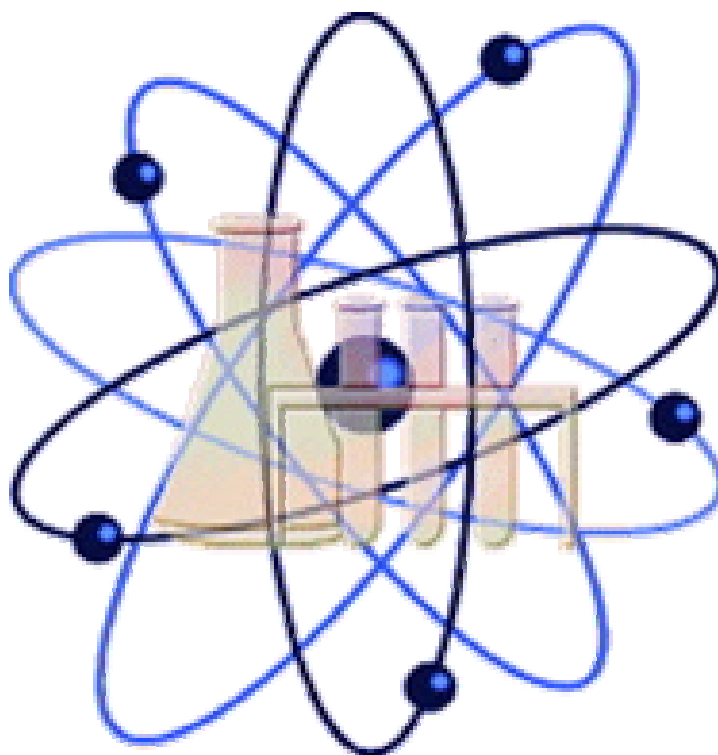
**Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника**

Серія ХІМІЯ

ВИПУСК XII



ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ТРИБОПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

ПЕРСОНАЛІ

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

ББК 541
В53

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 4 від 27.04.2011.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (*головний редактор*), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (*заступник головного редактора*), Л.М. СОЛТІС (*відповідальний секретар*), д.х.н., проф. Б.М. ГУЦУЛЯК, д.х.н., проф. В.О. ЛАВРЕНКО, д.т.н., проф. П.І. МЕЛЬНИК, д.ф.-м.н., проф. Б.К. ОСТАФІЙЧУК, д.х.н., проф. З.Г. ПІХ, д.х.н., проф. Д.М. ФРЕЙК, д.х.н., проф. О.В. ШИЙЧУК, к.т.н., доц. В.П. БЕЖЕНАР к.х.н., доц. О.М. ВЕРСТА, к.т.н., доц. І.Ю. КОСТІВ, к.т.н., доц. С.А. КУРТА, к.х.н., доц. Б.Л. ЛИТВИН, к.х.н. А.В. ЛУЦАСЬ, к.х.н., доц. Є.Р. ЛУЧКЕВИЧ, к.т.н., доц. М.П. МАТКІВСЬКИЙ, к.х.н. Л.Я. МІДАК, к.х.н., доц. Т.М. ТАРАС, к.х.н. Т.Р. ТАТАР-ЧУК, к.т.н., доц. М.І. ХОМА.

Адреса редакційної колегії:
76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718.
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія
Хімія. – Івано-Франківськ: 2011. – Випуск XII. – 175 с.**

Тематична спрямованість Вісника: за результатами досліджень і наукові оглядові статті та рецензії за розділами: неорганічна хемія, органічна хемія, аналітична хемія, фізична і колоїдна хемія, хемія високомолекулярних сполук, пластичні маси, радіохемія, трибохемія, хемія і технологія мастильних матеріалів, композиційні матеріали, хемічна технологія, біоорганічна хемія (хемічні науки), хемія твердого тіла (хемічні науки), фізика твердого тіла (фізико-математичні науки), математичні методи в хемії і хемічній технології, українська хемічна термінологія та номенклатура тощо.

Сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник адресується викладачам, студентам, науковим співробітникам вищих навчальних закладів, науковим співробітникам науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2011. – Part XII. – 175 p.**

The subject of Newsletter: the results of research and scientific review articles and reviews by section: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry, Analytical Chemistry, Physical and Colloidal Chemistry, Chemistry of Highly Molecular Compounds, plastic material, Radiochemistry, Tribochemistry, Chemistry and Engineering of Lubrication Oil, Composite Materials, Chemical Technology, Bioorganic Chemistry (chemical sciences), Chemistry of Solid State (chemical sciences), Physics of Solid State (physical and mathematical sciences), mathematical methods in chemistry and chemical technology, Ukrainian chemical terminology and nomenclature etc.

Scope of dissemination is a national. Journal addressed teachers, students, researchers of higher education institutions, researchers of scientific and research institutes of the National Academy of Sciences of Ukraine and the Academy of sectoral Ministries of Ukraine.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України. Свідectво про державну реєстрацію: Серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

Засновник: Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2011

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Наукове видання

ВІСНИК

**Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Серія Хімія. Випуск XII. 2011.**

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Ministry of Education and Science, Youth and Sport of Ukraine
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk

NEWSLETTER

Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk
Herald. Chemistry. Part XII. 2011.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences, Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.
Tel. 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

Листування

Катедра неорганічної та фізичної хемії,
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: sirenkog@rambler.ru

Correspondence

Department Inorganic and Physical Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.

E-mail: sirenkog@rambler.ru

Головний редактор: Миронюк І.Ф.

Старший редактор: Головчак В.М.

Літературний редактор: Сіренко Г.О.

Відповідальний за випуск: Солтис Л.М.

Комп'ютерний набір: автори статей.

Правка і верстка: Солтис Л.М.

Технічний редактор: Кузишин О.В.

Коректор: Гриців Н.

Під загальною редакцією доктора технічних наук, професора Сіренка Г.О.

Наукове видання зареєстроване Міністерством юстиції України.

Свідоцтво про державну реєстрацію серія КВ № 13140-2024 від 25.07.2007 р.

«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання

Передполіграфічна підготовка – Солтис Л.М.

Підписано до друку 27.04.2011 р. Формат 60×84. Папір офсетний. Гарнітура «Times New
Roman». Умовн. друк. арк. – 10,4. Обл. вид. арк. – 10,9. Замов. 50. Наклад 100 примір.

Видавець

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С.Бандери, 1, тел. 0342.71.56.22

В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк

Струмоутворення у літєвих джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Досліджено процеси струмоутворення літєвих джерел електричної енергії з катодом на основі наночастинок діоксиду титану різної кристалічної модифікації (анатаз або рутил), а також його гідратованих форм у вигляді метатитанової або ортотитанової кислоти.

Показано, що експериментальні гальванічні елементи при розряді до напруги 1,5 В у гальваностатичних умовах струмом густиною $C/250$ проявляють аномальну енергетичну спроможність не тільки за рахунок інтеркаляційних процесів вкорінення йонів літію у структуру наноматеріалу, але й в результаті формування на поверхні катоду літійвмісних фаз з продуктів взаємодії йонів літію з води.

Виявлено, що електрохімічний чарунці на основі гальванічної пари літій | 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні | нанорозмірний анатаз, основну енергетичну спроможність катоду літєвого джерела струму забезпечує електрохімічне формування гідроксиду та оксиду літію від взаємодії дисоційованої води з Li^+ , яка вивільнилась із структури TiO_2 під час вкорінення йонів літію у структуру анатазу. У випадку застосування наночастинок рутилу стрижневидної морфології в якості основи катодної композиції гальванічного елемента процеси струмоутворення відбуваються аналогічно, як і для анатазу, але додатково йде ще й синтез карбонату літію, який розкладається під дією фтористоводневої кислоти HF до LiF та H_2CO_3 .

Більш складний стадійний характер зміни величини коефіцієнта дифузії Li^+ , як показника механізму струмоутворюючої реакції у літєвому джерелі струму, фіксується для гідратованих форм діоксиду титану, що пов'язаний не лише з електрохімічними процесами інтеркаляції йонів літію у структуру наноматеріалу, але й з йонним обміном у випадку $\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ та електростатичною адсорбцією для $\text{H}_4\text{TiO}_4 \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$.

Найвище значення енергетичної спроможності літєвого джерела електричної енергії з катодом на основі наноаморфної метатитанової кислоти з шаруватою структурою забезпечене наступними стадіями електрохімічних процесів струмоутворення: адсорбцією йонів літію на поверхні H_2TiO_3 ; формуванням твердотілого пасиваційного покриття з Li_2CO_3 , LiOH та LiF ; йонним обміном Li^+ з протонами метатитанової кислоти; регенерацією солі електроліту надлишковою кількістю йонів водню і коагуляцією електрохімічно утвореного гідроксиду літію до оксиду літію.

Ключові слова: літєве джерело електричної енергії, гальванічний елемент, процеси струмоутворення, електрохімічна інтеркаляція, йонний обмін, синтез літійвмісних фаз.

V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk

Current Generation Processes of Lithium Sources with Cathode on the base of Hydrated Titania

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The current processes of lithium electric energy sources with the cathode based on titanium dioxide nanoparticles with different crystalline modifications (anatase or rutile), and its hydrated forms as metatitanic or orthotitanic acid have studied.

Shown that the experimental galvanic elements in the discharge voltage to 1,5 V in galvanostatic conditions of current density $C/250$ show anomalous energy capacity that is not by intercalation processes of lithium ions insertion in nanomaterial structure, as a result of formation in cathode surface lithiumcontaining phases from the reaction product of lithium ions and water.

Revealed that electrochemical cell on the base of the galvanic pair $\text{Li} | 1\text{M}$ solution LiBF_4 in γ -butyrolactone | nanosized anatase, the main of cathode energy capacity of lithium current source provides electrochemical formation of lithium hydroxide and lithium oxide from the interaction of dissociated water with Li^+ , which removal from TiO_2 with the lithium ions insertion in the anatase structure. In the case of rutile nanoparticles with needle-like morphology as the basis of galvanic elements cathodic composition current processes are the same as for anatase, but goes even further synthesis of lithium carbonate formation.

A more complex phasic nature of the Li^+ diffusion coefficient as the index of current generation reactions is fixed hydrated forms of titanium dioxide that is associated not only with the electrochemical processes of intercalation of lithium ions in the nanomaterial structure, but also from ion exchange in the case of $\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ and electrostatic absorbance for H_4TiO_4 .

Highest energy capacity of lithium source of electrical energy from the cathode on the basis of X-ray amorphous metatitanic acid with layered structure is provided with multiple stages of the current generation processes, namely adsorption of lithium ions on the surface H_2TiO_3 , forming solid passivation coating with Li_2CO_3 , LiOH and LiF , ion exchange of Li^+ with protons of metatitanic acid, regeneration salt electrolyte of excess hydrogen ions and coagulation electrochemically formed lithium hydroxide to oxide.

Key words: lithium source of electric energy, galvanic element, current generation processes, electrochemical intercalation, ion exchange, synthesis of lithium-containing phases.

Стаття постуила до редакції 10.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Створення автономних джерел електричної енергії з високою відновлювальною енергетичною спроможністю є найважливішим завданням сучасного матеріалознавства [1–3]. Прогнозується одержання нових електродних матеріалів із підвищеною питомою енергетичною ємністю, стабільних щодо структурної деградації у циклах зарядження / розрядження джерела струму [4]. Інший напрямок новітніх досліджень – вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме – одержання наноструктурних неорганічних речовин та композитів на їх основі з контрольованою морфологією наночастинок і наперед заданою атомною будовою [5–7].

2. Перспективними щодо вказаних вище застосувань розглядаються порошкові оксидні матеріали з частинками нанометричного розміру, в яких у процесі струмоутворення літійового джерела струму (ЛДС) ефективно використовуються як поверхневі, так і об'ємні позиції для локалізації йонів літію [7]. Окрім того, оксидний наноматеріал повинен мати стабільну структуру з міцним остовом, яка після накопичення дефектів впродовж десятків циклів зарядження / розрядження під типовою густиною струму забезпечуватиме стабільну енергетичну ефективність ЛДС [8].

3. Для створення ефективного літійового джерела струму необхідно розв'язати комплексну проблему матеріалознавства на межі неорганічної хемії, кристалохемії, хемії твердого тіла, електрохемії, фізичної хемії неводних розчинів, органічної хемії та хемії високомолекулярних сполук [9].

4. Порошковий діоксид титану (TiO_2) демонструє високу енергетичну спроможність під час використання його в якості електродного матеріалу ЛДС [10].

Теоретично розрахована максимальна питома енергетична ємність електродного матеріалу літійового джерела струму на основі діоксиду титану складає $335 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [11]. Автори [11] виявили, що в процесі електрохемічної інтеркаля-

ції йонів літію у TiO_2 здійснюється утворення фази LiTiO_2 .

Проведені нами дослідження енергетичної спроможности нанодисперсного діоксиду титану дозволили з'ясувати, що питома енергетика даного матеріалу значно перевищує аналітично визначені показники [12].

Цікавим є те, що із зростанням дисперсности частинок TiO_2 і відповідно ступеня гідратованости матеріалу, його енергетична спроможність зростає. Так, для анатазних наночастинок із загальною формулою $\text{TiO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ питома енергетична ємність складає $800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [13], а для рутильного наноматеріалу – $1100 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [14]. Зафіксована нами питома енергетична ємність ЛДС з катодом на основі пірогенного діоксиду титану при розряді даного джерела у гальваностатичному режимі до $1,5 \text{ V}$ (густина струму $\sim 6,5 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$) становила близько $3400 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [12]. За аналогічних умов розряду гальванічного елементу, в якому основою катодної композиції була наноаморфна гідратована форма TiO_2 метатитанова або ортотитанова кислота, спостерігали досягнення питомої енергетичної ємности відповідно на рівні 2800 та $800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [15–16].

5. Отже, у даній роботі поставили за мету провести комплексне вивчення струмоутворення модельних літійових джерел струму в катодах на основі діоксиду титану, який являв собою нано-кристаліти анатазу чи рутилу або наноаморфні гідратовані форми, а саме метатитанова чи ортотитанова кислота. Дослідження стосувались кінетики вкорінення йонів літію у структуру катодних матеріалів та з'ясування перебігу електрохемічних реакцій на поверхні нано-розмірних частинок електродного матеріалу.

I. Експериментальна частина

1.1. Одержання дослідних зразків TiO_2 .

1. Титановмісним прекурсором під час одержання ультрадисперсного TiO_2 та його гідратованих форм служив тетрахлорид титану (TiCl_4), фірми Merck. Він містив $99,9\%$ мас.

основної речовини, а його густина за температури 293 К становила $1,73 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Процес синтезу дослідних зразків діоксиду титану передбачав спочатку гідроліз охолодженого тетрахлориду титану (температура нижче 268 К) у хлористоводневій кислоті (36 % водний розчин HCl), у результаті якого отримували розчин гідрокомплексних йонів $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ (загідролізований продукт володів $\text{pH} \sim -3,5$). Масове співвідношення між TiCl_4 та H_2O становило 1,4 : 1,0.

2. Під час одержання наночастинок анатазу загідролізований продукт розкисляли NaHCO_3 . У лужному реакційному середовищі ($\text{pH} \sim 8,0-10,0$) відбуваються зміни хемічного складу та заряду титановмісних гідрокомплексів. За таких умов із гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_5(\text{OH}_2)]^-$ за температури 313–333 К на протязі 2–4 год. утворювалися еліпсоїдні наночастинки анатазного діоксиду титану (дослідні зразки 1, 2).

3. У кислому реакційному середовищі $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ з $\text{pH} \sim 1,0$ (формували шляхом розкислення $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{4+}$ дистильованою водою та барботуванням CO_2), за температур 303–313 К на протязі 3–6 год. утворювалися стрижневидні наночастинки рутилу (табл. 1, дослідний зразок 3). Уведення етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у реакційне середовище у кількості 10 або 30 % приводило до формування добре закристалізованих стрижневидних наночастинок рутилу (табл. 1, дослідні зразки 4 та 5).

Частинки TiO_2 відділяли від рідкого середовища за допомогою вакуум-фільтра, відмивали

дистильованою водою від йонів Cl^- , Na^+ та висушували до постійної маси за температури 423 К.

4. Для синтезу метатитанової кислоти H_2TiO_3 (табл. 1, дослідний зразок 6) конденсаційний процес утворення частинок Na-титанату забезпечували введенням у титановмісний прекурсор $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ гарячого водного розчину NaOH (температура $\sim 353 \text{ К}$).

Відмивку синтезованого продукту від адсорбованих речовин маточного розчину здійснювали з використанням дистильованої води. Процес відмивки припиняли при відсутності у промивній воді йонів хлору та натрію.

5. Заміщення йонів натрію на йони водню у сформованому суспензійному матеріалі проводили шляхом її підкислення соляною кислотою до $\text{pH} = 3,5-4,0$ і витримували за кімнатної температури на протязі 8 год. Після цього частинки із суспензії осаджували за допомогою центрифуги і повторно відмивали дистильованою водою від йонів хлору.

6. Для одержання H_2TiO_3 у вигляді сухого порошкового матеріалу суспензію концентрували з допомогою вакуум-фільтра і висушували за температури 378 К на протязі 1 год.

7. Конденсаційний процес для формування ортитанової кислоти H_4TiO_4 (табл. 1, дослідний зразок 7) здійснювали шляхом змішування порошкового NaHCO_3 з реакційним середовищем прекурсора, що спричинило зростання pH із мінусового значення до 5 - 6 без різкого зростання температури (від 278 К до 298 К на протязі 1 год.).

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості дослідних зразків

Номер дослідного зразка	$S_p, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Фазовий склад	Форма та розміри ОКР, нм	Розміри проточастинок за TEM, нм	Ступінь гідратованості TiO_2 , % мас.	Вміст CO_3^{2-} та HCO_3^- груп, %	Узагальнена формула матеріалу
1	118	анатаз	еліпсоїди, 5×7	10×15	6,7	0,2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$
2	14	анатаз	призми, ~ 130	$80 \div 300$	0,3	0,1	$\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$
3	165	рутил	стрижні, 3×8	3×15	9,2	1,2	$\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$
4	61	рутил	стрижні, 5×12	6×235	5,0	2,5	$\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$
5	10	рутил	стрижні, 10×25	$15 \times 50 \div 200$	3,0	1,3	$\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$
6	240	-	-	9 – 15	21,6	5,7	$\text{TiO}_2 \cdot 1,03\text{H}_2\text{O}$
7	310	-	-	3 – 5	35,3	1,5	$\text{TiO}_2 \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$

Відмитий та відділений від води продукт висушували за температур 291–297 К у ексикаторі, в якому частина об'єму була заповнена

попередньо дегідратованим силікагелем.

1.2. Методи дослідження будови та електрохімічних властивостей дослідних зразків

TiO₂.

1. Термічну дегідратацію синтезованих матеріалів вивчали методом дериватографії на синхронному термоаналізаторі NETZSCH STA 449 F3 Jupiter за швидкості нагріву 10 град. · хв.⁻¹

2. Питому поверхню (S_n) синтезованих порошкових матеріалів вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірювання не перевищувала 6%. Для уточнення значень S_n наноматеріалів додатково здійснювали вимірювання за допомогою порометра Quantachrome NOVA 2200e.

3. Морфологію частинок TiO₂ та катодних матеріалів ЛДС на їх основі досліджували методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на приладах JEM-100 CX II та JSM 2100F з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F. Прискорююча напруга під час роботи мікроскопу становила 100 кВ та 200 кВ відповідно.

4. Інфрачервоні спектри дослідних зразків реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млинку 10 хв. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору платівку розміром 20 x 5 мм².

5. X-променевофазову аналізу (ХФА) досліджуваних матеріалів проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалось за схемою Бреґа-Брентано.

В якості базового зразка використали діоксид титану з розмірами кристалітів 3-10 мкм (фірма SIGMA-ALDRICH, США). Повна ширина на половині висоти його дифракційного рефлексу для кута 2θ = 26,634° становила 0,367.

6. Повнопрофільна рїтвелдївська аналіза отриманих дифрактограм TiO₂ виконувалася з використанням програмного забезпечення FULLPROF, в якому симуляційне відтворення форми ОКР здійснювали за методикою Рїтвелда [16]. Оскільки рефлекси на дифрактограмах досліджуваних матеріалів та базового зразка є згортокою компонентів у формі аналітичних функцій Гавса та Лоренца, тому уширення дифракційних рефлексів, яке зумовлене впливом дисперсности зразка, є лінійною комбінацією сферичних гармонїк.

Вклад розміру та форми ділянок когерентного розсіювання матеріалу β_n в інтегральну ширину рефлексу з дифракційним вектором \vec{H} розраховували за формулою:

$$\beta(\vec{H}) = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{hkl} a(hkl) \{y(hkl)[\Theta(\vec{H}, \Phi(\vec{H}))]\}, \quad (1)$$

де $\{y(hkl)[\Theta(\vec{H}, \Phi(\vec{H}))]\}$ – дійсні частини сферичних гармонїк, розрахованих за методикою [17];

$\Theta(\vec{H}), \Phi(\vec{H})$ – сферичні координати вузла оберненої ґратки на поверхні сфери Евальда з радіусом $|\vec{H}| = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$;

a(hkl) – числові коефіцієнти які визначалися за Лаве-класом симетрії кристалїчної ґратки досліджуваного матеріалу.

Апроксимацію дифракційного профїлю рефлексів здійснювали суперпозицією псевдо-Войтївських функцій за методикою Томсона-Кокса-Гастїнга [18].

7. Дослідні макети електрохімічних джерел на основі гальванїчної пари металїчний лїтїй | катод склали за трїохелектродною схемою у рукавичному боксі з аргоном, де вміст парів води і кисню не перевищували 5 мільйонних часток.

8. Полярїзаційний і порівняльний електроди розміром 10 × 5 × 0,5 мм виготовляли з металевого лїтїю, а катод формували шляхом намашування робочої суміші на нїкелеву сітку з подальшим ущїльненням суміші за допомогою пресу. Робоча сумїш мїстила 10 % ацетиленової зґури (струмопровідна домїшка), 2 % ПТФЕ (зв'язуюча речовина) та 88 % катодного матеріалу (одна з синтезованих кристалїчних форм TiO₂ або його наноморфні форми у вигляді метатитанової або ортотитанової кислот). Для вилучення з катодного матеріалу тільки фізично адсорбованої води його висушували у сушильній шафі за температури 378 К на протязї 3 год. Електроди поміщали у скляний бюкс, наповнений неводним електролітом на основі апротонного розчинника (1М розчин LiBF₄ у γ - бутиролактонї).

9. Кїнетичні процеси інтеркаляції йонів лїтїю у структуру TiO₂, формування лїтїйвмісних фаз на поверхні наночастинок катодного матеріалу при розрядї експериментального ЛДС до напруги 1,5 В досліджували методом спектроскопії електродного їмпедансу (CEI) за допомогою амплїтудно-частотного аналізатора Autolab PGSTAT 30 (ECONEMIE, Голляндїя), який був укомплектований модулем FRA 4.9.005. Даний пристрій був використаний також для реєстрації та запису циклічних вольтамперограм зі швидкістю розгортки потенціалу 10⁻⁴ В · с⁻¹. Годографи їмпедансу знімалися у координатах Найквіста z' - z'', де z' = -ImZ і z'' = ReZ – уявна та дійсна складова їмпедансу Z відповідно.

10. Під час моделювання електрохімічних процесів струмоутворення в ЛДС використовували експериментальні результати CEI. З цією метою будували еквівалентну електричну схему (ЕЕС), яка мїстила елементи, що відповідають реальним фізичним процесам у досліджуваній електрохімічній системї при змїні частоти струму на межї електрод / електроліт (ν = 10⁻³ – 10⁶ Гц).

Розрахунок параметрів ЕЕС здійснювали за допомогою комп'ютерної програми Zview 2.2 (Scribner Associates Inc., США). Підбір елементів ЕЕС проводили шляхом оптимізації її параметрів та мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля вимірюваного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для вибраної еквівалентної схеми.

11. Розрахунок величини коефіцієнта дифузії йонів літію (D) у катодний матеріал здійснювали за рівнянням [19]:

$$D = \frac{(dE/dq)^2}{4\pi f \rho^2 (\text{Im}Z)^2}, \quad (2)$$

де $\text{Im}Z$ пов'язана з частотою струму f залежністю

$$-\text{Im}Z = W\sqrt{4\pi f}. \quad (3)$$

Зв'язок між E та x визначається з квазірівновагової розрядної кривої, тобто залежності E від величини перенесеного через зовнішнє коло електричного заряду q . Очевидно, що

$$dq = dxnF / \rho, \quad (4)$$

де ρ – густина активного матеріалу катоду.

Витрата йонів літію в електрохімічному процесі ЛДС (x) визначали за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m}, \quad (5)$$

де n – кількість електронів, що задіяна в окисаційно-відновних реакціях за участю одного атому літію;

F – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль);

M – молярна маса активної основи катоду;

m – маса активної основи катоду;

I – струм;

t – час розрядження електричного джерела.

Параметр x фактично вказує на кількість хемічних еквівалентів літію, що задіяні у процесі струмоутворення.

Із рівняння (5) витікає формула для розрахунку питомої електричної ємності катодного матеріалу (P) як основного показника енергетичної спроможності катоду:

$$P = nF \frac{x}{M}. \quad (6)$$

Для встановлення енергетичної спроможності катоду, розрядження дослідних літєвих джерел струму здійснювали у гальваностатичному режимі за густиною струму $20 \text{ мкА} \cdot \text{г}^{-1}$ ($C/250$) до напруги $1,5 \text{ В}$ як нижньої межі електрохімічного «вікна» гальванічного елемента з літєвим анодом.

Зйомку годографів імпеданса проводили після крокового відключення дослідного електрохімічного джерела струму від навантаження і його релаксації на протязі 12 год. (крок = $0,05x$).

12. Морфологію та хемічний склад катодного матеріалу після електрохімічного вкорінення літію досліджували шляхом розміщення електроду в олеїновій кислоті за подальшою його

дегазацією у вакуумній камері ТЕМ.

II. Результати та обговорення

1. Комплексні дослідження кінетики електрохімічного вкорінення йонів літію у структуру електродного матеріалу та електрохімічних реакцій на поверхні катоду ЛДС здійснено насамперед за допомогою імпедансної спектроскопії.

У цілому проаналізувавши спектри імпедансу, виявлено, що у літєвих джерелах електричної енергії процеси струмоутворення відбуваються не тільки за рахунок вкорінення йонів літію у структуру наноматеріалів, але й у результаті формування на поверхні катоду літєвмісних фаз.

Приведені на рис. 1 розрядні криві ЛДС з катодом на основі анатазного TiO_2 засвідчують залежність енергетичної ємності катодного матеріалу від розрядного струму та ступеня гідратованості катодного матеріалу. Із зростанням величини розрядного струму енергетична спроможність джерела зменшується. Водночас наявність структурної води у катодному матеріалі сприяє зростанню його енергетики.

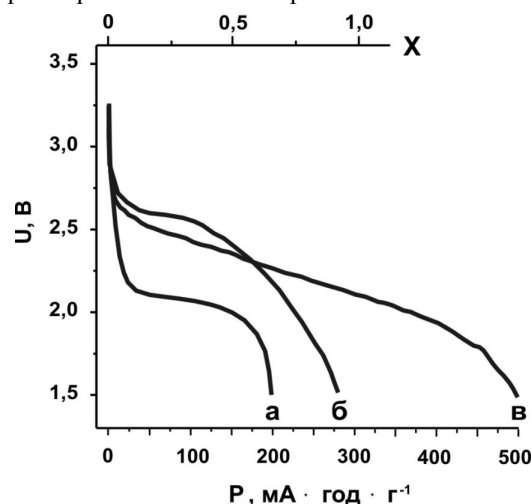


Рис. 1. Розрядні криві ЛДС, що відображають процес електрохімічного вкорінення йонів літію у катод на основі слабогідратованого анатазу $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ (зразок 2) струмом 100 мкА (а) та 20 мкА (б), а також джерела з катодним матеріалом анатазний $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (зразок 1) струмом 10 мкА (в).

При розрядженні ЛДС з катодом на основі нанорозмірного анатазу струмом у режимі $C/10$ (100 мкА) гальванічний елемент проявив питому енергетичну ємність $\sim 200 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 1, а). Проте, плато напруги при $2,1 \text{ В}$ забезпечено не за рахунок інтеркаляційного механізму струмоутворення, а, ймовірно, через електрохімічний синтез гідроксиду літію, оскільки згідно [20–22], електрохімічна інтеркаляція йонів літію в анатаз характеризується тільки повільним спадом напруги від $1,7 \text{ В}$ до $0,02 \text{ В}$.

2. Гальваностатичний розряд літійового джерела струму з катодом на основі слабгідратованого анатазу струмом 20 мкА (C/250) забезпечив питому енергетичну ємність електрохімічного джерела $\sim 300 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 1, б). Внесок у загальну енергетичну спроможність катоду ЛДС забезпечило карбонатне покриття анатазних наночастинок $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ за рахунок реакції електрохімічного утворення карбонату літію (Li_2CO_3). Подібний процес струмоутворення зафіксований авторами [23] при дослідженні літій-кисневого акумулятора. Напряга формування Li_2CO_3 становила 2,3–2,6 В.

Приведені на рис. 2, а зображення частинок анатазного TiO_2 (зразок 1) дозволяють виявити, що вони мають розмір 10–20 нм. Причому кожна частинка сформована із нанокристалітів еліпсоїдної форми діаметром 3–6 нм і довжиною 4–10 нм.

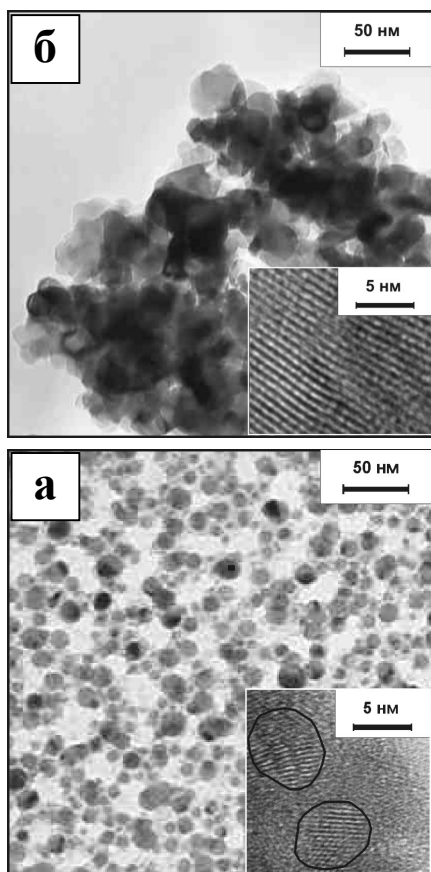


Рис. 2. Світлинні наночастинок анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (зразок 1) до прожарювання (а) та після прожарювання (б) за температури 673 К (зразок 2).

Присутність на поверхні наночастинок синтезованого анатазу адсорбованої води та карбонатних груп підтверджують отримані ІЧ спектр (рис. 3) та дериватограма (рис. 4).

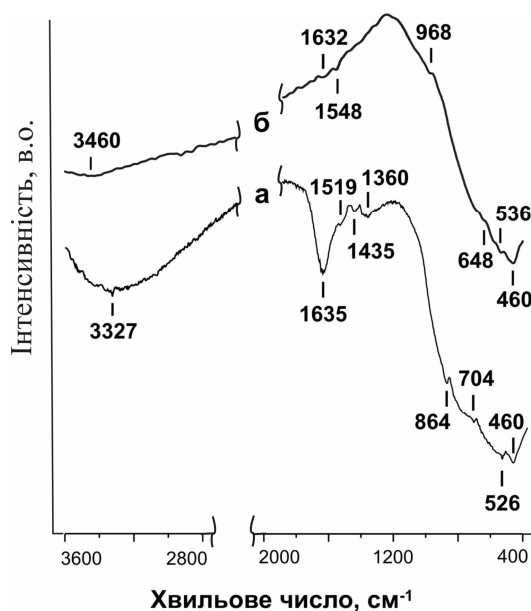


Рис. 3. ІЧ спектри анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання (а) та після прожарювання за температури 673 К (б).

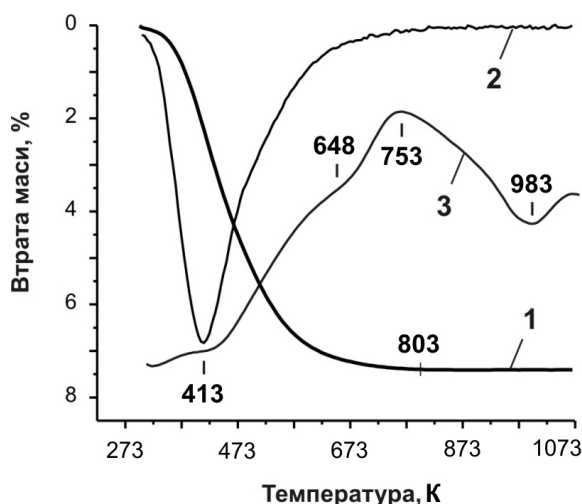


Рис. 4. Термогравіметрична (1), диференціально-термічна (2) та диференціально-термогравіметрична залежності, що отримані під час дериватографічної аналізи анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

ІЧ спектри анатазного TiO_2 (рис. 3) засвідчують наявність хемосорбованих карбонатних CO_3^{2-} та карбоксильних HCO_3^- груп [23] (смуги при 1548–1519; 1435; 1360 і 704 cm^{-1} та 648 і 864 cm^{-1} відповідно). Смуги при 3460–3327 та 1635–1632 cm^{-1} пов'язані з валентними та деформаційними коливаннями адсорбованих молекул H_2O [24]. Дериватографічні дослідження анатазу (рис. 4) дозволяють з'ясувати, що втрата маси порошкового матеріалу під час нагрівання до 1073 К пов'язана, головним чином, з вилученням капсульованої у структурі TiO_2 фізично адсорбованої води та гідроксильних груп. Максимальна швидкість вилучення води реєструється за температури 413 К (рис. 4, крива 2).

Молекули CO_2 , які є продуктом деструкції хемосорбованих карбоксильних груп, вилучаються з наноматеріалу в температурному інтервалі 633-803 К.

Вид характерних діаграм Найквіста для модельних ЛДС з катодами на основі анатазного діоксиду титану загальної формули $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ у діапазоні x від 0 до 0,75 наведено на рис. 5.

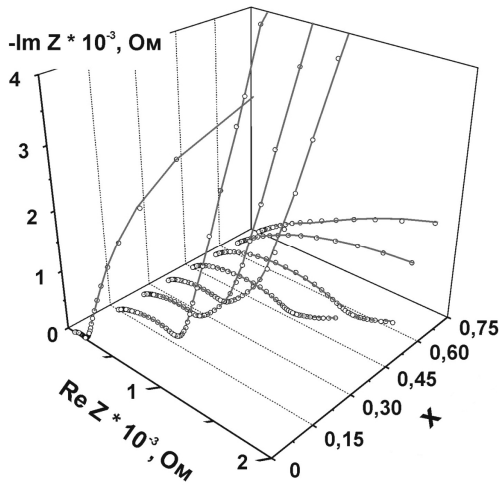


Рис. 5. Діаграми Найквіста ЛДС з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ для різних стадій його розрядження: точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

Зміна напруги відкритого кола (НВК) тестового гальванічного елемента з катодом на основі $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного до катоду йонів літію (x), яка показана на рис. 6, підтверджує багатостадійність процесу струмоутворення у результаті адсорбції йонів літію на

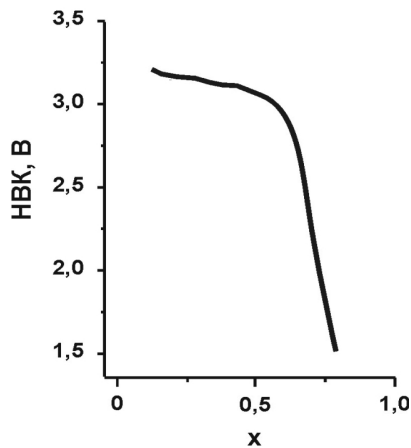


Рис. 6. Зміна напруги відкритого кола ЛДС з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного до катоду літію. поверхні катоду без інтеркаляції у анатазну структуру: напруга відкритого кола майже не змінюється при $0 < x \leq 0,35$, у той час при інтеркаляції йонів літію НВК рівномірно спадає при $0,35 < x \leq 0,5$ та при формуванні на поверхні

частинок TiO_2 слабопровідних літійвмісних фаз спостерігається різкий спад НВК при $x \geq 0,65$. Подальше вкорінення йонів літію в катод у режимі гальваностатичного розряду не відбувалось, оскільки йшов різкий спад напруги гальванічного елемента від 3,0 В до 1,5 В.

3. Моделювання годографів для анатазу шляхом підбору ЕЕС (рис. 7) дозволило розрахувати D та виявити, що для значень $0 < x \leq 0,35$ спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузійному перенесенню йонів літію в об'ємі частинок TiO_2 та на їх межах (рис. 8).

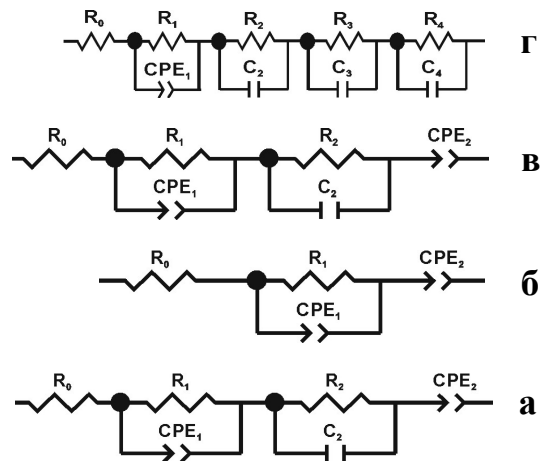


Рис. 7. Еквівалентні електричні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ при різних витратах літію: $0 < x \leq 0,35$ (а); $0,35 < x \leq 0,55$ (б); $0,55 < x \leq 0,65$ (в) та $0,65 < x \leq 0,75$ (г).

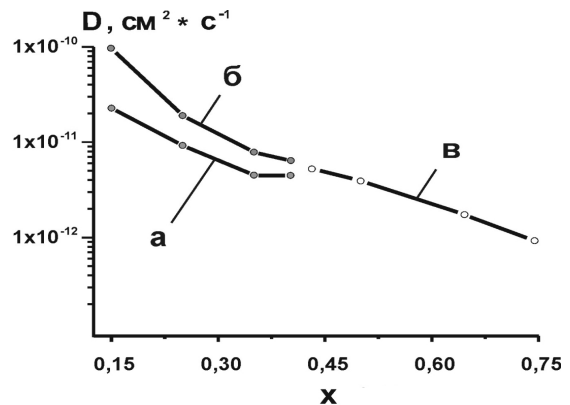


Рис. 8. Залежність коефіцієнтів дифузії йонів літію під час вкорінення у електропровідні фази [Li-ГБЛ], LiF, Li_2CO_3 (а), анатаз (б) та слабоелектропровідні фази LiOH та Li_2O (в) від витрати літію на струмоутворення у катодному матеріалі на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$.

Зміна коефіцієнта дифузії йонів літію під час вкорінення у катодний матеріал на основі дегідратованого анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$ показана на рис. 9. Лінійна залежність зменшення D у межах від $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ до $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при

розрядженні літійового джерела струму від 0 до $0,8x$ вказує на одностадійність процесу струмоутворення, який пов'язаний із інтеркаляцією йонів літію у структуру матеріалу на вакантні місця, а саме у незайняті атомами титану позиції в центрі кисневих октаедрів.

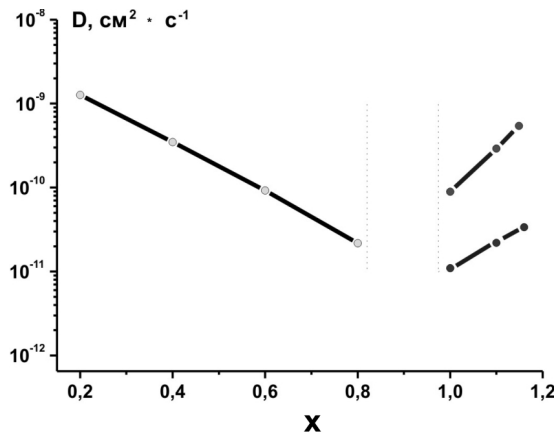


Рис. 9. Залежність коефіцієнтів дифузії Li^+ при їх вкоріненні у катодний матеріал на основі дегідратованого анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,02\text{H}_2\text{O}$.

На завершальному етапі розрядження гальванічного елементу в межах $0,8 < x \leq 1,1$ струмоутворення здійснюється за іншими двома механізмами. При їх реалізації величина коефіцієнта дифузії йонів літію зростає. Ймовірно, що зазначені процеси пов'язані з дифузійним перенесенням Li^+ в об'єм на межі літійпровідних зерен новоутворених острівців пасивуючої плівки, яка являє собою фазу LiF .

Після блокування поверхні катодного матеріалу пасивуючою плівкою електрохімічна інтеркаляція у діоксид титану припиняється, а дифузія Li^+ продовжується у зернах LiF .

4. Оптимальні результати при фітингу експериментальних кривих діаграм Найквіста щодо анатазу були отримані при застосуванні еквівалентних схем, базованих на моделі Войта [25], яка описує не тільки електрохімічну інтеркаляцію йонів літію у «гостьову» структуру, але й йонну провідність твердотільних систем за умови неомогенності їх електричних властивостей.

ЕЕС включає у себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1 - CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення Li^+ через межу розділу частинка/електроліт та їх подальшої дифузії в частинці TiO_2), ланку R_2 - C_2 (моделює процес переходу йонів літію через подвійний електричний шар на межі розділу наночастинка/електроліт), а також іноді елемент постійної фази CPE_2 (відповідає за дифузію Li^+ у частинках струмопровідної добавки катоду).

Елементи постійної фази CPE при формуванні ЕЕС було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей

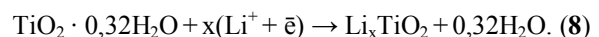
системи у просторі частот. Імпеданс елемента CPE визначався формулою:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{\text{CPE}_i T} (j\omega)^{-\text{CPE}_i P} \quad (7)$$

У залежності від значення $\text{CPE}_i P$ елемент постійної фази $\text{CPE}_i T$ може моделювати властивості елементів частотнозалежної розподіленої ємності C (при умові близькості $\text{CPE}_i P$ до 1) та дифузійного імпедансу Варбурга W (при умові близькості $\text{CPE}_i P$ до 0,5) [26].

При значеннях $0 < x \leq 0,35$ йони літію перед проникненням у матеріал адсорбуються на поверхні частинок катодного матеріалу. За цих умов елемент CPE_2 має зміст адсорбційної ємності, в той час як CPE_1 продовжує описувати дифузію літію в діоксиді титану, що логічно узгоджується з ростом опору стадії перенесення заряду R_1 . Вплив на хід діаграм Найквіста чинитиме процес формування на поверхні катодного матеріалу плівки продуктів реакцій взаємодією Li^+ з продуктами розкладу електроліту. При значеннях $0,35 < x \leq 0,65$ поверхня катодного матеріалу повністю покривається цими продуктами і CPE_2 і набуває змісту імпедансу Варбурга твердотільного шару з йонним типом провідності (рис. 7, б і в). Для значень ступеня вкорінення $x \geq 0,75$ елемент CPE_2 зникає, дифузійні процеси припиняються, струмоутворення відбувається тільки за рахунок перебігу на катоді електрохімічних реакцій формування літійвмісних фаз. Цей етап супроводжується появою нових меж розділу фаз, що пояснює включення у склад ЕЕС додаткових R-C ланок. Коефіцієнт дифузії йонів літію (рис. 8, крива в) через утворені слабопровідні літійвмісні фази LiOH та Li_2O стрімко спадає від 10^{-11} до 10^{-12} $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

5. Молекули води, що вивільняються із наночастинок TiO_2 внаслідок інтеркаляції Li^+ можна подати рівнянням:



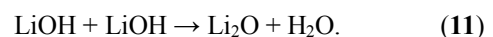
Негайно на їх поверхні дисоціюють з утворенням йонів OH^- та H^+ :



Від'ємно заряджені гідроксильні групи взаємодіють з йонами літію в електроліті та приводять до утворення молекул гідроксиду літію LiOH :

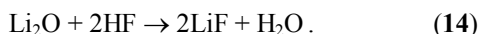
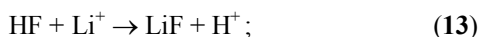


У свою чергу поліконденсація молекул гідроксиду літію обумовлює осадження на поверхні катодного матеріалу оксиду літію Li_2O :

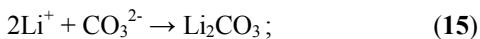


Крім реакцій (8)-(10) паралельно здійснюється взаємодія протонів з йонами BF_4^- :

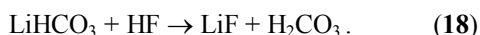




Хемосорбовані на поверхні наночастинок TiO_2 карбоксильні та карбонатні групи беруть участь в утворенні літійвмісних солей:



які в реакції з фтористоводневою кислотою також забезпечують утворення фази LiF:



Привертає увагу те, що реакції (11) та (14) відтворюють молекули води і забезпечують їх участь у процесі генерування іонів OH^- та H^+ , які, відповідно, беруть участь у реакціях, що забезпечують формування фаз Li_2O та LiF.

6. Циклічний характер участі молекул H_2O щодо перебігу окремих хемічних реакцій на поверхні катодного матеріалу забезпечує можливість утворення значної кількості літійвмісних фаз. Участь великої кількості іонів літію у даних електрохімічних процесах спричиняє відповідний електронний потік через зовнішнє коло гальванічного елемента.

7. Відомо, що сіль LiBF_4 сольватує у розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням у загальному комплексів $[\text{Li}-\text{ГБЛ}]^+$ та BF_4^- [27]. Такі позитивно заряджені комплекси поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та іонів літію до обірваних зв'язків кисню чи вуглецю та утворенням ефірних чи складноефірних груп [28].

X-променева фазова аналіза катодного матеріалу розрядження (анатазний $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$) літійового джерела струму дозволила виявити, що крім анатазу в катодному матеріалі присутні фази $\text{LiBF}_4(\text{H}_2\text{O})$ та LiF (рис. 10). Наявність фази LiF підтверджує перебіг побічних електрохімічних реакцій на поверхні наночастинок катодного матеріалу за участю молекул води та карбонатної кислоти, що вивільняються із структури електродного матеріалу згідно реакцій (8), (11), (14), (17) та (18).

Приведені на рис. 11 ІЧ спектри рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ вказують про наявність на поверхні частинок хемосорбованих карбонатних та гідрокарбонатних груп. Їм належать у спектрі оксидного матеріалу незначні за інтенсивністю смуги при 1550 – 1540 і 1421 cm^{-1} та 1370 і 1280 1011 – 1009 cm^{-1} відповідно [24, 29].

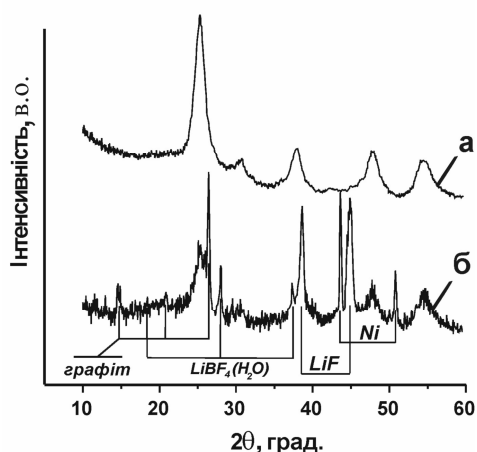


Рис. 10. Дифрактограма анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодного матеріалу на його основі після розрядження літійового джерела струму до $x = 0,75$ (б).

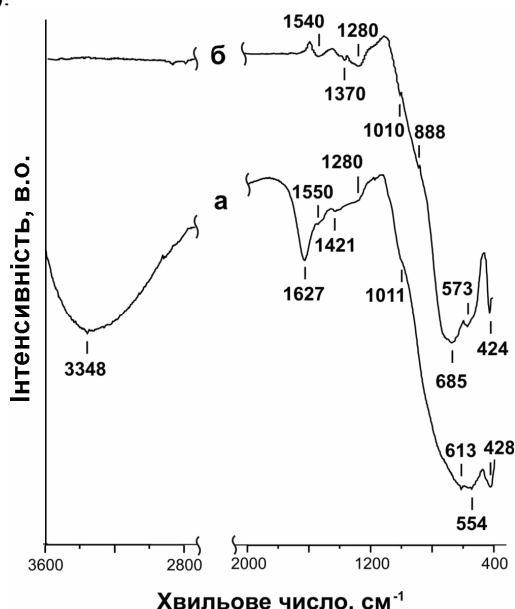


Рис. 11. ІЧ спектри рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ до прожарювання (а) та після прожарювання за температури 673 К (б).

8. Зображення первинних частинок та асоціатів дослідних зразків рутильного TiO_2 , одержаних за різних умов синтезу, показані на рис. 12.

Барботування вуглекислого газу в реакційне середовище ($\text{pH} \sim 0,8 - 1,5$) на стадії поліконденсаційного процесу за участю титановмісних гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$ приводить до утворення за температури 333 К стрижневидних частинок розміром 3×15 нм (дослідний зразок 3), які коагулюють і формують сферичні асоціати діаметром 500–800 нм (рис. 12, а).

Присутність у реакційному середовищі етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) змінює морфологію частинок рутильного TiO_2 . При вмісті 10 % мас. етилового спирту утворюються стрижні розміром 6×25 нм (дослідний зразок 4), які об'єднуються у асоціати у вигляді квітки розміром 200–300 нм (рис. 12, б).

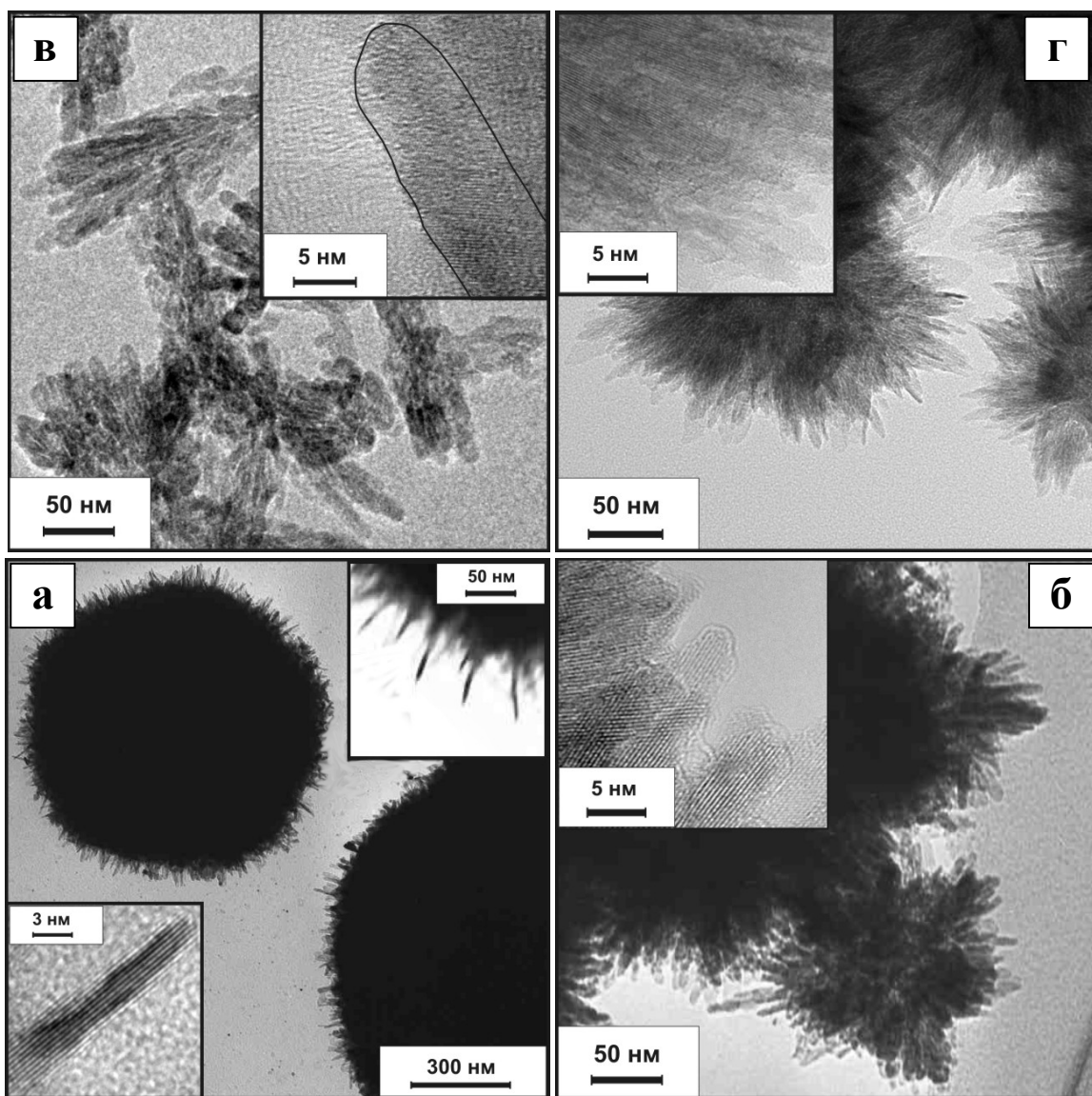


Рис. 12. Зображення первинних частинок та асоціатів рутильного TiO_2 , одержаних за різних умов синтезу: при барботуванні CO_2 у реакційне середовище на стадії поліконденсації гідрокомплексів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ (а); при додаванні у реакційне середовище етанолу в кількості 10 % мас. (б) і 30 % мас. (в) та при використанні в якості розкислювача порошка NaHCO_3 (г).

При збільшенні концентрації етилового спирту до 30 % мас. стрижні зростають у розмірах до $15 \times 50 - 150$ нм (дослідний зразок 5), а сформовані асоціати набувають сноподібної форми (рис. 12, в).

За інших умов, а саме при розкисленні реакційного середовища з $\text{pH} \sim -3,5$ до $\text{pH} \sim 1,0$ гідрокарбонатом натрію NaHCO_3 , утворюються квітковидні асоціати, які сформовані із частинок у вигляді голок 3×20 нм (рис. 12, г).

Прожарювання гідратованого діоксиду титану за температури 673 К приводить до повного вилучення із структури матеріалу капсульованої води та ОН груп. Це проявляється у відсутності у спектрі прожареного матеріалу смуг з максимумом при 3348 та 1627 cm^{-1} , які належать відповідно валентним та деформаційним

коливанням О–Н зв'язку в молекулах сорбованої води [24,30]. Водночас бачимо, що прожарювання оксидного матеріалу за температури 673 К не спричиняє вилучення карбонатних груп.

У спектрі гідратованого та дегідратованого рутилу смуги при $428-424 \text{ cm}^{-1}$ обумовлені модою E_g симетричних коливань октаедрів TiO_6 , а інші смуги при $573-554 \text{ cm}^{-1}$ та $685-613 \text{ cm}^{-1}$ ймовірно пов'язані з коливаннями зв'язків Ti-O та O-O . Можна бачити, що у малих частинках оксидного матеріалу максимуми зазначених смуг зміщені у напрямку коротких хвиль. Дане явище є проявом розмірного ефекту [31].

9. На рис. 13 показані розрядні криві літєвих джерел струму з катодом, виготовленим на основі стрижневидного рутилу, засвідчують, що при зменшенні розмірів частинок та відповідному

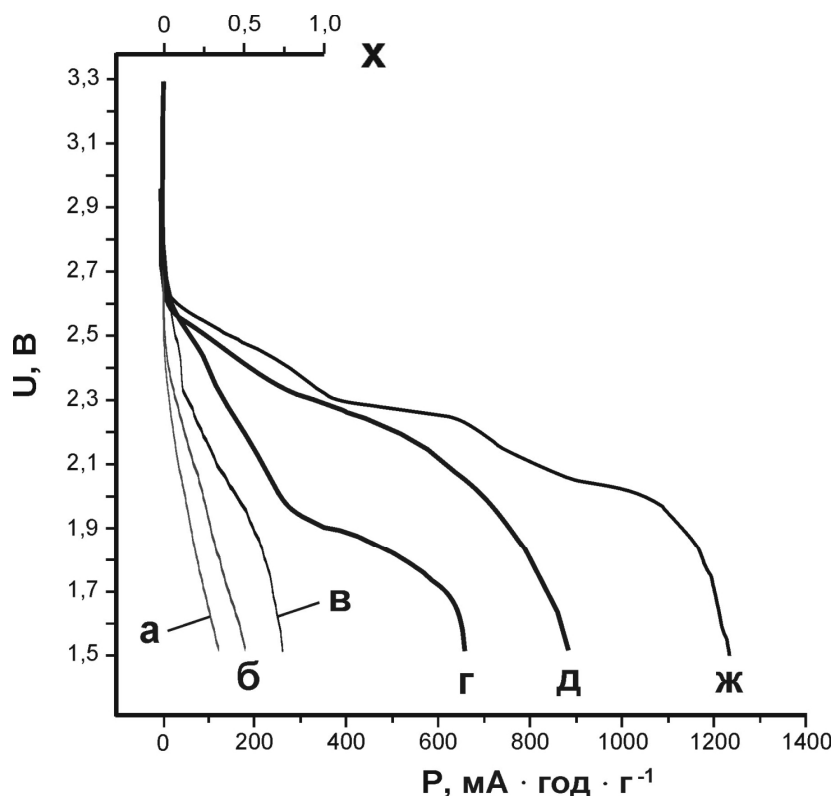


Рис. 13. Розрядні криві літєвих джерел струму, що відображають процес електрохімічного вкорінення Li^+ у катод на основі стрижневидного рутилу дослідних зразків 3 (а), 4 (б), 5 (в) струмом 100 мкА та дослідних зразків 3 (г), 4 (д), 5 (ж) струмом 10 мкА.

зростанні в їхньому об'ємі вмісту структурної води енергетична спроможність джерела збільшується. Важливим також є те, що при зменшенні струму розрядження джерела з 100 мкА до 10 мкА питома енергетична ємність катодного матеріалу збільшується у 2–6 разів.

На графічній залежності (рис. 14) зміни напруги відкритого кола літєвого джерела струму з катодом на основі гідратованого рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесених з аноду на катод хемічних еквівалентів йонів літію (x) можна виділити 4 етапи струмоутворення, які відрізняються за швидкістю зміни міжелектродного потенціалу: $0 < x \leq 0,25$; $0,25 < x \leq 0,6$; $0,6 < x \leq 0,8$ та $x > 0,8$.

Перший етап струмоутворення пов'язаний з пасивацією літєвого аноду продуктами розкладу електроліта слідами води (насамперед фторид літію), які вивільнилися з поверхні рутилу.

Інтеркаляція йонів літію у катодний матеріал спостерігається на протязі **другого етапу**.

Третій етап відображає електрохімічне утворення карбонату літію, після чого відбувається синтез гідроксиду літію, який капсулюється з формуванням непровідного оксиду літію (**4 етап**).

10. Потенціодинамічні залежності циклічної роботи літєвих джерел струму з катодом на основі анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ та рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ приведені на рис. 15.

Як видно з рис. 15, при розрядженні джерел при напрузі $\sim 2,0$ В максимальну швидкість зміни $\delta x / \delta v$ як в рутильному, так і в анатазному катоді пов'язані з хемічним перетворенням LiOH та Li_2O у LiF . Інший процес на рутильному катоді при напрузі $\sim 2,4$ В викликаний розкладом Li_2CO_3 та утворенням LiF .

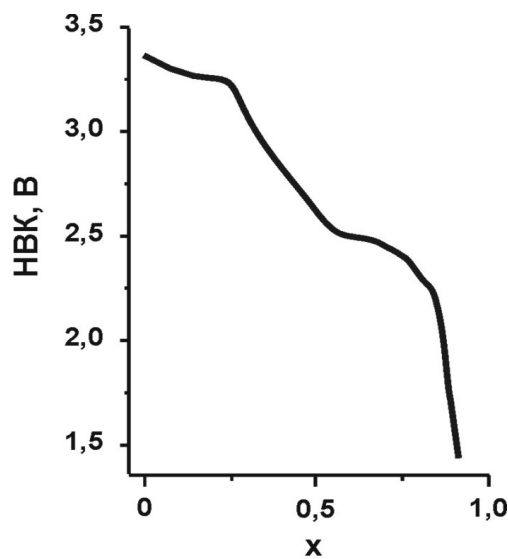


Рис. 14. Залежність напруги відкритого кола ЛДС з катодом на основі рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,24\text{H}_2\text{O}$ від кількості перенесеного на катод літію.

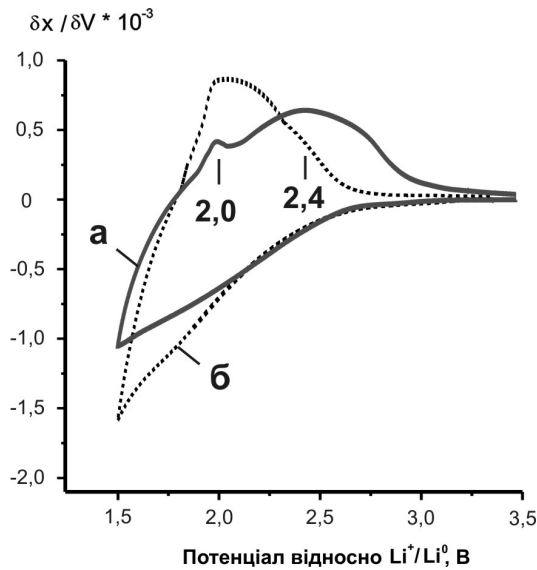


Рис. 15. Потенціодинамічні криві циклічних вольтамперограм гальванічного елемента з катодом на основі рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (а) та анатазного $\text{TiO}_2 \cdot 0,32\text{H}_2\text{O}$ (б).

11. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження приведені на рис. 16.

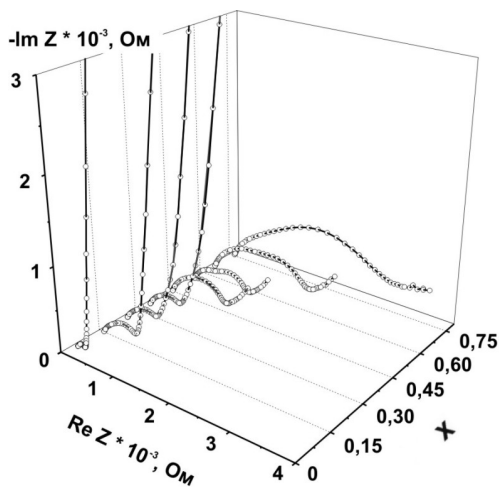


Рис. 16. Діаграми Найквіста ЛДС з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження: порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

Якісна зміна виду кривих Найквіста для дрібних стрижнів рутилу (зразок 3), як і для анатазу, чітко відображає два етапи вкорінення Li^+ : при $0 < x \leq 0,35$ та $0,35 < x \leq 0,75$. Перший етап характеризується зростанням півкола у високочастотній ділянці, що свідчить про інтенсифікацію фарадєївських процесів на межі розділу фаз електрод/електроліт. Одночасно формується подвійний електричний шар, ємність

якого визначатиме тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки діаграми.

12. Для фітінга кривих Найквіста, що описують процес катодної поляризації, на етапі $0 \leq x \leq 0,45$ були використані ЕЕС у варіанті Войта з введенням послідовно підключеного елемента постійної фази (рис. 17, а). У нашому випадку цей елемент (CPE) був застосований для моделювання розподіленої ємності подвійного електричного шару, що виникає при сорбції літію на поверхні електрода. Подібний підхід був застосований у роботі [32] для врахування низькочастотного імпедансного відгуку багатошарової полімер-неорганічної плівкової системи, що складається з окремих доменів за умови наявності сильно анізотропної дифузії.

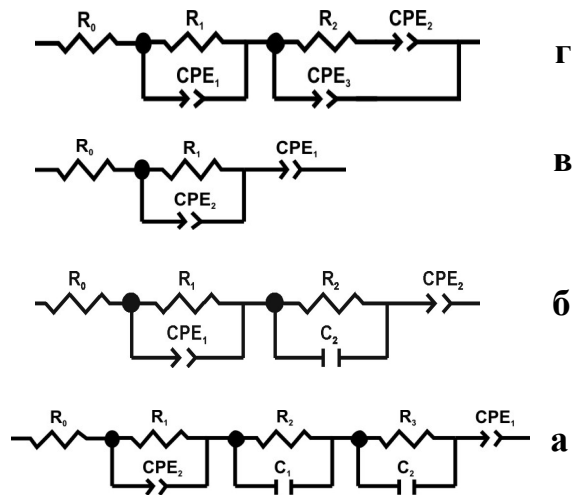


Рис. 17. Електричні еквівалентні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при різних витратах літію: $0 \leq x \leq 0,2$ (а); $x = 0,2$ (б); $0,25 \leq x \leq 0,45$ (в) та $0,5 \leq x \leq 0,7$ (г).

Елемент ЕЕС у випадку рутилу має означення складових: R_0 – опір електроліту і підвідних контактів; CPE_1 – представляє собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні катодного матеріалу за умови прийняття до уваги існування дифузійної частини ПЕШ. Фізичний зміст цього елемента відповідає розподіленій ємності, що пов'язана зі складною морфологією катодного матеріалу та її змінами у процесі заповнення йонами літію пор та неоднорідностей поверхні; CPE_2 з точністю $< 2\%$ відповідає імпедансу Варбурга і описує дифузійний потік Li^+ у каналах і порах матеріалу; R_2 відповідає опорі перенесення заряду; включення до електричної еквівалентної схеми ланок $R_2\text{-}C_1$ і $R_3\text{-}C_2$ передбачає присутність у системі кількох неомогенних локальних об'ємів, кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала.

13. Спроби застосування для теоретичного опису поведінки імпедансного відгуку електрохімічної системи традиційних структурних моделей у варіантах Рендлса-Ешлера і Фрумкіна-Малік-Гайказяна не дозволило отримати прийнятний результат моделювання.

Для $x = 0,2$ ЕЕС приймає вигляд (рис. 17, б), який відповідає гомогенізації матеріалу з точки зору електропровідності, що пояснюється сорбцією літію на поверхні частинок матеріалу при продовженні процесу вкорінення. Для оптимального фітінгу при $0,25 < x \leq 0,45$ достатньо тільки однієї ланки R_2-CPE_2 (рис. 17, в), що свідчить про зростання однорідності електричних характеристик.

У всіх випадках ланка R_2-CPE_2 моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу фаз частка TiO_2 / електроліт, причому тип з'єднання – паралельно підключені опір і елемент Варбурга (параметр CPE_2P у всьому діапазоні близький до 0,5) відповідає випадку напівнескінченної дифузії у сферичні частинки [26]. Цей незалежно отриманий результат знаходиться у повній відповідності з мікроскопічними даними про морфологічні особливості вихідного матеріалу (рис. 12, а).

14. Для встановлення кінетичних характеристик процесу електрохімічного вкорінення була використана методика визначення коефіцієнта дифузії йонів літію [19]. Згідно [25] дифузійний імпеданс може бути представлений у формі імпеданса Варбурга Z_w як сума рівних між собою частотно незалежних дійсної та уявної компонент, фазовий зсув між якими близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = \sigma(j\omega)^{-0,5} = \lambda\omega^{-0,5}(1-j), \quad (19)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга;

ω – частота.

Величина σ розраховувалася за нахилом лінійної частини залежності $ReZ - \omega^{-1/2}$, яка зображена на рис. 18.

15. У ділянці низьких частот процес електрохімічної інтеркаляції описується в термінах напівбезкінченної дифузії. У цьому випадку коефіцієнт дифузії D йонів літію розраховується як:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Li} D^{0,5}} \right), \quad (20)$$

де C_{Li} – концентрація йонів Li^+ , які були перенесені через електроліт і вкорінені в обсяг катодного матеріалу або знаходяться на його поверхні [моль \cdot cm^{-3}];

A – геометрична площа електрода, яка в нашому випадку становила $0,5 \text{ cm}^2$;

n – число перенесених електронів;

F – число Фарадея;

T – абсолютна температура.

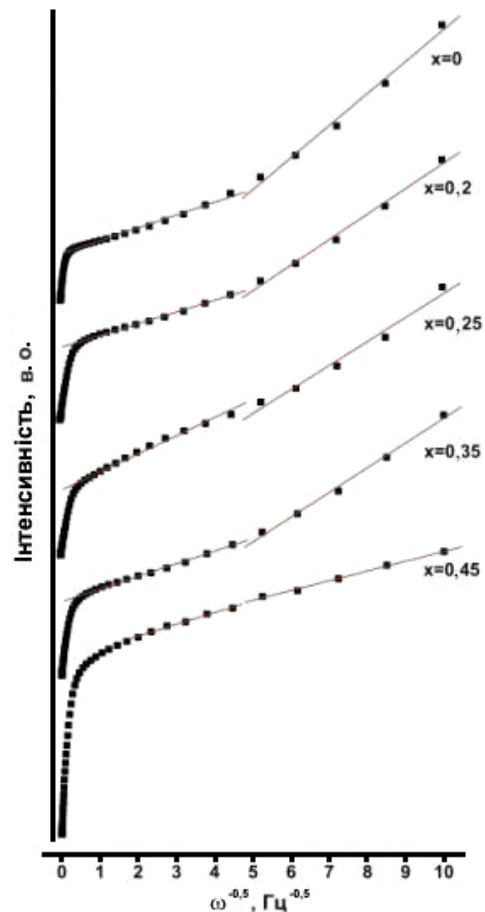


Рис. 18. Залежності ReZ від $\omega^{-1/2}$ для катодного матеріалу на основі стрижневидного рутильного $TiO_2 \cdot 0,13H_2O$ при розрядженні літієвого хемічного джерела струму в межах $0 \leq x \leq 0,45$.

Низькочастотна ($0,01 - 10^5$ Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) для випадку $0 \leq x \leq 0,45$ містить дві лінійних ділянки (рис. 18), що свідчить про існування двох кінетичних процесів з різними часовими сталими.

16. Залежність розрахованих цим методом коефіцієнтів дифузії йонів літію D_1 і D_2 від параметра x для катодного матеріалу, який представлений насамперед стрижневидним рутильним $TiO_2 \cdot 0,13H_2O$ показані на рис. 19.

Різкий спад D_1 і D_2 на початковому етапі процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого вкоріненними йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Значна відмінність абсолютних величин D_1 і D_2 зменшується із зростанням ступеня вкорінення, причому хід їх залежностей від x підпорядковується загальним закономірностям. Для обох процесів спостерігається наявність локального мінімального значення коефіцієнта дифузії при $x = 0,3$ (рис. 19), який обумовлений домінуванням дифузійного процесу йонів літію в катодний матеріал щодо сорбційного шару, що формується на поверхні.

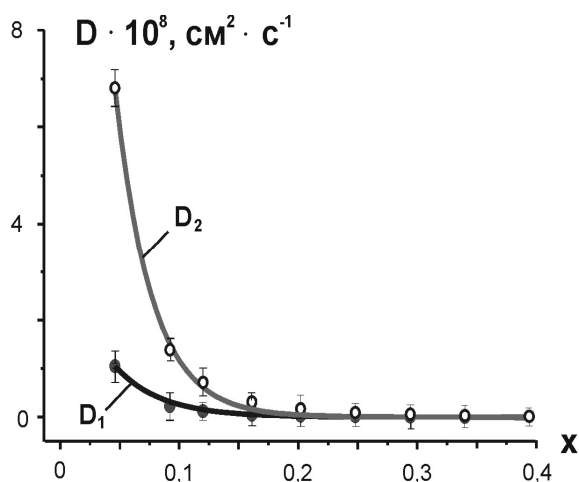
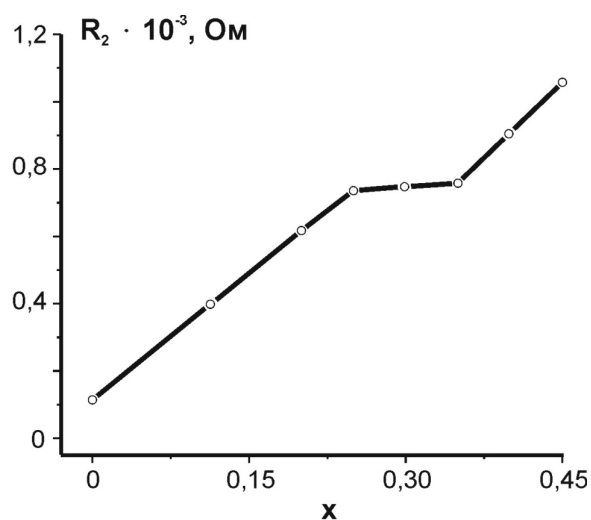
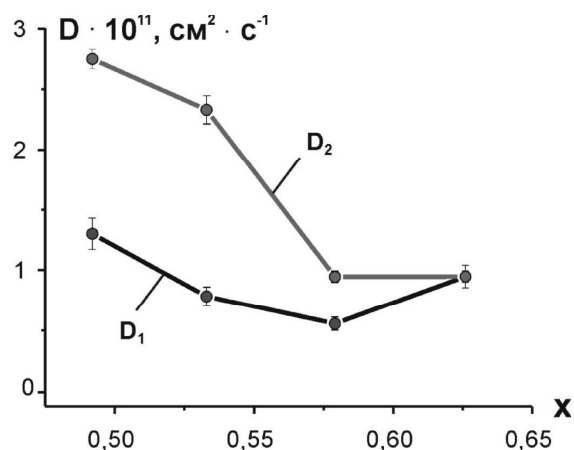


Рис. 20. Залежність опору перенесення заряду через межу розділу фаз електроліт / катод від витрати літію у літєвому гальванічному елементі з катодом на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$.

Вибір такого типу ЕЕС обумовлювався даними X-променевої аналізи (рис. 21), згідно з якими при $x = 0,6$ спостерігаються зміни фазового складу катодного матеріялу. Відомо [32], що в процесі розряду літєвого елементу на електродах відбувається формування шару з йонним типом провідності, який складається з солей (карбонатів, фторидів, хлоридів) та оксид-гідрооксидів літію (SEI-шар). Ці процеси є наслідками бічних електрохімічних реакцій на межі розділу фаз катод / електроліт, які, в першу чергу, пов'язані з деструкцією електроліту. Додатковою кристалічною фазою у даному випадку є LiF. Зародки

Рис. 19. Залежність коефіцієнтів дифузії йонів Li^+ при їх вкорінненні в катодний матеріял на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ від витрати літію на струмоутворення (x).

Цей же ефект знаходить відображення на залежності опору переносу заряду через межу розділу фаз електроліт / катодний матеріял (R_2), відносна похибка розрахунку якого не перевищувала 1%. Саме в околі $x = 0,35$ спостерігається відхилення ходу цього параметра від лінійності (рис. 20).

17. Другий основний етап електрохімічного вкоріннення у стрижень рутилу ($0,55 \leq x \leq 0,85$) супроводжується значними змінами форми діаграм Найквіста (рис. 16). Для фітінга експериментальних годографів імпедансу на другій стадії процесу оптимальною виявилася ЕЕС, використана в роботі [32] під час опису кінетичних характеристик процесу інтеркаляції Li^+ у графітовий електрод, з урахуванням формування і зростання на його поверхні пасивуючої плівки, яка складалася з продуктів електрохімічних реакцій на межі поділу фаз електрод / електроліт. Вважалося, що елемент CPE_1 має фізичний зміст дифузійного імпедансу Варбурга (значення CPE_3P рівне 0,5) для випадку напівнескінченної дифузії.

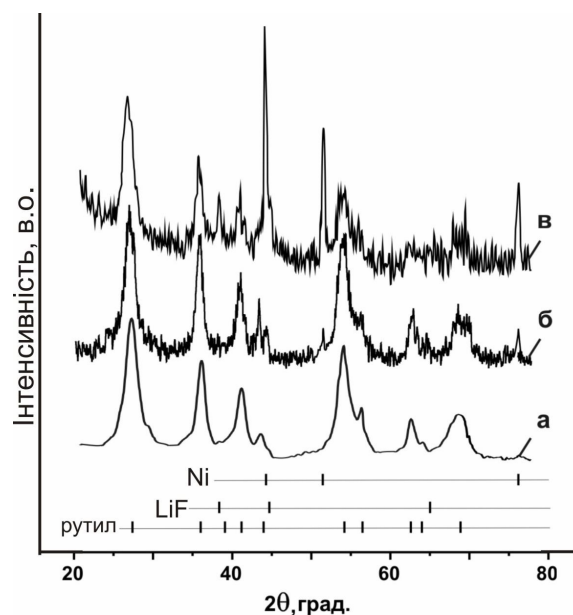


Рис. 21. Дифрактограми стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ (а) та катодних матеріялів на його основі після розрядження літєвого джерела струму до $x = 0,25$ (б) та $x = 0,65$ (в).

цієї фази присутні в порах і у неоднорідностях поверхні катодного матеріалу вже при величині ступеня вкорінення $x = 0,25$. Виникнення мезопористих острівців півки фази LiF буде впливати на імпедансний відгук системи та через заповнення поверхневих пор матеріалу та зменшення внаслідок цього питомої поверхні матеріалу.

Опір R_1 електроліту мало змінюється в ході другого етапу процесу, що свідчить про рівноваговий стан системи катод / електроліт / анод. Можна однозначно стверджувати, що ланка R_2 - CPE_2 , яка відображає частину діаграми Найквіста у вигляді деформованого півкола у високочастотній ділянці (рис. 17, г), моделює електричні властивості пасивуючого шару з йонним типом провідності на поверхні катодного матеріалу [32]. Опір R_2 , який можна інтерпретувати як опір цього шару, лінійно зростає, що відповідає збільшенню його товщини (рис. 22).

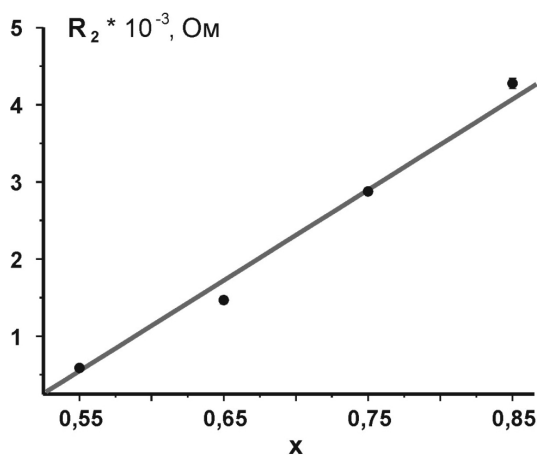


Рис. 22. Зміна опору пасивуючого шару на поверхні частинок стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні літєвого джерела струму в межах $0,55 \leq x \leq 0,85$.

18. Цікавою є поведінка параметра CPE_1P елемента CPE_1 . Якщо при $x = 0,55$ його можна інтерпретувати як розподілену ємність подвійного електричного шару на межі розділу фаз катод / електроліт, то зі зростанням ступеня вкорінення фізичний зміст трансформується і для $x = 0,65-0,85$ цей елемент моделює процес дифузійної йонної провідності. Можна зробити припущення, що пасивуючий шар має неоднорідну, шарувату структуру з різними значеннями коефіцієнта дифузії [32, 25]. Значення параметра CPE_1T для елемента CPE_1 , які в даному випадку обернені до коефіцієнта Варбурга зменшуються із зростанням ступеня вкорінення за законом, близьким до лінійного. У той же час, опір R_3 , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу розділу фаз електрод / електроліт, також лінійно зменшується внаслідок формування каналів провідності як у самому матеріалі, так і в збільшенні електронної

складової провідності катодної композиції у цілому. Елемент CPE_3 у даному випадку моделює розподілену ємність подвійного електричного шару, причому її абсолютні значення (параметр CPE_3T) експоненційно зменшуються із зростанням x (рис. 23). Такий хід залежності може бути пояснений зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу в результаті закриття її пор і морфологічних неоднорідностей під час сорбції літію та формування острівців фази LiF. Вихід на насичення кривої передбачає перехід ємності подвійного шару до моделі плоского конденсатора, що підтверджується значеннями CPE_3P при $x = 0,85$.

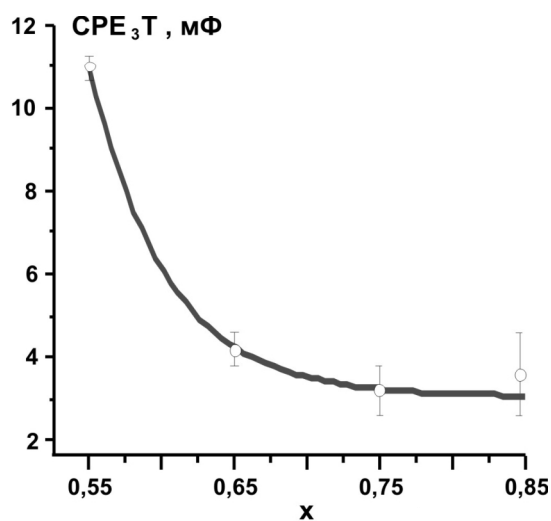


Рис. 23. Зміна ємності ПЕШ на межі розділу фаз катод / електроліт під час розрядження літєвого джерела струму з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$.

19. Паралельно із зазначеними процесами відбуваються процеси дифузійного перенесення заряду як у пасивуючому шарі (високочастотна ділянка), так внаслідок вкорінення літію безпосередньо в катодному матеріалі.

Величини параметра Варбурга і коефіцієнта дифузії розраховувалися за нахилом лінійної частини залежності $\text{Re}Z - \omega^{-1/2}$ (рис. 24). Розраховані значення коефіцієнта дифузії Li^+ становили $0,1 \cdot 10^{-11} - 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ і зменшувалися із зростанням x . Такий хід кривої $D(x)$ логічно пояснюється збільшенням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими атомами літію під час зростання параметра x . Згідно з даними теоретичного розрахунку дифузія в рутил [33] характеризується високою анізотропією: при частоті перескоків 10^{12} с^{-1} коефіцієнти дифузії в кристалграфічних напрямках [001] дорівнюють $\sim 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, у той же час як у площині (110) D становить близько $10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Але при цьому необхідно враховувати фактор нанорозмірності окремих частинок, з яких складаються більші агломерати та вплив поверхневих ефектів, тому теоретичний розрахунок, зроблений для мікро-

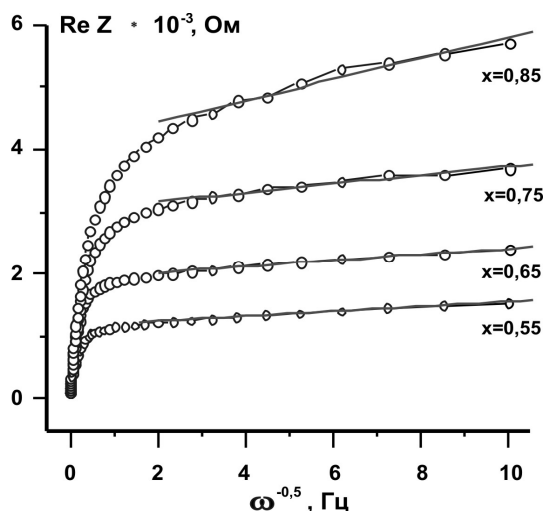


Рис. 24. Залежності $\text{Re}Z$ від $\omega^{-1/2}$ катодного матеріалу на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при витратах літію в межах $0,55 \leq x \leq 0,85$.

кристалічних частинок рутилу, очевидно, не можна приймати для порівняння. Отриманий нами результат узгоджується з даними роботи [34–36].

20. У результаті вивчення імпедансного відгуку ЛДС з катодом на основі більш гідратованого стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ (розмір частинок $15 \times 50 \div 150$ нм) отримані діаграми Найквіста мають принципові відмінності при порівнянні з діаграмами електрохімічного джерела з катодом, де основа була виготовлена з менш гідратованого стрижневидного рутилу, а розміри частинок становили 3×8 нм (рис. 25).

21. На увесь досліджуваний діяпазон зміни параметру x ланка R_1 - CPE_1 моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу фаз частинка TiO_2 / електроліт. Значення параметру CPE_1R знаходяться у межах $0,66$ – $0,67$ для $0 < x \leq 0,34$ та $0,60$ – $0,64$ для $x \geq 0,49$, що свідчить про фізичний зміст елемента CPE_1 як дифузійного імпедансу Варбурга.

Відхилення значень CPE_1R від $0,5$ пояснюється, як і в попередньому випадку, особливостями морфології частинок активної основи катодного матеріалу ЛДС. Параметр R_1 відповідає опору перенесення заряду і зростає в усьому діяпазоні зміни x (рис. 26).

22. Паралельно з вкоріненням йонів літію в катодний матеріал відбувається їх адсорбція на поверхні частинок TiO_2 і формування ПЕШ. Цей процес моделює ланка $(R_2$ - $\text{CPE}_2)$ - CPE_3 (рис. 17, г); значення CPE_2R і CPE_3R лежать в діяпазоні $0,96$ – $1,00$, що дозволяє однозначно говорити про CPE_2T і CPE_3T як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ відповідно. Значення CPE_2T для $0 < x \leq 0,12$ зменшується з 900 до 460 мкФ, що пояснюється зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу (рис. 27). Фізичний зміст зазначеного вище R_2 – опір перенесення Li^+

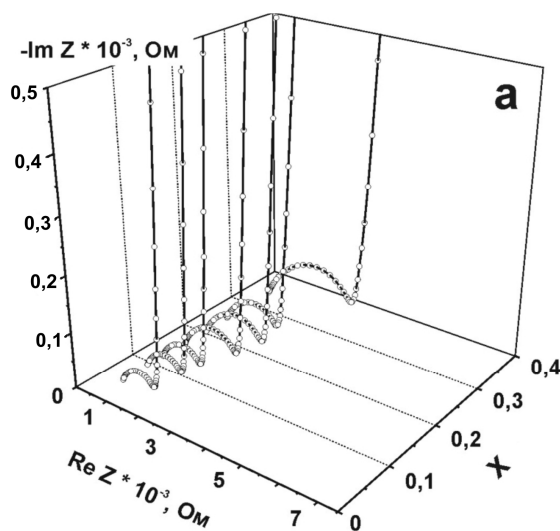
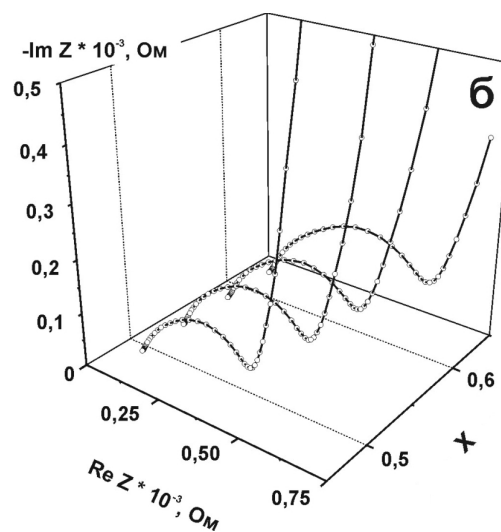
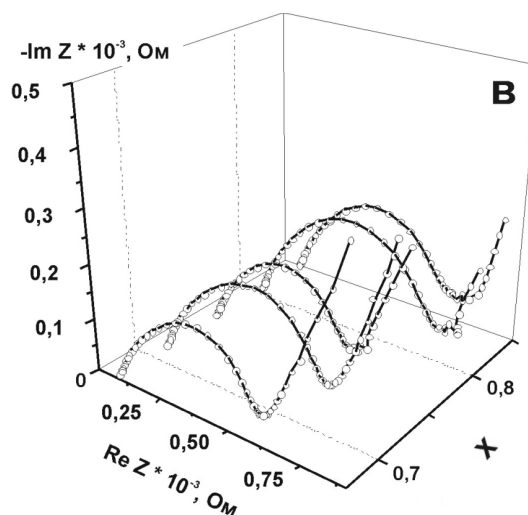


Рис. 25. Діаграми Найквіста літійового джерела з катодом на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ на різних стадіях його розрядження в межах $0 \leq x \leq 0,4$ (а), $0,5 \leq x \leq 0,65$ (б) та $0,7 \leq x \leq 0,9$ (в): порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

через межу адсорбційний шар / частинка TiO_2 . У діапазоні $0,16 < x \leq 0,34$ зафіксовано зникнення ланки $R_2 - \text{CPE}_2$, в той час як CPE_3 продовжує являти собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару при умові існування дифузійної частини ПЕШ.

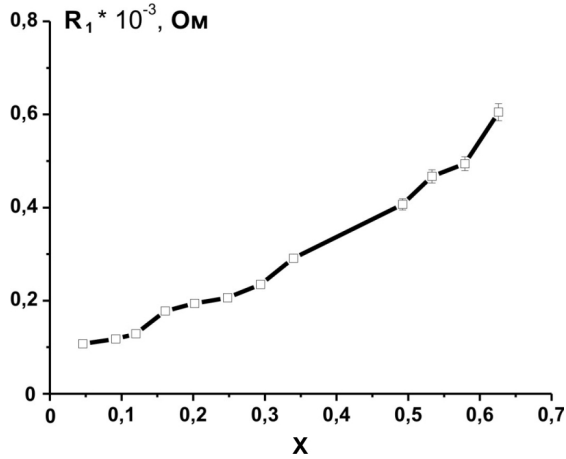


Рис. 26. Зміна опору стадії перенесення йонів літію у рутильному $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні електрохімічного джерела струму.

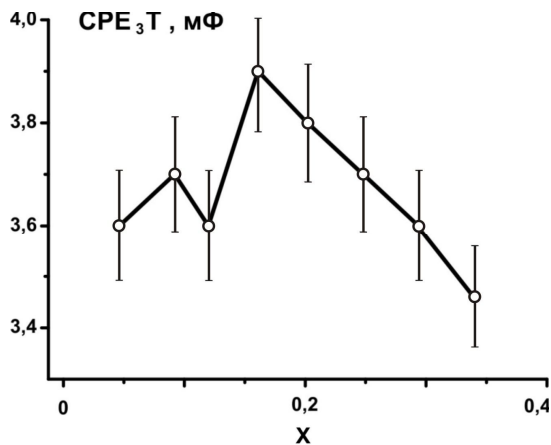


Рис. 27. Зміна ємності ПЕШ, що виникає при адсорбції літію на поверхню рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$, який складає основу катоду ЛДС.

Низькочастотна ($0,01 - 10^5$ Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) для $0 < x \leq 0,58$ містить дві лінійні ділянки (рис. 28), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів з різними часовими сталими. Цей ефект є відображенням процесів переносу заряду як в частинках діоксиду титану, так і в прошарку фториду літію, що формується на поверхні катоду в процесі розряду ЛДС. Це, ймовірно, і визначатиме відмінність абсолютної величини параметру CPE_1 від 0,5.

23. У межах $0 < x \leq 0,34$ спостерігається різкий спад розрахованих коефіцієнтів дифузії йонів літію D_1 та D_2 (рис. 29). Різниця абсолютних величин D для двох процесів зменшується із зростанням ступеня вкорінення, причому хід їх залежності від x підпорядковується загальним закономірностям.

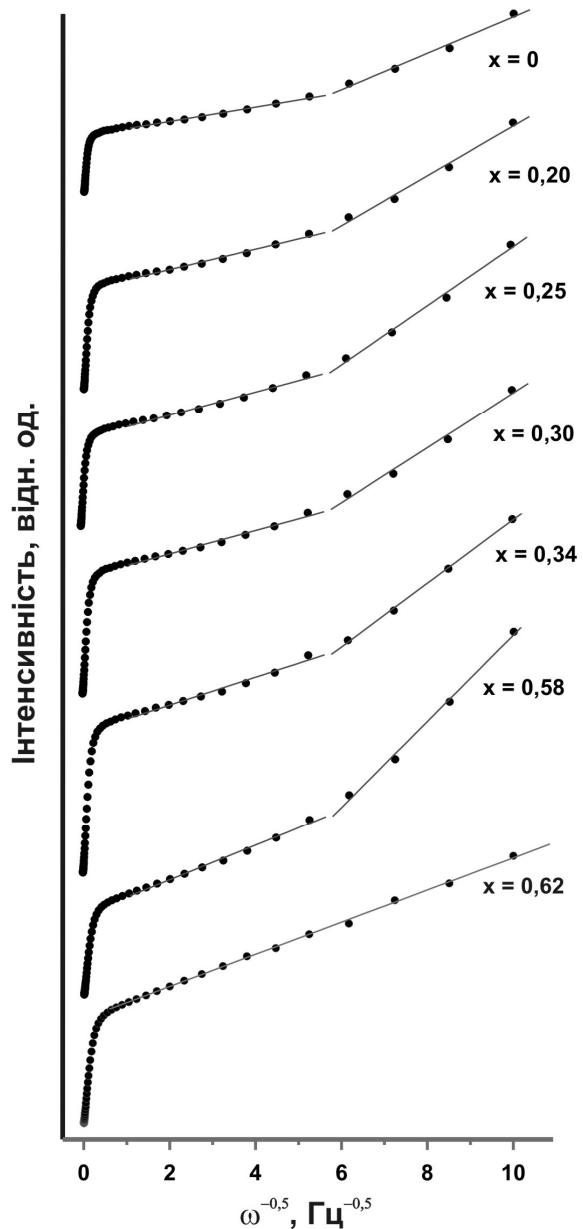


Рис. 28. Залежності ReZ від $\omega^{-1/2}$ для катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні гальванічного елемента в межах $0 < x \leq 0,62$.

24. Другий етап розрядження літійового джерела струму в межах $0,50 \leq x \leq 0,65$ добре узгоджується з ЕЕС, приведеною на рис. 17, г. Параметр CPE_1P рівний 0,60–0,64. Високочастотні частини залежностей ReZ від $\omega^{-1/2}$ для цього діапазону, як і для попереднього, характеризуються наявністю двох лінійних ділянок, кутові коефіцієнти нахилу для яких стають рівними між собою при значенні $x = 0,62$ (рис. 28). Значення коефіцієнтів дифузії Li^+ у діапазоні $0,50 \leq x \leq 0,62$ продовжують зменшуватися з одночасним зближенням величин D_1 і D_2 (рис. 29), що, ймовірно, зумовлене домінуванням дифузійного руху йонів літію в катодний матеріал з адсорбційного шару, сформованого на поверхні.

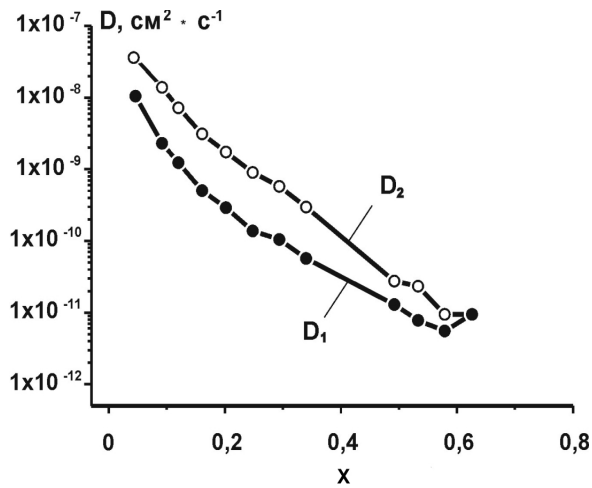


Рис. 29. Зміна коефіцієнтів дифузії Li^+ в катодний матеріал на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні ЛДС.

Вплив чинять і зміни морфології поверхні, а також структурні та фазові трансформації катодного матеріалу. Можна стверджувати, що фаза LiF починає формуватися на поверхні катодного матеріалу вже на початковому етапі процесу струмоутворення ЛДС. Виникнення мезопористих острівків плівки фториду літію буде впливати на імпедансний відгук системи через заповнення поверхневих пор матеріалу. В еквівалентній схемі для цього етапу процесу присутня ланка $(R_2 - \text{CPE}_2) - \text{CPE}_3$, елементи якої описують адсорбцію йонів літію на ділянках плівки LiF і виникнення ПЕШ на їх поверхні. Отже, CPE_2T і CPE_3T мають фізичний зміст адсорбційної ємності та ємності ПЕШ.

Опір електроліту R_0 для всього діапазону значень x змінюється в межах 65–75 Ом, що пов'язано з поступовим зменшенням концентрації йонів літію і свідчить про рівноваговий стан електрохімічної системи катод / електроліт / анод.

Значення параметра R_2 , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межу плівки LiF / електроліт зменшується із зростанням параметра x , що відповідає формуванню каналів провідності (рис. 30).

На рис. 31 представлено залежності зміни адсорбційної ємності та формуючого ПЕШ на поверхні катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ під час розрядження в межах $0,50 \leq x \leq 0,62$. Слід зауважити, що в даному випадку адсорбційна ємність у загальному зростає (рис. 31, а), у той час як ємність ПЕШ спадає (рис. 31, б).

25. Більший вміст води у стрижневидному рутилі забезпечує катодному матеріалу електрохімічного джерела струмоутворення насамперед за рахунок води, а потім карбонату; значення коефіцієнтів дифузії Li^+ є нижчі ніж для стрижневидного рутилу ($\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$).

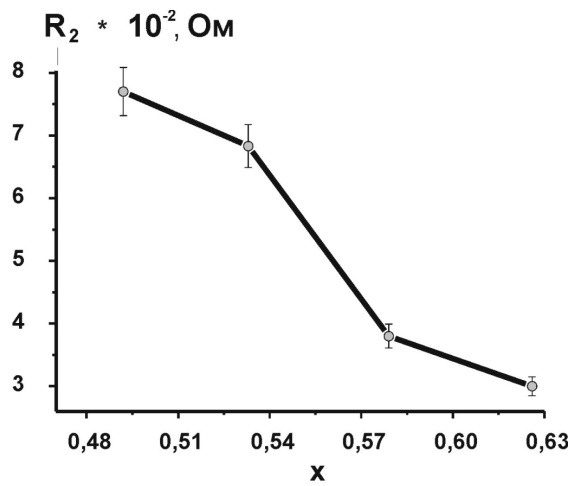


Рис. 30. Зміна опору стадії перенесення заряду через ПЕШ плівки LiF на стрижневидному рутильному $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$ при розрядженні літійового джерела струму.

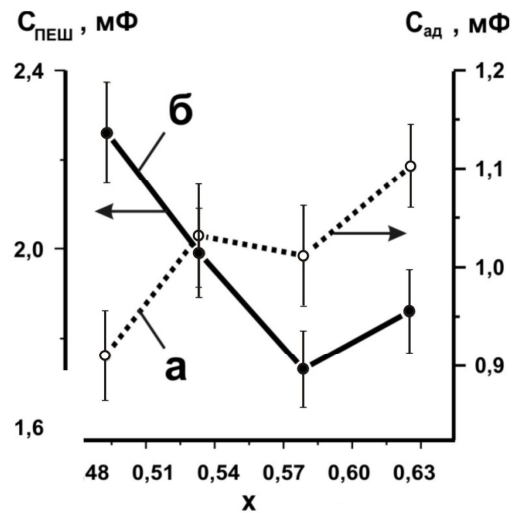


Рис. 31. Ємність адсорбованих на поверхні плівки LiF йонів літію (а) та ємність утвореного ПЕШ (б) для катодного матеріалу ЛДС на основі стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$.

Зображення компонентів катодного матеріалу розрядженого ЛДС, одержаних з допомогою ТЕМ та енергодисперсійної спектроскопії (рис. 32), підтверджують присутність фторвмісної фази на поверхні стрижневидних частинок рутилу.

Підтвердженням наявності води на поверхні стрижневидного рутилу у вигляді фізично адсорбованої форми є інтенсивний ендотермічний ефект за температури 390 К (рис. 33).

Варто відмітити про вплив води на формування морфології частинок рутилу, а саме ріст кристалу не тільки вздовж напрямку $[001]$, а також вздовж напрямку $[110]$, забезпечуючи при цьому збільшення діаметру стрижня (рис. 11, в).

26. Згідно теоретичних PDF розрахунків структури TiO_2 авторів [37–40] будову проточастинок анатазу та рутилу можна зобразити у вигляді стержня й сфери відповідно (рис. 34).

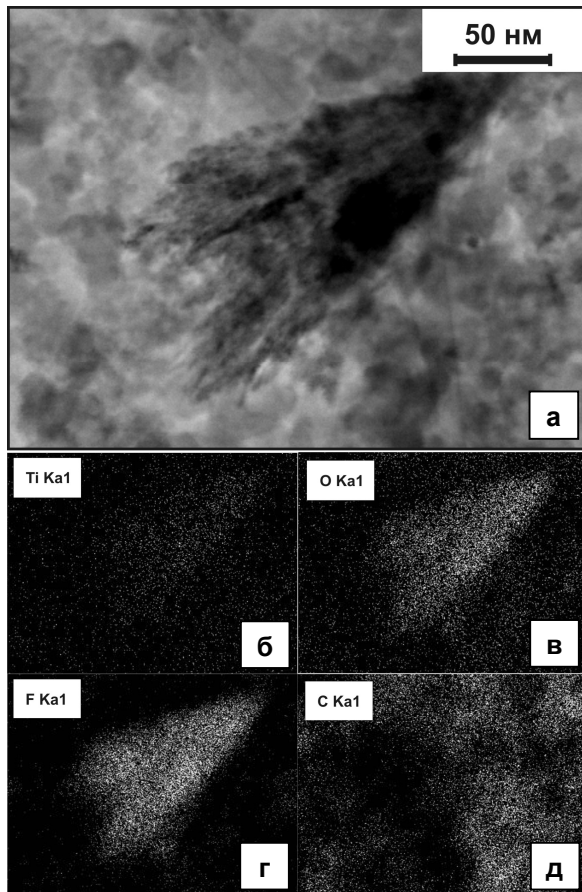


Рис. 32. Зображення частинок стрижневидного рутилу $\text{TiO}_2 \cdot 0,13\text{H}_2\text{O}$ в катодному матеріалі ЛДС після його розрядження ($x = 0,62$), що сформовані електронним променем (а); та власним X-променевим $\text{K}_{\alpha 1}$ випромінюванням атомів титану (б), кисню (в), фтору (г) та карбону (д).

Для рутилу спостерігаються впорядковані канали в той час як для анатазу вони представлені у черв'яковидній формі.

Авторами [41] здійснено порівняльну аналізу величин поверхневих енергій площин для різних кристалографічних граней рутилу, які були отримані квантово-механічними методами. Згідно співвідношення розрахованих величин поверхневих енергій $E_{110} < E_{011} < E_{001}$ відзначено малу ймовірність сорбції на площині (001). Відповідно, якщо рутил являє собою наночастинки стрижневидної морфології, то їх поверхня найбільш представлена площиною (110) з щільною каналною структурою, куди йони літію легко інтеркалюються, забезпечуючи струмоутворення літійового джерела струму. Отже, чим меншого діаметру будуть стрижні рутилу, тим більш відкритими є поверхні кристалів для вкорінення йонів літію. Підтвердженням зазначеного є виявлена енергетична спроможність катодів ЛДС на основі стрижневидного рутилу, яка є найбільша серед апробованих зразків рутильного діоксиду титану.

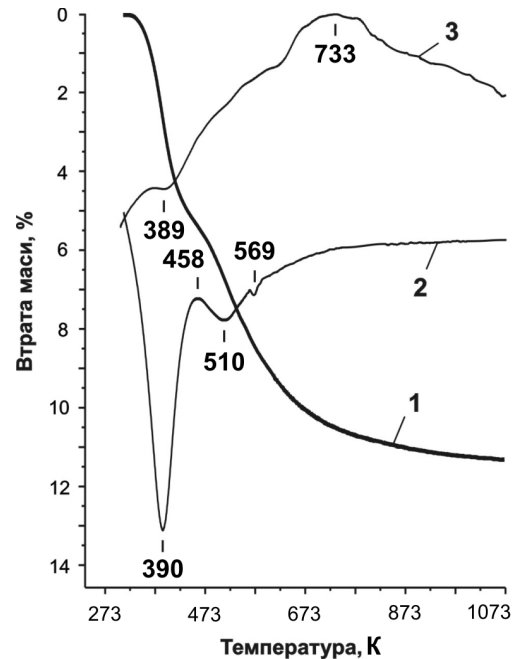


Рис. 33. Криві термогравіметричної (1), диференціально-термічної (2) та диференціально-термогравіметричної залежностей дериватографічної аналізу порошку стрижневидного рутильного $\text{TiO}_2 \cdot 0,46\text{H}_2\text{O}$.

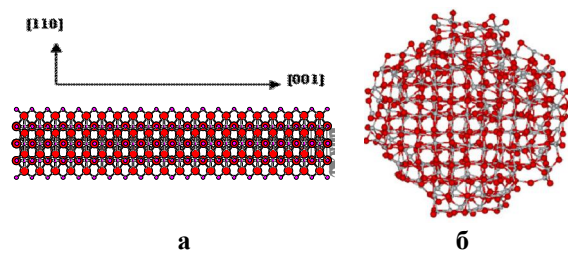


Рис. 34. Схематичне зображення каналної будови проточастинки рутилу (а) та анатазу (б).

27. Наноаморфні гідратовані форми TiO_2 у вигляді ортотитанової або метатитанової кислот під час струмоутворення літійового джерела струму проявили поведінку відмінну від кристалічного анатазу та рутилу.

Особливостями струмоутворення ЛДС з катодом на основі ортотитанової кислоти є те, що електрохімічне вкорінення йонів літію до значення $x \approx 4,0$ здійснюється як адсорбційний процес. Вигляд годографів і розрядної кривої модельної електрохімічної чарунки з катодом на її основі приведено на рис. 35.

Розрядна крива ЛДС з катодом на основі метатитанової кислоти зображена на рис. 36.

Морфологія глобулярних частинок гідратованих форм діоксиду титану, яка одержана з допомогою ТЕМ, представлена на рис. 37.

За даними ІЧ спектрів (рис. 38), можна стверджувати про наявність на поверхні метатитанової кислоти, крім адсорбованої води, ще й CO_2 у вигляді як карбонатного, так і карбоксильного покриття (рис. 38, а), відповідно смуги $1053; 1308; 1539$ та 1375 cm^{-1} від карбонатів і $1010;$

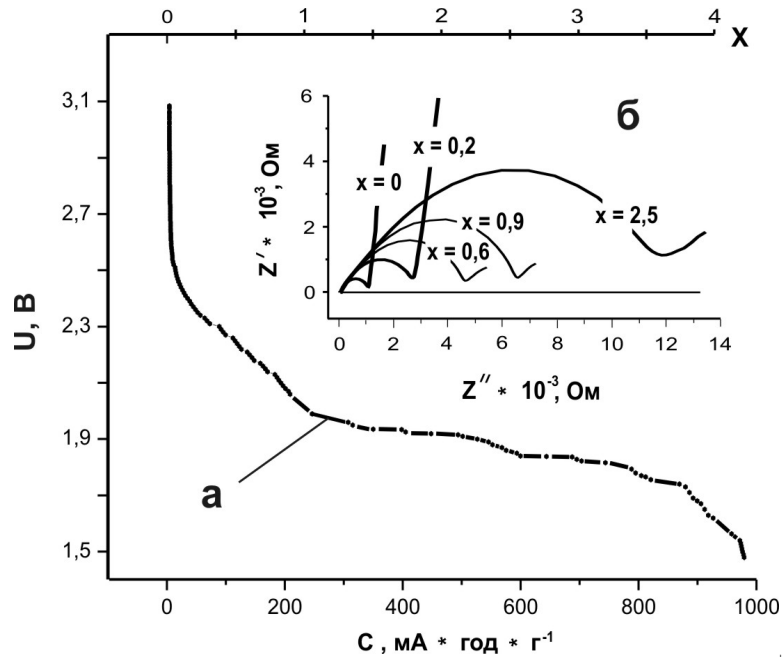


Рис. 35. Розрядна крива ЛДС, що відображає процес електрохімічного вкорінення Li^+ у катод на основі наночастинок TiO_2 шляхом гальваностатичного розряду струмом 10 мкА (а) та вигляд діаграм Найквіста для значень ступеня вкорінення x , які є характерними (б).

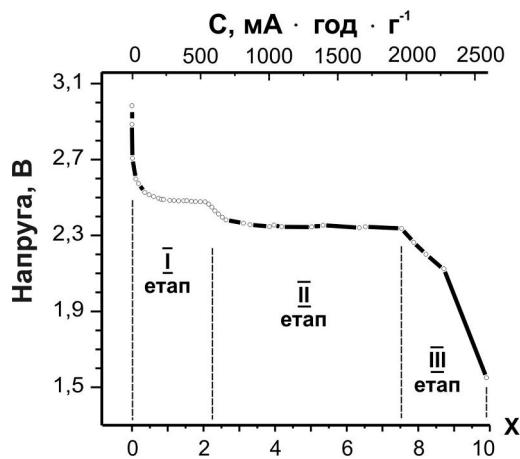


Рис. 36. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі $\text{TiO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ у процесі електрохімічного вкорінення Li^+ .

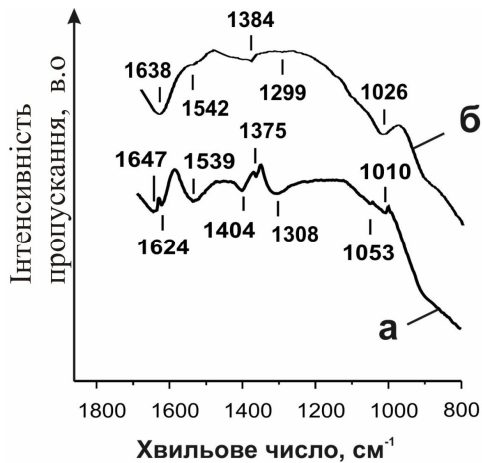


Рис. 38. ІЧ спектри метатитанової (а) та ортотитанової кислоти (б).

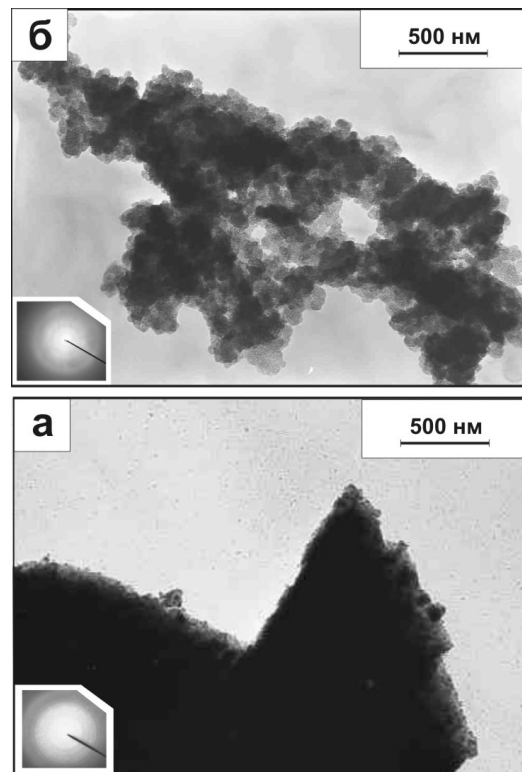


Рис. 37. Зображення частинок ортотитанової (а) та метатитанової кислоти (б). У нижньому лівому куті світлин показана електроннограма матеріалу.

1404 та 1624 cm^{-1} від карбоксилів. Поверхня ортотитанової кислоти представлена лише карбоксильним покриттям, яке відбивається на ІЧ спектрі коливними модами 1026 та 1384 cm^{-1} (рис. 38, б).

На основі даних дериватографічних досліджень титанових кислот також виявлено карбонатні та карбоксильні групи (рис. 39).

Під час нагрівання метатитанової кислоти в температурному інтервалі 293–773 К гідрокарбонатне покриття вилучається за температури 568 К, а карбонатне – за температури 693–773 К (рис. 39, а).

Дослідження ортотитанової кислоти за допомогою дериватографії дало можливість зафіксувати в околі температури 673 К незначну десорбцію молекул CO_2 , що виникають внаслідок деструкції гідрокарбонатних груп (рис. 39, б). Екзотермічний ефект за температури 956 К пов'язаний з кристалізацією аморфної складової H_4TiO_4 в анатаз.

Для моделювання адсорбційних процесів йонів літію на поверхні H_4TiO_4 використано ЕЕС, що базується на моделі Войгта (рис. 40).

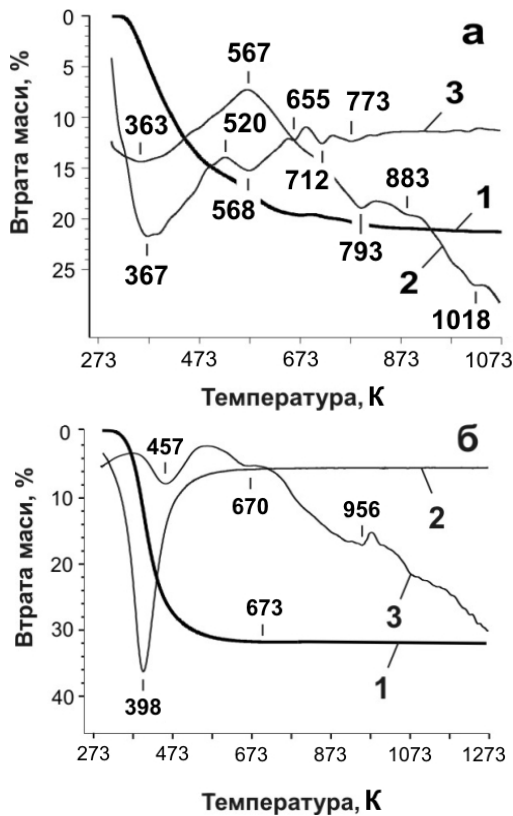


Рис. 39. Термогравіметрична (1), диференціально-термогравіметрична (2) та диференціально-термічна залежності (3), що одержані у результаті дериватографічної аналізи метатитанової кислоти H_2TiO_3 (а) та ортотитанової кислоти H_4TiO_4 (б).



Рис. 40. Електричні еквівалентні схеми, які моделюють процеси перенесення йонів літію у електрохімічному джерелі струму з катодами на основі ортотитанової кислоти.

28. Аналіза імпедансних даних дозволила встановити, що для першого етапу процесу вкорінення йонів літію в ортотитанову кислоту ($0 < x \leq 0,6$) ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 (опір електроліту), ланку R_1 - CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу розділу фаз частинка / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), ланку R_2 - CPE_2 (моделює процес переходу Li^+ через подвійний електричний шар на межі розділу фаз частинка / електроліт) та елемент постійної фази CPE_3 (має зміст адсорбційної ємності) [25]. Стадійність процесу пов'язана з блокуванням поверхні катодного матеріалу шаром продуктів взаємодії йонів літію з компонентами електроліту. При $x \geq 0,65$ йони літію, перед проникненням у катодний матеріал, адсорбуються на поверхні шару, що складається з частинок фториду та гідроксиду літію. Елемент CPE_1 описуватиме у цьому випадку дифузійний рух Li^+ у каналах і порах матеріалу, про що свідчить величина параметра CPE_1P (0,55–0,60). Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, а також розкидом первинних і вторинних частинок агломератів за розмірами. За цих умов CPE_1T має зміст коефіцієнта Варбурга для дифузійного імпедансу. Тип з'єднання «паралельно підключені опір і елемент Варбурга» відповідає напівнескінченній дифузії у сферичні частинки [26, 32]. Елемент CPE_3 на цьому етапі описує дифузю йонів літію у твердотільному шарі з йонним типом провідності. Коефіцієнти дифузії Li^+ у матеріалі для першого етапу процесу, розрахований за методикою [42], спадає із зростанням ступеня вкорінення, що пояснюється наростанням сил електростатичного відштовхування між інтеркальованими частинками літію (рис. 41). Спад величини коефіцієнта дифузії йонів літію впродовж перебігу другого етапу процесу ($0,65 < x < 4,1$) можна пов'язати із зростом товщини поверхневого пасиваційного

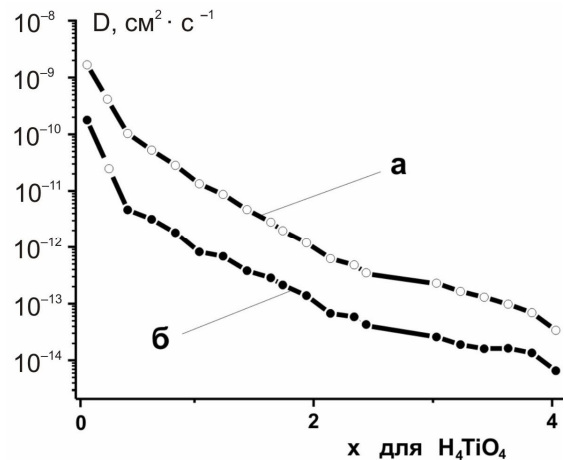


Рис. 41. Залежності зміни коефіцієнтів дифузії Li^+ у катодний матеріал на основі ортотитанової кислоти для усього діапазону значень x .

шару на поверхні наночастинок H_4TiO_4 , оскільки йони літію майже повністю зв'язуються з протонами кислоти, а далі струмоутворення відбувається за рахунок електрохімічної синтези літійвмісних сполук (LiOH і Li_2O), які є слабопровідні.

29. Згідно вигляду знятих потенціодинамічних кривих ЛДС на основі H_4TiO_4 (рис. 42) можна стверджувати, що, крім вкорінення йонів літію у структуру кислоти, відбувається формування гідроксиду літію, який при заряді електрохімічного джерела в діапазоні 1,8–2,1 В розкладається на йони (пік потенціалу – 2,0 В).

Опір стадії перенесення заряду через межу розділу фаз електроліт-пасиваційний шар (R_{ct}) на протязі майже усього діапазону вкорінення йонів літію в ортотитанову кислоту знижується і починає різко зростати лише за величини $x = 3,8$. Поясненням такого явища може бути формування на поверхні частинок H_4TiO_4 літійвмісної плівки у вигляді фториду літію, який забезпечує прийнятну дифузію йонів літію через себе.

Зміна величин D для двох процесів при вкоріненні у структуру ортотитанової кислоти становила в межах 10^{-9} до 10^{-13} $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

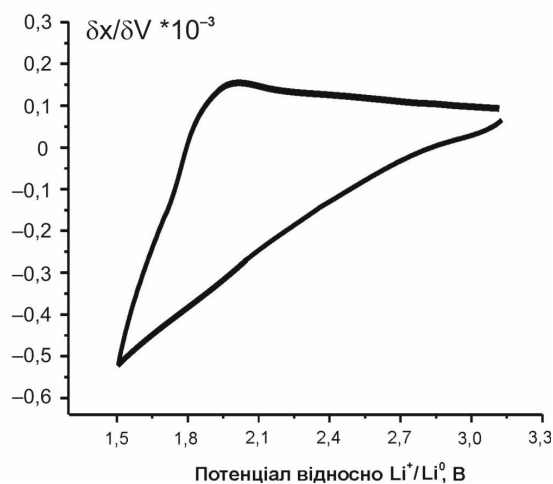


Рис. 42. Осереднена потенціодинамічна крива циклічних вольтамперограм літійового джерела струму з катодом на основі H_4TiO_4 .

Оскільки струмоутворення ЛДС з катодом на основі H_4TiO_4 відбувається переважно лише за рахунок синтезу гідроксиду літію, створюючи при цьому твердотільний пасиваційний шар, опір R_{ct} спричинює збільшення півкола у високочастотній ділянці діаграми Найквіста (рис. 43).

30. Для випадку метатитанової кислоти згідно усередненої потенціодинамічної кривої ЛДС з катодом на її основі виявлено, що струмоутворення є багатостадійним процесом (рис. 36), який забезпечений не лише за рахунок електрохімічного утворення гідроксиду літію, але й карбонату літію (рис. 44). При заряді електрохімічного джерела фіксуються анодні піки, які відповідають за розклад гідроксиду літію ($U \sim 1,8\text{--}2,0$ В) і карбонату літію ($U \sim 2,5\text{--}2,8$ В).

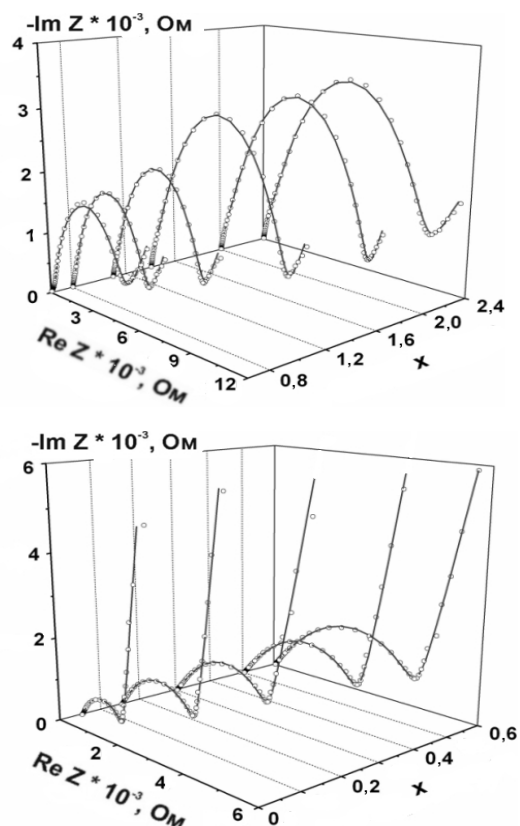


Рис. 43. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі ортотитанової кислоти при різному ступені x : порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

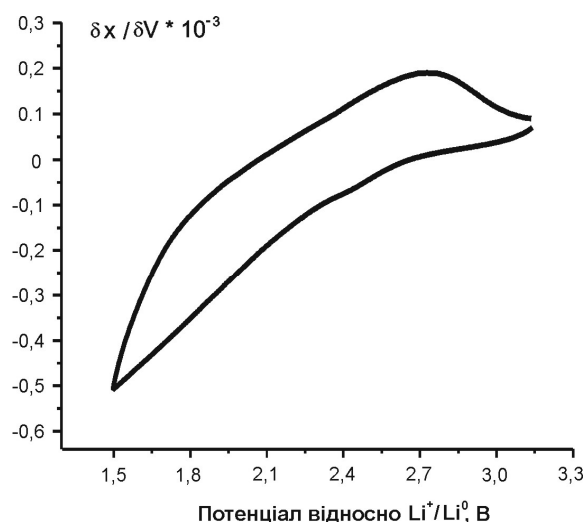


Рис. 44. Осереднена потенціодинамічна крива циклічних вольтамперограм електрохімічного джерела струму з катодом на основі метатитанової кислоти.

Залежність зміни напруги відкритого кола літійового джерела струму з катодом на основі метатитанової кислоти від кількості перенесених йонів літію через електроліт від аноду до катоду є набагато менша (майже у 4 рази) за криву розряду в гальваностатичних умовах. Причиною суттєвого

зменшення питомої енергетичної спроможності катоду ЛДС на основі H_2TiO_3 є умови зйомки залежності НВК від кількості x , при яких розряд електрохімічного джерела відбувався покровоко. Під час релаксації гальванічного елементу після його розряду за фіксованої тривалості (12 год.), ймовірно, відбувалось інтенсивне утворення пасиваційного шару за товщиною як на аноді, так і на катоді, яке в подальшому блокувало переміщення йонів літію. Слід зауважити, що кількість вкоріненних Li^+ у катодний матеріал при зйомці зазначеної залежності відповідає теоретично можливій енергетичній спроможності метатитанової кислоти (близько $550 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$).

Детальне дослідження кінетики струмоутворення ЛДС з катодом на основі H_2TiO_3 , яке передбачало пояснення багатостадійних електрохімічних процесів, можна розділити на 6 стадій. Для моделювання катодних процесів у електрохімічному джерелі було апробовано схеми Ершлера–Рендлса, Фрумкіна–Мелік–Гайказяна, Войта [43–45], проте оптимальні результати при фітінгу експериментальних кривих Найквіста були отримані при застосуванні модифікацій узагальненої моделі Войта (рис. 45).

Стадійний характер вкорінення йонів літію у катодний матеріал візуально можна простежити за зміною вигляду годографів імпедансу (рис. 46).

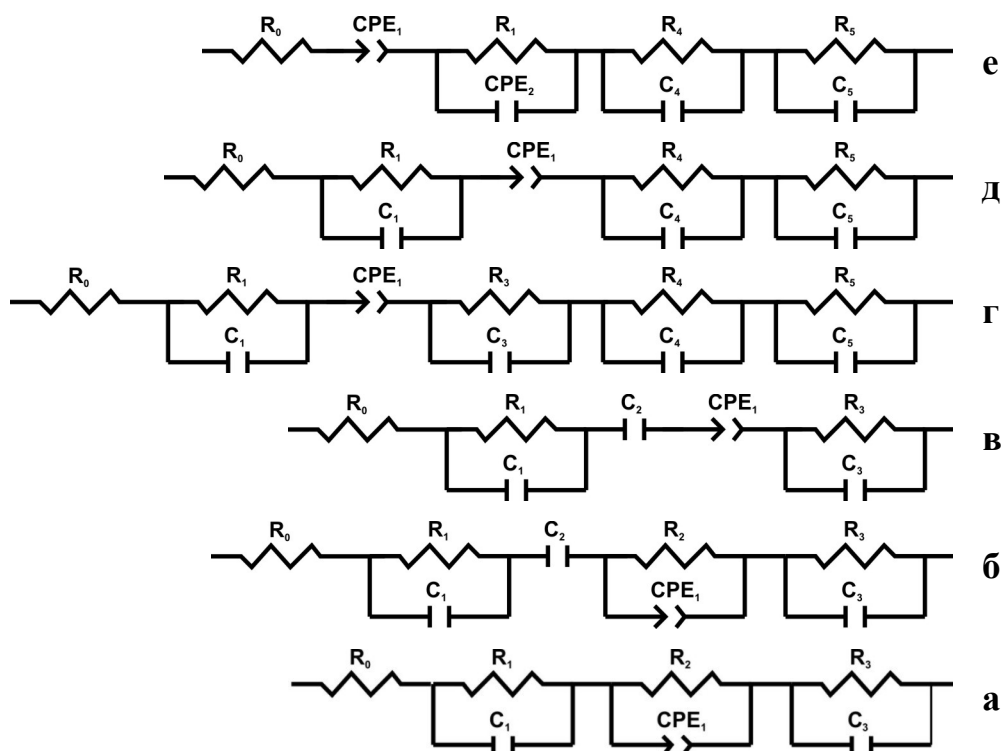


Рис. 45. Електричні еквівалентні схеми процесів перенесення йонів літію у гальванічному елементі з катодом на основі метатитанової кислоти при різних витратах літію: $0 \leq x \leq 0,61$ (а); $0,66 < x < 1,06$ (б); $1,11 < x < 1,46$ (в); $1,51 < x < 1,66$ (г); $1,71 < x < 1,76$ (д); $1,81 < x < 2,11$ (е).

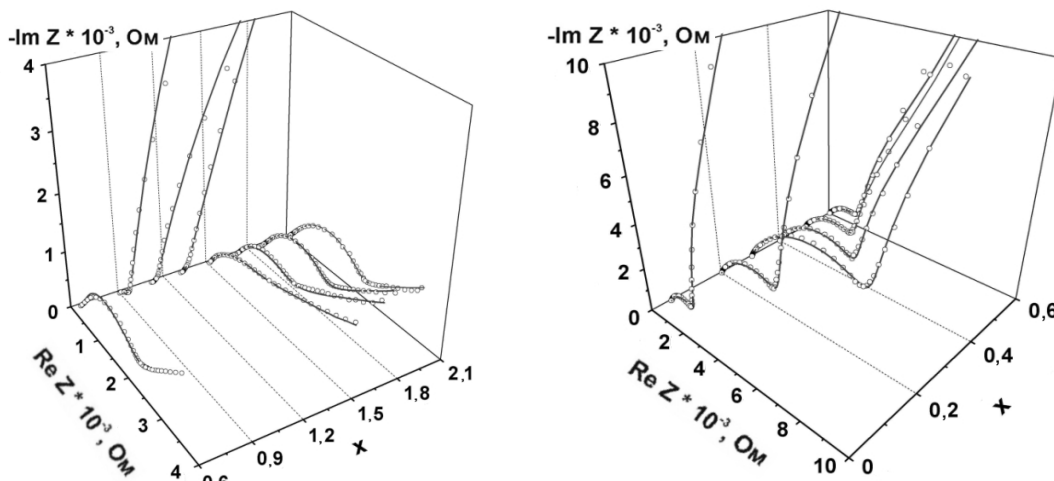


Рис. 46. Діаграми Найквіста літійового джерела струму з катодом на основі H_2TiO_3 для різних значень величини x : порожні точки – експериментальні дані; лінія – результат моделювання.

31. Якісна аналіза вигляду годографів імпедансу дозволяє зауважити, що вже при $x = 0,4$ зростання півкола у високочастотній ділянці діаграми Найквіста припиняється, після чого радіус півкола, що пропорційний опорі стадії перенесення (R_1), поступово зменшується. Кутівий коефіцієнт нахилу прямолінійної ділянки у низькочастотній ділянці ледь зменшується також до $x = 0,4$. У подальшому до $x = 0,66$ він мало змінюється, приймаючи в усіх випадках годографів імпедансу значення більші одиниці.

Побудована електрична еквівалентна схема, яка відображає модель I стадії струмоутворення (рис. 45, а), включає крім опорі електроду та підвідних контактів (R_0) дві ланки R_1-C_1 і R_3-C_3 та ланка R_2-CPE_1 , що моделюють присутність у системі двох негомогенних локальних об'ємів свіжосформованих літійвмісних фаз (фторид і карбонат літію), кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала та електрохімічний процес утворення ПЕШ на поверхні метатитанової кислоти як процес подолання енергетичних бар'єрів при перенесенні маси і заряду літію у структуру матеріалу.

32. Для оптимізації процедури фітінгу у ЕЕС наступної II стадії було введено послідовну ємність C_2 , що моделює процеси накопичення йонів літію на поверхні катоду ЛДС (рис. 45, б). Виділення III стадії зумовлене переходом до діапазону вкорінення $1,11 < x < 1,46$, у якому струмоутворення можна змоделювати ЕЕС, де опір R_3 , який відноситься до ПЕШ, зникає вказуючи про зникнення бар'єру переносу йонів літію через нього. Наступна IV стадія ($1,51 < x < 1,66$) характеризується різкою зміною вигляду годографа імпедансу (рис. 46) при значенні $x = 1,51$, що пов'язано з появою нових меж розділу в системі, які відображаються на ЕЕС появою додаткових ланок та зникненням ємності C_2 (рис. 45, г). Ймовірно, накопичена на поверхні катоду відповідна кількість Li^+ стала використовуватися на формування як гідроксиду літію (ланка R_4-C_4) так і титанату літію Li_2TiO_3 , який є результатом реакції йонного обміну у шаруватій метатитановій кислоті (ланка R_5-C_5). Опір R_4 , який виникає від утвореного $LiOH$ є набагато більший від опорі R_5 свіжосинтезованого титанату літію, ймовірно через те, що шарувата структура Li_2TiO_3 може інтеркалювати ще додатково йони літію. Величина R_4 знаходиться у межах $1,5-7$ кОм, у той час як для R_5 це $500-1100$ Ом. Про відкритість структури титанату літію до вкорінення йонів літію описано у статтях [46-49].

33. На V стадії при $1,71 < x < 1,76$ ЕЕС включає тільки три R-C ланки та послідовно з'єднаний з ними елемент CPE_1 (рис. 45, д). Ланка R_3-C_3 , яка відображала процес формування карбонату літію зникає, ймовірно через

використання усього карбонату на утворення Li_2CO_3 , що був адсорбований H_2TiO_3 на стадії синтезу. Оскільки сіль електроліту ЛДС у процесі деструкції шляхом гідролізу слідами води спричинила утворення фтористої кислоти, то сформований карбонат літію на поверхні катоду розчинився під дією HF.

Карбонати, які вивільнилися в електроліт електрохімічного джерела, забезпечили його додатковими носіями літію та стабілізували розчинник γ -бутиролактон від руйнування фтористою кислотою. Про позитивний вплив на електроліт карбонатів описано авторами [50-52]. Їх спеціально вводять в електроліт з метою забезпечення формування пасиваційного твердотілого шару на анодному матеріалі у вигляді переважно карбонату літію.

Компоновка ЕЕС від V етапу зберігається і на останній VI стадії струмоутворення ЛДС ($1,81 < x < 2,11$), проте для зменшення відхилення експеримент-розрахунок під час фітінгу діаграм Найквіста елемент C_1 було замінено на CPE_2 , що дозволило гнучкіше підійти до аналізу даних та отримати фізично обґрунтований результат (рис. 45, е). Ймовірно, електрохімічне утворення фториду літію, яке відображає ланка R_1-C_1 , на даному етапі стало відбуватись нерівномірно та у набагато більших скалях. Це можна пояснити остаточним припиненням вкорінення йонів літію у структуру титанату літію за рахунок йонного обміну, що спричинило завершення вивільнення протонів у електроліт. При цьому реакція (10) формування гідроксиду літію почала інтенсивно продовжуватися шляхом коагуляції до утворення слабопровідної фази Li_2O (див. реакція 11). Частково оксид літію ще міг перетворюватися на фторид літію згідно реакції (14), проте стрімке утворення пасиваційного шару по всьому об'єму катоду заблокувало подальше струмоутворення літійового джерела струму. На розрядній кривій ЛДС на основі метатитанової кислоти (рис. 36) можна спостерігати різкий спад напруги елемента.

34. Слід відзначити, що якщо на IV стадії електрохімічних реакцій у ЛДС елемент CPE_1 описує кінетику вкорінення йонів літію як інтеркаляційний процес, то на V стадії інтерпретація величини цього показника у вигляді CPE_1P втрачає однозначність (ймовірно через появу додаткових кінетичних обмежень процесу).

Елемент CPE_2 у ЕЕС на VI стадії також відображає струмоутворення ЛДС як електрохімічний процес дифузійного імпедансу, тобто перенесення йонів літію через твердотіле пасиваційне покриття, проте опори електричних еквівалентних схем, які відповідають за формування фториду та титанату літію (R_1 та R_5) поступово починають зростати, а опір R_4 гідроксиду літію набуває різкого збільшення, ймовірно, завдяки перетворенню $LiOH$ у Li_2O .

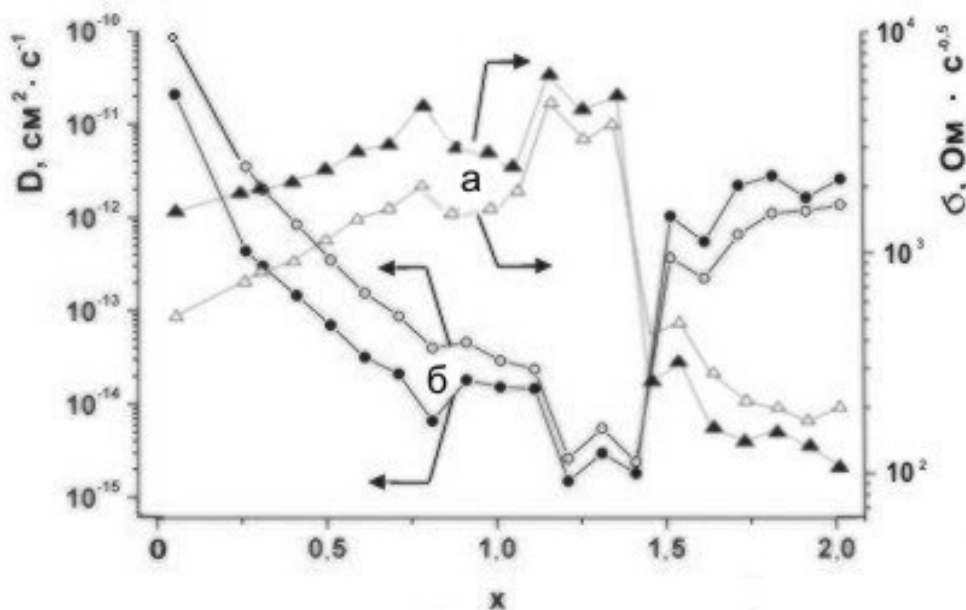


Рис. 47. Зміни коефіцієнтів Варбурга (а) та дифузії йонів літію (б) при їх вкоріненні в електропровідні фази катодного матеріалу (LiF, Li₂CO₃ чи LiOH) літієвого джерела струму з катодом на основі H₂TiO₃ (прозорі маркери) і при інтеркаляції у структуру метатитанової кислоти (забарвлені маркери).

35. Одночасний перебіг декількох електрохімічних процесів у літієвій гальванічній системі зумовлює труднощі розділення їх кінетичних вкладів і в аналіз характеристик струмоутворення. Виявлено, що для всього досліджуваного діапазону низькочастотну частину ($\omega \geq 0,25$ Гц) залежності $\text{Re}Z(\omega^{-0,5})$ можна представити як суперпозицію двох лінійних ділянок, у яких кутовий коефіцієнт нахилу чисельно рівний коефіцієнту Варбурга [53]. На залежності $\sigma(x)$ чітко фіксується зазначена вище стадійність (рис. 47), яка майже повністю обернена до залежностей $D(x)$. Початкові значення коефіцієнту дифузії йонів літію спадають від $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ до значень приблизно $10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ при значенні $x \sim 1,25$ (рис. 47). При збільшенні вкорінення до $x \sim 2,05$ значення D для двох паралельних процесів інтеркаляції йонів літію починають зростати до величини $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ймовірно, зростання коефіцієнтів дифузії Li⁺ забезпечений йонним обміном протонів H₂TiO₃ на йони літію та їх інтенсивною інтеркаляцією через збіднілий на вміст літію твердотільний пасиваційний шар.

36. Варто відмітити, що під час вкорінення Li⁺ в катод ЛДС на основі метатитанової кислоти, формування фториду літію є в набагато меншій кількості у порівнянні з електрохімічним процесом у літієвому гальванічному елементі з катодом на основі каркасного гідратованого анатазу із загальною хемічною формулою TiO₂ · 1,25H₂O.

Підтвердженням утворення LiF на катоді ЛДС після розряду до напруги 1,5 В є дифрактограми та зображення енергодисперсійної спектроскопії катодних матеріалів на основі H₂TiO₃ чи H₄TiO₄.

Висновки

1. Дослідження кінетики процесів струмоутворення у літієвих джерелах струму з катодом на основі гідратованого діоксиду титану дозволили виявити, що експериментальні макети гальванічних елементів при розрядженні до напруги 1,5 В у гальваностатичних умовах проявляють аномально високу енергетичну спроможність, яка у 3–4 рази перевищує енергетичну ємність електрохімічних джерел з катодом на основі безводного TiO₂.

2. З'ясовано, що струмоутворення у експериментальних ЛДС здійснюється не тільки за рахунок вкорінення йонів літію у «гостьові» позиції кристалічного оксидного матеріалу, але й у результаті перебігу бічних хемічних реакцій за участю катіонів літію, продуктів дисоціації води, йонів електроліту BF₄⁻ та [Li-ГБЛ]⁺.

3. Зафіксовано, що йони CO₃²⁻, які вивільняються з поверхні катодного матеріалу після формування карбонату літію, забезпечують електроліту літієвого джерела струму стійкість до деградації від гідролізу солі під час його розрядження на протязі тривалого часу.

4. Виявлено, що із зростанням вмісту капсульованої води у структурі анатазу або рутилу енергетична спроможність катоду ЛДС суттєво збільшується за рахунок утворення фториду літію.

5. Встановлено, що при збільшенні питомої поверхні TiO₂ за рахунок гідроксильованості спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії Li⁺ (від $10^{-9} - 10^{-11}$ до $10^{-14} - 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), завдяки формуванню багатшарового пасивуючого плівкового покриття, яке містить в основному слабопровідну фазу Li₂O.

6. Виявлено корисним для літійового джерела струму є використання дегідратованого TiO_2 або його гідратованих форм у вигляді наноаморфної метатитанової кислоти з шаруватою структурою або ортотитанової кислоти з каркасною будовою. Незначний вміст адсорбованої води на їх поверхні забезпечує формування літійпровідної пасивуючої плівки як на аноді, так і на катоді ЛДС за рахунок фториду літію.

7. Розраховані коефіцієнти дифузії Li^+ для метатитанової кислоти є найвищими серед

досліджуваних гідратованих форм діоксиду титану (в межах $10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Ймовірно, позитивний вплив на електрохімічні процеси здійснюють карбонати, які адсорбуються H_2TiO_3 у найбільшій кількості (~6%) у порівнянні з кристалічними формами діоксиду титану, а саме анатаза та рутила.

8. Вміст LiF зафіксовано на поверхні катоду ЛДС за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії та X-променевою дифракцією катодних матеріалів після електрохімічного вкорінення.

Література

1. **Hombo H., Kono K., Okumura T. and Yuasa T.** Materials Technology for Large Lithium-ion Batteries // Hitachi Review. – 2011. – V. 60(1), – P. 33.
2. **Report** “Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications – Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets”. Innovative Research and Products, Inc., USA. – 2009. – Febr. – 165 p.
3. **Serrano E., Rus G., Garcí’a-Martí’nez J.** Nanotechnology for sustainable energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. – V. 13. – P. 2373.
4. **Pitchai R. and Mack M.** Batteries 2010 // The BIG Batteries Industry Guide. – 2010. – January. – P. 4.
5. **Tarascon J.-M. and Armand M.** Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. – 2001. – V. 414(15). – P. 359.
6. **Нижниковский Е.** Перспективы использования химических источников тока для электропитания автономной радиоэлектронной аппаратуры // Современная Электроника. – 2010. – Т. 2. – С. 12.
7. **Manthiram A.** Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – V. 2. – P. 176.
8. **Ольшанская Л.Н.** Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2(2). – С. 66.
9. **Мелихов И.В.** Физикохимия наносистем: успехи и проблемы // Вестник Российской академии наук. – 2002. – Т. 72(10). – С. 900.
10. **Exnar I., Kavan L., Huang S.Y., Grätzel M.** Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nanocrystalline titanium dioxide // J. Power. Sources. – 1997. – V. 68. – P. 720.
11. **Stashans A., Lunell S., Bergström R., Hagfeldt A., and Lindquist S.-E.** Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53(1). – P. 159.
12. **Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В., Челядин В.Л., Коцюбинський В.О.** Структурні перетворення в пірогенному TiO_2 при електрохімічній інтеркаляції літію // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5(2). – С. 1001.
13. **Chelyadyn V.L., Kotsyubynsky V.O.** The influence of nanodispersed titanium dioxide hydration degree on specific capacity of lithium power sources with cathodes on its base // Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». Івано-Франківськ, 16–21 травня, 2011. – Т. 2. – С. 91.
14. **Коцюбинський В.О., Челядын В.Л., Мандзюк В.И., Дмитрук В.В., Дудидра М.М.** Интеркаляции ионов лития в ультрадисперсный рутил: структурные и электрохимические исследования // Тезисы II Международной научной конференции Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина, Киев, 19–22 октября. – 2010 года. – С. 103.
15. **Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Ільницький Р.В., Коцюбинський В.О., Джура У.Я.** Синтез, будова та електрохімічні властивості рентгеноаморфного H_2TiO_3 // Фізика і хемія твердого тіла. – 2008. – Т. 9(1). – С. 36.
16. **Rodriguez-Carvajal J.** FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. – 1990. – 127 p.
17. **Järvinen M.** Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // J. Appl. Cryst. – 1993. – V. 26. – P. 525.
18. **Thompson P., Cox D.E. and Hastings J.B.** Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 // J. Appl. Cryst. – 1987. – V. 20. – P. 79.
19. **Иванишев А.В., Чуриков А.В., Иванишева И.А., Записс К.В., Гамаюнова И.М.** Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44(5). – С. 553.
20. **Demidov A.I., Domanskii V.K. and Morachevskii A.G.** Electrochemical behavior of lithium in aqueous

- solutions of alkali metal hydroxides // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74(7). – P. 1118.
21. **Wietelmann U.** "Lithium and Lithium Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / U. Wietelmann and R.J. Bauer. – I Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. – 2005.
 22. **Aurbach D.** The Electrochemical behavior of lithium salt solutions of γ -butyrolactone with noble metal electrodes // J. Electrochem. Soc. – 1989. – V. 136(4). – P. 906.
 23. **Takechi K., Shiga T. and Asaoka T.** A Li-O₂/CO₂ battery // Chem Commun (Camb). – 2011. – V. 47(12). – P. 3463.
 24. **Kesselman-Truttman J.M., Hug S.J., Rotzinger F.P., Gratzel M.** ATR-FTIR investigation of adsorption and photodegradation reactions on titanium dioxide and iron oxide surfaces // Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry. – 2001. – V. 41(1). – P. 1025.
 25. **Стойнов З.Б.** Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – Москва: Наука, 1991. – 331 с.
 26. **Sluyters-Rehbach M.** Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions // Pure & Appl. Chem. – 1994. – V. 66(9). – P. 1831.
 27. **Fukushima T., Matsuda Y., Hashimoto H., Arakawa R.** Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy // Journal of Power Sources. – 2002. – V. 110(1). – P. 34.
 28. **Фатеев С.А., Рудаков В.М.** Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона // Электрохимическая Энергетика. – 2005. – Т. 5(4). – С. 256.
 29. **Adler H.H. and Kerr P.F.** Infrared spectra, symmetry and structure relations of some carbonate minerals // The American Mineralogist. – 1963. – V. 48. – P. 839.
 30. **Юхневич Г.В.** Инфракрасная спектроскопия воды. – Москва: Наука, 1973. – 208 с.
 31. **Peng G.-W., Chen S.-K., Liu H.-S.** Infrared Absorption Spectra and Their Correlation with the Ti-O Bond Length Variations for TiO₂ (Rutile), Na-Titanates, and Na-Titanosilicate (Natisite, Na₂TiOSiO₄) // Appl. Spectrosc., **49**, pp. 1646–1651 (1995).
 32. **Balbuena P.B.** Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase / P.B. Balbuena, Y. Wang. – Imperial College Press. – 2004. – 407 p.
 33. **Koudriachova M.V., Harrison N.M., de Leeuw S.W.** Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 235423–1.
 34. **Bacha S., Pereira-Ramosa J.P., Willman P.** Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO₂ by impedance spectroscopy // Electrochimica Acta. – 2010. – V. 55. – P. 4952.
 35. **Pfanzelt M., Kubiak P. and Wohlfahrt-Mehrens M.** Nanosized TiO₂ Rutile with High Capacity and Excellent Rate Capability // Electrochem. Solid-State Lett. – 2010. – V.13(7). – P. A91.
 36. **Dolata M., Kedzierzawski P. and Augustynski J.** Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO₂ film electrodes // Electrochimica Acta. – 1996. – V. 41(7-8). – P. 1287.
 37. **Zhang H., Chen B. and Banfield J.F.** Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂ // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78(21). – P. 214106(12p.).
 38. **Kerisit S., Rosso K.M., Yang Z. and Liu J.** Computer Simulation of the Phase Stabilities of Lithiated TiO₂ Polymorphs // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114(44). – P. 19096.
 39. **Li G.L., Wang G.H., and Hong J.M.** Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanowhiskers // J. Mater. Res. – 1999. – V. 14(8). – P. 3346.
 40. **Yoshida K., Kawai T., Nambara T., et al.** Direct observation of oxygen atoms in rutile titanium dioxide by spherical aberration corrected high-resolution transmission electron microscopy // Nanotechnology. – 2010. – V. 17(15). – P. 3944.
 41. **Barnard A.S. and Zapol P.** Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO₂ // Physical Review B. – 2004. – V. 70. – P. 235403(13).
 42. **Liu S.-Q., Zhang J.-F., Huang K.-L., Yu J.-G.** Improvement of electrochemical performance of LiMn₂O₄ composite cathode by ox-MWCNT addition for Li-ion battery // J. Braz. Chem. Soc. – 2008. – V. 19(6). – P. 1078.
 43. **Barsoukov E. and Macdonald J.R.** Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. N.Y.: Wiley. – 2005. – 595 p.
 44. **Gabrielli C.** Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Farmborough: Solartron. – 1984. – 120 p.
 45. **Raistrick I.D.** Application of Impedance Spectroscopy to Materials Science // Annual Review of Materials Science. – 1986. – V. 16(1). – P. 343.
 46. **Vijayakumar M., Kerisit S., Yang Z. et al.** Combined ^{6,7}Li NMR and molecular dynamics study of Li diffusion in Li₂TiO₃ // J. Phys. Chem. – 2009. – V. 113. – P. 20108.
 47. **Zhang L.-F., Chen B.-Z., Shi X.-C., et al.** Synthesis and adsorption property of H₂TiO₃ type adsorbent

- // The Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2010. – V. 20(9). – P. 1849.
48. **Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В. и др.** Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т.51(5). – С. 757.
 49. **Онорин С.А., Вольхин В.В., Ходяшев М.Б. и др.** О строении рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37(6). – С. 1228.
 50. **Li W. and Lucht B.L.** Inhibition of solid electrolyte interface formation on cathode particles for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2007. – V.168. – P. 258.
 51. **Chung K.I., Lee J.-D., Kim E.-J.** Studies on the effects of coated Li_2CO_3 on lithium electrode // Microchemical Journal. – 2003. – V. 75. – P. 71.
 52. **Kong W., Li H., Huang X., Chen L.** Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 142. – P. 285.
 53. **Bisquert J.** Analysis of the kinetics of ion intercalation. Ion trapping approach to solid-state relaxation processes // Electrochimica Acta. – 2002. – V. 47. – P. 2435.

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.
Миронюк І.Ф. – доктор хемічних наук, проректор з наукової роботи.

Рецензент
Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

I.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський,
Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин

Вплив умов отримання станум діоксиду на енергоємнісні параметри електрохімічної системи Li / SnO₂

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Визначені енергетичні характеристики літєвих джерел електричної енергії з катодами на основі дослідних зразків нанодисперсного станум діоксиду, одержаних газофазним пірогенним та рідкофазним золь-гель методами. Встановлено, що основними чинниками, які визначають енергетичну спроможність електрохімічної системи Li / SnO₂, є дисперсність частинок катодного матеріалу та ступінь їх гідратованості. Методами циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного розряду показано, що електрохімічні процеси при розряді джерела зумовлені взаємодією йонів літію з SnO₂ з утворенням металічного олова та наступним формуванням інтерметалідних фаз Li_xSn.

Ключові слова: станум діоксид, літєве джерело електричної енергії, ступінь гідратованості, питома ємність, інтерметалідні фази.

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.O. Kotsyubynsky,
R.V. Ilnytsky, V.L. Chelyadyn

The Effect of Condition Obtaining of Tin Dioxide on Energy Parameters of Li / SnO₂ Electrochemical System

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The energy characteristics of lithium power sources with cathodes on the basis of the research samples of nanodispersed tin dioxide, got by gas-phase pyrogenic and liquid-phase sol-gel methods, were definite. It is set, that by basic factors, which determine the power possibility of the electrochemical system Li/SnO₂, are dispersion of cathode material particles and its hydrating degree. It is shown by cyclic voltammetry and galvanostatic discharge methods, that electrochemical processes were conditioned by interaction of lithium ions and SnO₂ with formation of metallic tin and next forming of intermetallic Li_xSn phases at the discharge of source.

Key words: tin dioxide, lithium power source, hydrating degree, specific capacity, intermetallic phases.

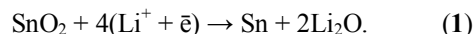
Стаття поступила до редакції 28.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

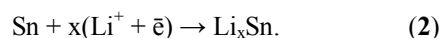
Створення нових функціональних нанодисперсних оксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі шляхом вдосконалення технології одержання, оптимізації структурних та морфологічних характеристик відкриває нові можливості їх практичного використання.

Упродовж останнього десятиліття активно ведуться дослідження щодо використання порошкових оксидів металів з частинками нанометричної розмірності в якості електродів електрохімічних джерел електричної енергії. Одним із перспективних матеріалів, що може

використовуватися в якості аноду літєвих джерел струму (ЛДС), є SnO₂ [1, 2]. Під час інтеркаляції літію у станум діоксид спочатку утворюється металічне олово:



Подальша інтеркаляція літію в олово супроводжується утворенням інтерметалідних фаз Li_xSn за рівнянням:



В інтерметалідах, на відміну від звичайних хемічних сполук, між компонентами не витримується закон простих кратних співвідношень. Ступінь інтеркаляції літію в олово може

бути досить високим (до 4,4). При $x = 4,4$ теоретична питома ємність матеріалу під час розрахунку на одиницю маси матеріалу становить $991 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [3].

Для аноду на основі металічного олова, як і для всіх металічних електродів, основним недоліком є значна зміна об'єму матеріалу під час інтеркаляції літію, що приводить до руйнування електродів внаслідок значних механічних напружень [1].

Для зменшення руйнівних механічних напружень в електродному матеріалі під час електрохімічних процесів автори [4] використовували SnO_2 у вигляді пористих сферичних наночастинок, а інші дослідники електрод формували із суміші SnO_2 та листового графену [5].

Застосування порошкових оксидних матеріалів з частинками нанометричних розмірів для виготовлення електродів хемічних джерел електричної енергії дозволяє зменшити ступінь їх структурної деградації, збільшити швидкість перебігу струмоутворюючих процесів, що, у свою чергу, забезпечує тривалу експлуатацію джерел та можливість їх заряджання / розряджання великим струмом [3, 6].

Оскільки перебіг електрохімічних струмоутворюючих процесів в електродах на основі оксидних матеріалів залежить в значній мірі від хемічного стану поверхні частинок, то в даній роботі ставилась мета з'ясувати вплив адсорбованої та структурнозв'язаної води малими частинками SnO_2 на енергетичну спроможність електродів, виготовлених на їх основі.

I. Експериментальна частина

1.1. Одержання дослідних зразків SnO_2 .

1. Дослідні зразки SnO_2 отримували рідкофазним золь-гель та газозфазним пірогенним методами.

2. У першому способі (зразок 1) у рідкий SnCl_4 за кімнатної температури покравлинно додавали 30 % розчину NaOH до встановлення рН реакційного середовища 1,5 – 2,0. Одержану суспензію SnO_2 розбавляли дистильованою водою, очікували завершення седиментації частинок, зливали воду над осадом і в такий спосіб здійснювали відмивання частинок 5-6 разів. Після цього продукт концентрували на вакуум-фільтрі, продовжували його промивати до відсутності у воді йонів Na^+ та Cl^- і висушували за температури 383 К впродовж 2 год.

3. У другому способі (зразок 2) $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняли дистильованою водою у масовому співвідношенні 1 – 1,6. У розчинену сіль при перемішуванні вводили 30 % розчин NaOH до встановлення рН реакційного середовища 3,5 – 4,0. Осаджений SnO_2 промивали дистильованою водою до відсутності у ній слідів NaCl і сушили за температури 383 К протягом 2 год.

4. У третьому способі (зразок 3) порошковий SnO_2 отримували методом спалювання пари SnCl_4 у воднево-повітряному полум'ї. Процес одержання станум діоксиду включав у себе: випаровування станум тетрахлориду, транспортування пари SnCl_4 нагрітим азотом у пальниковий пристрій, в якому вона змішувалася з воднем і гарячим повітрям. Гомогенну реакційну газову суміш подавали у реактор, в якому згорання водню забезпечувало утворення водяної пари і гідроліз молекул SnCl_4 за температури 1423-1523 К за рівнянням:



Температура в центрі реакційної камери становила 873-1023 К. При одержанні 1 кг SnO_2 питома витрата SnCl_4 складала 1,73 кг. При спалюванні SnCl_4 зі швидкістю $30 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$ у пальниковий пристрій подавали 43 м^3 водню та 266 м^3 повітря. Утворені частинки SnO_2 відділялися від газових продуктів реакції за допомогою циклонів і очищалися від адсорбованих молекул HCl у апараті “киплячого шару” вологим повітрям за температури 673-723 К. Для реалізації зазначеного способу використовувалася дослідно-виробнича технологічна лінія, призначена для одержання пірогенного кремнезему.

1.2. Фізико-хімічні методи дослідження зразків.

1. Дослідження зразків станум діоксиду X-променевою аналізою проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалось за схемою Бреґга-Брентано. Ідентифікацію дифрактограм проводили за допомогою програмного пакету FullProf Suite /WinPLOTR. Вважалося, що рефлекси на дифрактограмах як еталону, так і дослідних зразків SnO_2 є згортокою компонент у формі аналітичних функцій Гавса та Лоренца. В якості еталону було використано титан діоксид анатазної модифікації виробництва Aldrich (розміри кристалітів 9 нм). Повна ширина на половині висоти дифракційного профілю еталонного зразка на куті $2\theta = 25,325^\circ$ становила $0,189^\circ$.

2. Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) зразків станум діоксиду записували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали 10 хв. у вібраційному млинку. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром $20 \times 5 \text{ мм}^2$.

3. Питому поверхню S_n синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6 %.

4. Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф

Nethz, фірма “MOM”, Угорщина) при швидкості нагріву 10 град. · хв.⁻¹

5. Електрохімічне вкорінення йонів літію здійснювалось у триелектродних скляних чарунках із розділеним катодним і анодним простором у гальваностатичних умовах на установці TIONiT P2.00-xx. Катод виготовлявся із однорідної суміші SnO₂, струмопровідної добавки (ацетиленової згури) та зв'язуючого компоненту – тефлону у масовому співвідношенні 94 : 5 : 1. Для досягнення консистенції пасти до отриманої суміші додавався ацетон. Пасту наносили на нікелеву сітку площею 0,4 см² і підпресовували (тиск пресування становив 3 МПа). Два інші електроди – анод і порівняльний – виготовляли із літійової фольги шляхом напрусовування останньої на нікелеву сітку. Перед компоновкою модельного джерела струму електроди витримувалися впродовж 30 хв. у сушильній камері за температури 423 К. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF₄) в γ -бутиролактоні. Всі операції складання чарунок проводилися у сухому боксі, заповненому аргоном та осушеному P₂O₅. Виготовлені чарунки витримувалися для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив 2,86 – 3,35 В. Вкорінення літію проводилось у гальваностатичному режимі за густиною струму 50 мкА/см². Енергетичну спроможність катодного матеріалу на основі SnO₂ оцінювали за кількістю хемічних еквівалентів x , що були витрачені на утворення Li₂O (рівняння 1) та Li_xSn (рівняння 2), а також за його питомою ємністю C_n (мА·год. / г).

6. Циклічні вольтамперограми реєструвалися у ділянці потенціалів НВК (напруга відкритого кола) 0,05 В зі швидкістю сканування 0,5 мВ/с на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab PGSTAT / FRA-2 (ECOCHEMIE, Голляндія).

II. Результати та обговорення

Для всіх синтезованих матеріалів єдиною кристалічною фазою був станум діоксид (рис. 1).

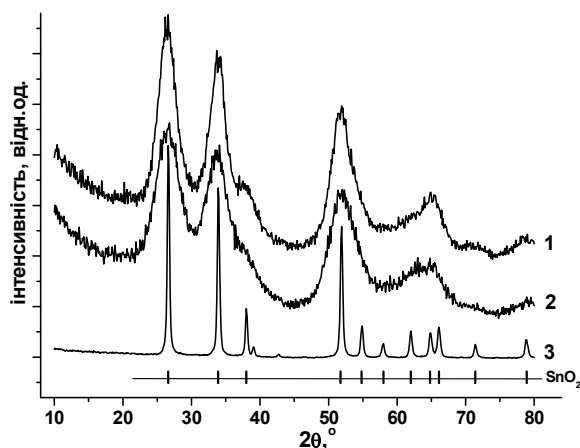


Рис. 1. X-проміневі дифрактограми зразків, отриманих рідкофазним (1 і 2) і газофазним (3) способами.

Для розрахунку об'ємно усередненої форми та розміру ділянок когерентного розсіювання (ОКР) була використана феноменологічна модель на основі формули Шерера з представленням функції фізичного уширення у вигляді лінійної комбінації сферичних гармонік [7]. ОКР станум діоксиду, отриманого гідролізом SnCl₄ і SnCl₄·5H₂O, мають форму еліпсоїда, головна вісь якого лежить вздовж напрямку [111]. Лінійні розміри ОКР вздовж цього напрямку становили для зразків 1 та 2 відповідно 1,6 та 2,2 нм, що добре узгоджується з даними прямого спостереження методом ТЕМ (табл. 1). Розміри ОКР для пірогенного SnO₂ становлять 15-20 нм (табл. 1).

Для ІЧ-спектрів матеріалів, синтезованих рідкофазним способом, характерними є широкі смуги поглинання в околі 1634 та 3420 см⁻¹, які відповідають поглинанню коливними модами зв'язків О-Н для адсорбованих недисоційованих молекул Н₂O (δ -Н₂O) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп ОН⁻ (ν -ОН) відповідно (рис. 2). Ці моди відсутні в спектрі зразка, отриманого пірогенним способом, що підтверджує його порівняно слабку гідратованість.

Виявлено, що максимальна питома ємність модельних ЛДС з катодами на основі отриманих матеріалів залежить від їх структурних та морфологічних параметрів (рис. 3). Водночас, хід

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри вихідних матеріалів

№ дослідного зразка	Питома поверхня, м ² /г	Втрата маси після прожарювання при 1273 К, %	Розміри частинок (дані ТЕМ), нм	Розміри ОКР, нм
1	186	15,5	1,0 ÷ 3,0	1,6 x 1,0
2	92	10,8	1,8 ÷ 3,5	2,1 x 1,6
3	16	0,3	10 ÷ 180	15,0-20,0

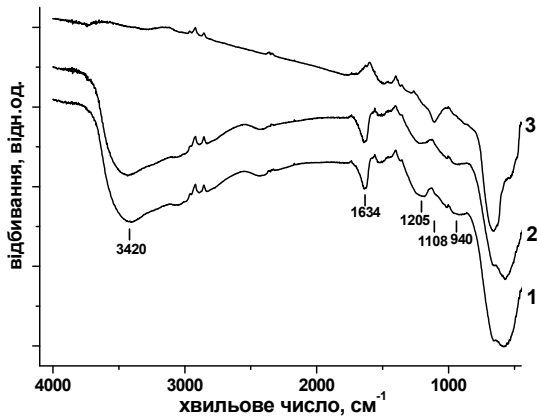


Рис. 2. Оптичні спектри відбивання в ІЧ-діапазоні для зразків, отриманих рідкофазним (1 і 2) та газофазним (3) способами.

всіх розрядних залежностей характеризується спільними формами, зокрема на всіх розрядних кривих можна виділити по дві точки зміни швидкості спаду різниці потенціалів SnO_2/Li . Таким чином, формуються три концентраційні інтервали значень ступеня вкорінення x : $0 < x < 0,33$; $0,33 < x < 2$ і $2 < x < 2,7$ (для зразка 1), $0 < x < 0,17$; $0,17 < x < 1,25$ і $1,25 < x < 1,6$ (для зразка 2) та $0 < x < 2$; $2 < x < 1,8$ і $1,8 < x < 6,5$ (для зразка 3).

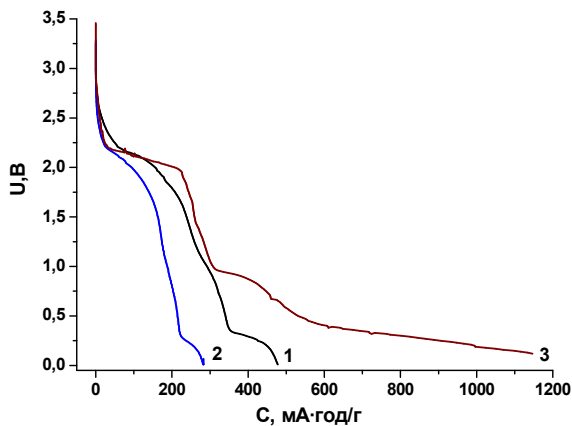


Рис. 3. Розрядні криві модельних ЛДС з катодами на основі SnO_2 , отриманого рідкофазним (1 і 2) та газофазним (3) способами.

Характерною особливістю розрядних кривих для зразків 1 і 2 є відсутність плато в околі 0,8 В, наявність якого властива об'ємним системам на основі SnO_2 [8]. Водночас, авторами [9] виявлено поступове звуження цього плато при зменшенні розмірів частинок станум діоксиду з 11 до 5,6 нм і його зникнення для частинок розміром $\sim 2,3$ нм. Такий результат є ще одним свідченням того, що розміри частинок станум діоксиду (зразки 1 і 2), отриманих рідкофазним способом, не перевищують 2-3 нм. Для зразка 3, розміри частинок якого становлять 10-180 нм, розрядна крива характери-

зується більш пологим спадом саме в околі напруги 0,8 В. Відсутність яскраво вираженої горизонтальної плато, яку приписують формуванню Li_2O фази [9], можна пояснити тим, що для даного матеріалу характерне значне розсіяння частинок за розмірами, що зумовлено особливостями пірогенної синтези. Таким чином, у випадку зразків 1 і 2 та в деякій мірі зразка 3, механізм реакційної здатності літію відрізняється від типових процесів вкорінення / екстракції літію в об'ємні матеріали на основі SnO_2 .

Розрядні криві для ЛДС з катодами на основі отриманого рідкофазним методом SnO_2 є однотипними, при цьому 80-90 % питомої ємності ЛДС припадає на другий концентраційний інтервал. Для ЛДС на основі SnO_2 , отриманого пірогенним способом, розрядна крива характеризується порівняно ширшими інтервалами значень ступеня вкорінення йонів Li^+ та вищими значеннями розрядної напруги, яка їм відповідає. Питома ємність приблизно порівну розподілена між 2 та 3 концентраційними інтервалами.

Можна припустити, що на **першому інтервалі** відбувається деструкція електроліту з одночасним формуванням на поверхні катодного матеріалу пасивуючого шару, який складається із фторидів та оксид-гідроксидів літію [10]. Дані процеси є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу електроліт / катод. На **другому інтервалі** відбувається формування сполуки Li_2O та відновлення металічного Sn. **Третій інтервал** відповідає утворенню сполук Li_xSn . Оскільки вказані електрохімічні процеси протікають паралельно і виділити чіткі межі між фазовими перетвореннями у системі неможливо, то запропонований поділ є достатньо умовним.

Для перевірки цієї гіпотези проводилися X-проміневі дифрактометричні дослідження фазового стану всіх катодних матеріалів після розряду (рис. 4).

Для катодів на основі матеріалів, отриманих рідкофазним методом, єдиною зафіксованою додатковою кристалічною фазою є фторид літію, причому його відносний вміст близький для обох випадків. Наявність металічного олова виявлено тільки у складі катоду на основі пірогенного SnO_2 , причому в цьому випадку відносний вміст LiF приблизно вдвічі менший, порівняно з катодами на основі матеріалів 1 та 2.

Враховуючи те, що розміри частинок пірогенного станум діоксиду є значно більшими порівняно з частинками матеріалів, отриманих рідкофазним способом, а кількість сорбованих форм води на його поверхні в десятки разів менша, можна припустити, що при інших однакових умовах саме вміст води стає фактором, який визначатиме значення питомої ємності катодного матеріалу.

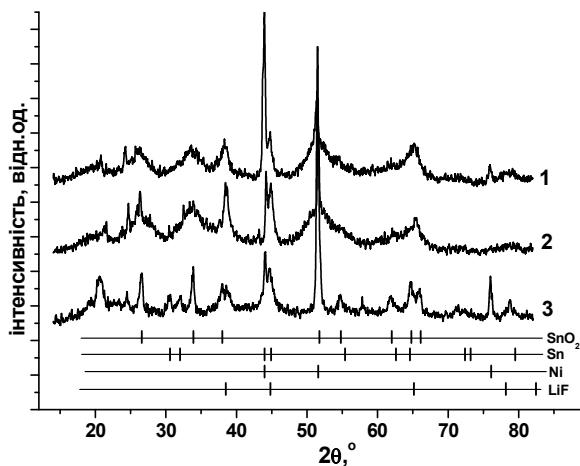
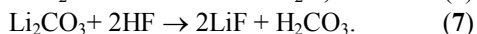
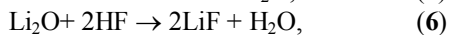
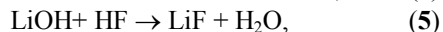
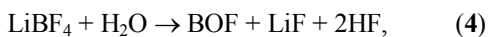


Рис. 4. X-проміневі дифрактограми катодів на основі SnO₂, отриманого рідкофазним (1 і 2) та газофазним (3) способами після завершення процесу розрядки ЛДС.

Відомо, що сіль LiBF₄ сольватує у розчині γ-бутирлактону (ГБЛ) з утворенням комплексів [Li(ГБЛ)₂]⁺ чи [Li(ГБЛ)₃]⁺, де ГБЛ – молекула C₄H₆O₂ [11]. Позитивно заряджені комплекси [Li – ГБЛ] поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та йонів літію до обірваних зв'язків кисню чи карбону та утворенням естерних чи етерних груп [12], водночас, під час взаємодії з OH⁻-групами, вони будуть утворювати молекули H₂O. Таким чином, поблизу катоду протікає кілька хімічних реакцій, кінцевим продуктом яких є LiF [13]:



У результаті формування на поверхні частинок шару LiF відбувається блокування доступу йонам літію до катодного матеріалу, за рахунок чого зменшується величина його питомої ємності.

Для ідентифікації електрохімічних процесів, які відбуваються не тільки при першому розряді ЛДС, але й при його циклюванні, були отримані циклічні вольтамперограми (CV-криві), представлені на рис. 5.

Для зразків, отриманих рідкофазним способом, CV-криві першого циклу однотипні як за формою, так і за величиною перенесеної електрики під час заряду / розрядки (табл. 2). На залежності $I=f(V)$ першого циклу для зразків 1 та 2 фіксується катодний пік з максимумами при 0,83 і 0,78 В відповідно, який можна приписати формуванню металічного LiF, Sn та фази Li₂O, яка стабілізує механічні властивості катоду. Вміст Li₂O, відповідно до [9], повинен спадати із зменшенням розмірів частинок SnO₂. При потенціалах, менших за 0,5 В, відбувається взаємодія металічного Sn з літієм, що приводить до формування

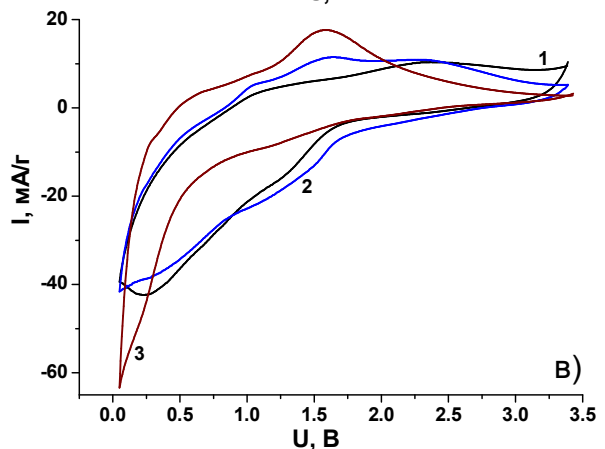
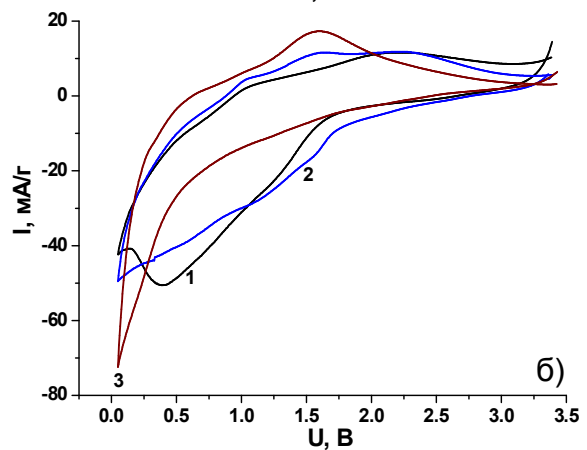
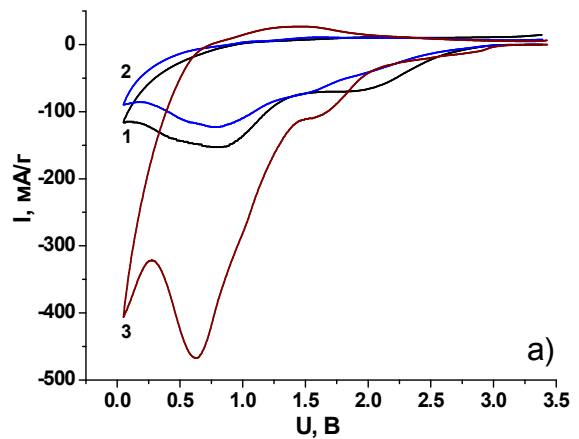


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми електрохімічного джерела на основі станум діоксиду при першому (а), другому (б) і третьому (в) розрядному циклах.

інтерметалідних сполук Li-Sn. При першому розряді не вдається чітко ідентифікувати піки, які відповідають такому формуванню фаз, що зумовлено їх перекриттям піком при 0,8 В. Формування безперервного ряду сполук Li_nSn_m, кожна з яких характеризується своїм потенціалом відновлення, не дає можливості відокремити одну фазу від іншої, проте на другому і третьому розрядному циклі для зразка 1 спостерігаються піки в околі 0,4 В та 0,24 В, які засвідчують реакції утворення інтерметалідних фаз [14, 15].

Величина перенесеної електрики під час заряд / розрядних процесів

Катод на основі дослідного матеріалу	I цикл			II цикл			III цикл		
	Q _{розр} , Кл/г	Q _{зар} , Кл/г	Q _{розр} / Q _{зар}	Q _{розр} , Кл/г	Q _{зар} , Кл/г	Q _{розр} / Q _{зар}	Q _{розр} , Кл/г	Q _{зар} , Кл/г	Q _{розр} / Q _{зар}
1	550	45	12,22	137	45	3,04	106	42	2,52
2	418	40	10,45	138	45	3,07	109	44	2,48
3	1198	71	16,87	98	49	2	75	48	1,56

Для зразка 2 ці піки практично відсутні, що може бути пов'язано з швидкою забудовою поверхні катодного матеріалу на його основі шаром фази LiF, що підтверджується ходом розрядної кривої для ЛДС з катодом на основі цього матеріалу. На всіх зарядних кривих ЛДС з катодом на основі зразка 1 спостерігається пік, максимум якого зміщується у сторону вищих потенціалів під час зростання числа циклів: 2,036 В – для I-го, 2,160 В – для II-го і 2,341 В – для III-го. Для ЛДС на основі зразка 2 спостерігається пік при потенціалі 2,214 В.

На CV-кривих першого розрядного циклу для ЛДС на основі отриманих рідкофазним методом зразків спостерігається ділянка, яку можна приписати процесу формуванню пасивуючої плівки на поверхні катодного матеріалу. Можна зробити висновок про близькість електрохімічних процесів, що відбуваються в обох досліджуваних системах. Відмінність у значеннях перенесеного заряду при першому розряді (550 і 418 Кл/г для ЛДС на основі зразків 1 та 2, відповідно) може бути пов'язана із порівняно більшою величиною питомої поверхні зразка 1 (табл. 2).

Принципово інші циклічні вольтамперограми отримано для ЛДС на основі пірогенного SnO₂. Пік, який відповідає за утворення металічного Sn та Li₂O, для даного матеріалу знаходиться в околі потенціалу 0,63 В і є значно інтенсивнішим у порівнянні із характеристиками CV-кривих для ЛДС на основі зразків 1 і 2 (рис. 5, а). Таким чином, величина заряду, яка переноситься при катодних процесах першого циклу більша приблизно у 2,5 рази. Ймовірно, це відповідає

інтенсивному паралельному утворенню фаз Li₂O та Sn [9]. Суттєва відмінність спостерігається також у величинах перенесеної електрики під час 2 і 3 розрядних циклів, що може бути пояснено різницею у значеннях питомої поверхні зразків, отриманих рідкофазним та пірогенним способами. Фази Li₂O у складі катодного матеріалу ЛДС після розряду не виявлено для жодного дослідження, проте слід врахувати, що для цієї сполуки ймовірним є близький до аморфного стан. Окрім того, рефлексі максимальної інтенсивності для фази Li₂O частково накладаються на широкі піки фази SnO₂, що утруднює їх ідентифікацію.

Висновки

1. Показано, що використання нанодисперсного SnO₂ в якості катодного матеріалу дає можливість створити ЛДС з питомою енергетичною ємністю, що перевищує 1000 мА·год·г⁻¹.

2. Для джерел живлення на основі SnO₂, отриманого рідкофазним та пірогенним методами, зафіксовано різні механізми струмоутворення, що зумовлені, в першу чергу, різним ступенем гідратованості поверхні частинок станум діоксиду.

3. При розряді джерела струму з катодом на основі гідратованого станум діоксиду відбуваються побічні електрохімічні реакції літію з продуктами розкладу електроліту, кінцевим продуктом яких є фаза LiF. Плівка фториду літію, покриваючи поверхню частинок катодного матеріалу, обмежує їх контакт з йонами Li⁺, що різко знижує енергетичну ємність модельного джерела струму.

Література

1. **Idota Y., Kubota T., Matsuduj A., Maekawa Y., Miyasaka T.** Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // *Science*. – 1997. – 276. – P. 1395-1397.
2. **Courtney I.A., Dahn J.R.** Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass // *The Journal of Electrochemical Society*. – 1997. – N. 144. – P. 2943-2948.
3. **Courtney I.A., Dahn J.R.** Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites // *The Journal of Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – P. 2045-2052.
4. **Deng D., Lee J.Y.** Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO₂ nanoparticle aggregates for high capacity Li⁺ ion storage // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20(5). – P. 1841.
5. **Paek S.-M., Yoo E.J., Honma I.** Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9(1). – P. 72.

6. **Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M.** Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 496-499.
7. **X-ray Diffraction Procedures** for Polycrystalline and Amorphous Materials / H.P. Klug and L.E. Alexander. 2nd Ed., Wiley, New York, 966 p. (1954).
8. **Retoux R., Brousse T., Schleich D.M.** High-resolution electron microscopy investigation of capacity fade in SnO₂ electrodes for lithium-ion batteries // *The Journal of Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – P. 2472-2476.
9. **Ahn H.-J., Choi H.-C., Park K.-W., Kim S.-B., Sung Y.-E.** Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO₂ nanoparticles // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – P. 9815-9820.
10. **Perla B. Balbuena, Wang Y.** Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. – Imperial college press, 407 p. (2004).
11. **Fukushima T., Matsuda Y., Hashimoto H., Arakawa R.** Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 110, № 1. – P. 34-37.
12. **Фатеев С.А., Рудаков В.М.** Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 256-259.
13. **Park M.-S., Wang G.-X., Kang Y.-M., Wexler D., Dou S.-X., Liu H.-K.** Preparation and electrochemical properties of SnO₂ nanowires for application in lithium-ion batteries // *Angew. Chem. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 750-753.
14. **Moon T., Kim C., Hwang S.-T., Park B.** Electrochemical properties of disordered-carbon-coated SnO₂ nanoparticles for Li rechargeable batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. – V. 9, N. 9. – P. 408-411.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки.

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Х.С. Бесага¹, Р.В. Ільницький², Я.І. Вахула¹, І.В. Луцюк¹

Інтеркаляція літію в титану (IV) оксид, допований сульфуром

¹Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна, e-mail: tusja@e-mail.ua
²Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

За допомогою твердофазового та золь-гель методу синтезовано порошки нанокристалічного титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). Золь-гель порошок складається із сферичних частинок діаметром близько 1 мкм, які утворені наносферами діаметром 20 нм. Порошок, який синтезований твердофазовим методом, складається із наночастинок у формі паралелепіпедів, лінійні розміри яких коливаються в межах 10-40 нм. Підтверджено придатність S-TiO₂ як електродного матеріалу літєвих джерел струму, оскільки інкорпорація йонів сульфуру в титану (IV) оксид призводить до підвищення електродного потенціалу відносно літію в межах (~3,7-4,1 В) та збільшення електрохімічних параметрів первинних літєвих джерел струму.

Ключові слова: золь-гель, титану оксид, сульфур, порошок, наносфери, електродний потенціал, електродний матеріал, літєве джерело струму.

Kh.S. Besaha¹, R.V. Ilnytsky², Ya.I. Vakhula¹, I.V. Lutsyuk¹

Lithium Intercalation in Titanium (IV) Oxide, Doped with Sulphur

¹Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: tusja@e-mail.ua
²Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

As a result of experimental investigations we obtained Titanium (IV) oxide nanocrystalline powder doped with sulphur (S-TiO₂) by solid-phase and sol-gel synthesis methods. Particle of sol-gel powders are less by size (~10 nm) but they assemble into regular spherical agglomerates with a diameter about 1 μm. A powder obtained by solid-phase synthesis consists of parallelepiped nanoparticles, linear sizes of which vary from 10 to 40 nm. The availability of synthesized S-TiO₂ as electrode material was been proved. The incorporation sulphur in Titanium (IV) oxide causes to increasing of electrode potential about 3,7-4,1 V and electrochemical parameters of lithium spring of current.

Key words: sol-gel, titanium oxide, sulphur, powder, nanospheres, electrode potential, electrode material, lithium power source.

Стаття постуила до редакції 11.04.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Сучасний розвиток електрохімії та електротехніки потребує нових джерел живлення, які мають вищі питомі характеристики, тривалу довговічність та підвищену надійність [1]. Перспективним є пошук нових матеріалів, які можуть бути використані як катодні матеріали для літій-йонних джерел струму. Відповідно до існуючих літературних даних, наноструктуровані об'єкти з особливою кристалічною структурою, яка обумовлює змішану електронно-йонну

провідність, здатні до інтеркаляції-деінтеркаляції і мають високу рухливість йонів у внутрішніх порожнинах структури. І тому вони можуть бути використані для створення електродних і мембранних матеріалів нового покоління з-за унікального поєднання відмінних механічних властивостей та високої дисперсності. Під час створення ефективних електродних матеріалів нового покоління необхідним є виконання жорстких мікроструктурних вимог, до яких відносяться: висока міцність разом з розвинутою питомою поверхнею, які забезпечують циклічність та ефективність роботи електроду [2, 3]. Одним

із найбільш відомих, високоперспективних, дешевих, і екологічно чистих матеріалів, що відповідають поставленим вимогам, та матеріалів, які використовуються як катоди у сучасних літєвих джерелах струму, є титану (IV) оксид [4, 5]. У багатьох роботах [5-7] підтверджено, що TiO_2 – це якісний катодний матеріал, для покращення інтеркаляційних властивостей якого перспективним є модифікація його структури. Дані [8-9] дають змогу стверджувати, що за рахунок модифікації TiO_2 сульфуром, його питома поверхня зростає, а фізико-механічні властивості залишаються стабільними.

Метою роботи є дослідження придатності порошоків S-TiO₂ як електродного матеріалу літєвих джерел струму і порівняння електродного потенціалу та електрохімічних параметрів отриманих порошоків.

I. Експериментальна частина

1.1. Методи одержання дослідних зразків титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). У результаті експериментальних досліджень отримано нанопорошок S-TiO₂ за твердофазним і золь-гель методами синтезу. Твердофазна синтеза TiO_2 , допованого сульфуром, полягає у випалюванні попередньо приготованої пасти метатитанової кислоти та тіосечовини. Відповідно до золь-гель методу спочатку тетрабутоксититан, тіосечовину та етанол змішують до утворення золю, далі отриманий золь випаровують, висушують та випалюють. Оптимальна температура випалювання порошоків складає 773 К. Останній етап синтезу полягає у різкому охолодженню зразків на повітрі.

Електрохімічна інтеркаляція Li здійснювалась за двоелектродною схемою у герметичних електрохімічних чарунках. Поляризаційний електрод площею 10x5 мм і товщиною 0,5±0,8 мм виготовлявся із металічного літію. Робочий електрод для електрохімічних чарунок виготовлявся у вигляді прямокутника з нікелевої сітки розмірами 10x5x0,3 мм, на яку наносився тонкий шар суміші, яка складалась з 86 % досліджуваної речовини, 10 % ацетиленової згури (струмопровідна добавка) та 4 % зв'язуючого агента, розчиненого в ацетоні (фторопласт). Як електроліт використовували 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні, який забезпечував одночасно хемічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи чарунки. Вміст води в електроліті не перевищував 0,003 % мас. Формування електрохімічної чарунки проводились у сухому рукавичному боксі, осушеному P_2O_5 та продутому аргоном. Після герметизації гальванічні елементи витримувалися за кімнатної температури протягом 24 год.

1.2. Методи дослідження будови та електрохімічних властивостей дослідних зразків

титану (IV) оксиду, допованого сульфуром (S-TiO₂). X-проміневофазова аналіза (ХФА) продуктів проводилася на дифрактометрі ДРОН-4. Дослідження складу поверхні зразків проводилися методом X-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС) на спектрометрі «XSAM-800 Kratos». Склад поверхні зразків визначався за відношенням площ ліній C1s, O1s, Ti2p, S2p – основних оболонок із врахуванням коефіцієнтів чутливості. Товщина аналізованого шару становила ~5 нм. Електронномікроскопічні дослідження (СЕМ) матеріалів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа «ZEISS EVO 40XVP» зі системою X-променевої мікроаналізи «INCA Energy». Площу питомої поверхні синтезованих порошоків вимірювали методом БЕТ шляхом низькотемпературної адсорбції азоту, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Для більш точного визначення використовували аналізатор питомої поверхні «Gemini 2360 (Micromeritics)».

Для дослідження електрохімічних параметрів даних катодних матеріалів використовувалась система «TIONiT P2.00-xx» (8 канална установка) і програмне забезпечення для керування електрохімічними процесами та обробки даних «Multicycle 2.0x».

Електрохімічні чарунки розряджались у гальваностатичному режимі густиною струму в $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ за температури 300 К у термостаті.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлені СЕМ світлини порошоків S-TiO₂, які отримані твердофазовим (S-TiO₂-т) і золь-гель методами (S-TiO₂-з). Як видно з рис. 1, порошок, який отриманий твердофазовою синтезою, складається із наночастинок у формі паралелепіпедів, лінійні розміри яких коливаються у межах 10-40 нм (рис. 1а). У випадку золь-гель порошоків частинки є округлими і меншими за розмірами (близько 10 нм) (рис. 1б). Чіткою відмінністю морфології є форма та розміри конгломератів, оскільки золь-гель порошки збираються у правильні сферичні конгломерати діаметром біля 0,3-1 мкм (рис. 1г). У свою чергу, порошки, що отримані твердофазовим методом утворюють нерівномірні структури з лінійними розмірами від 0,5 до 2 мкм (рис. 1в). Існує лінійна кореляція цих розмірів з даними мікроскопічної аналізи значення питомої поверхні для порошоків S-TiO₂-т та S-TiO₂-з (52,3 та 54,9 м²/г відповідно). Як відомо, площа поверхні кулі є найменшою серед поверхонь стереометричних тіл з однаковим об'ємом. Виходячи з цього, питома поверхня для обох зразків практично однакова, оскільки менший розмір частинок у порошок, отриманого золь-гель методом, нівелюється сферичною формою частинок та конгломератів, які вони утворюють, відповідно.

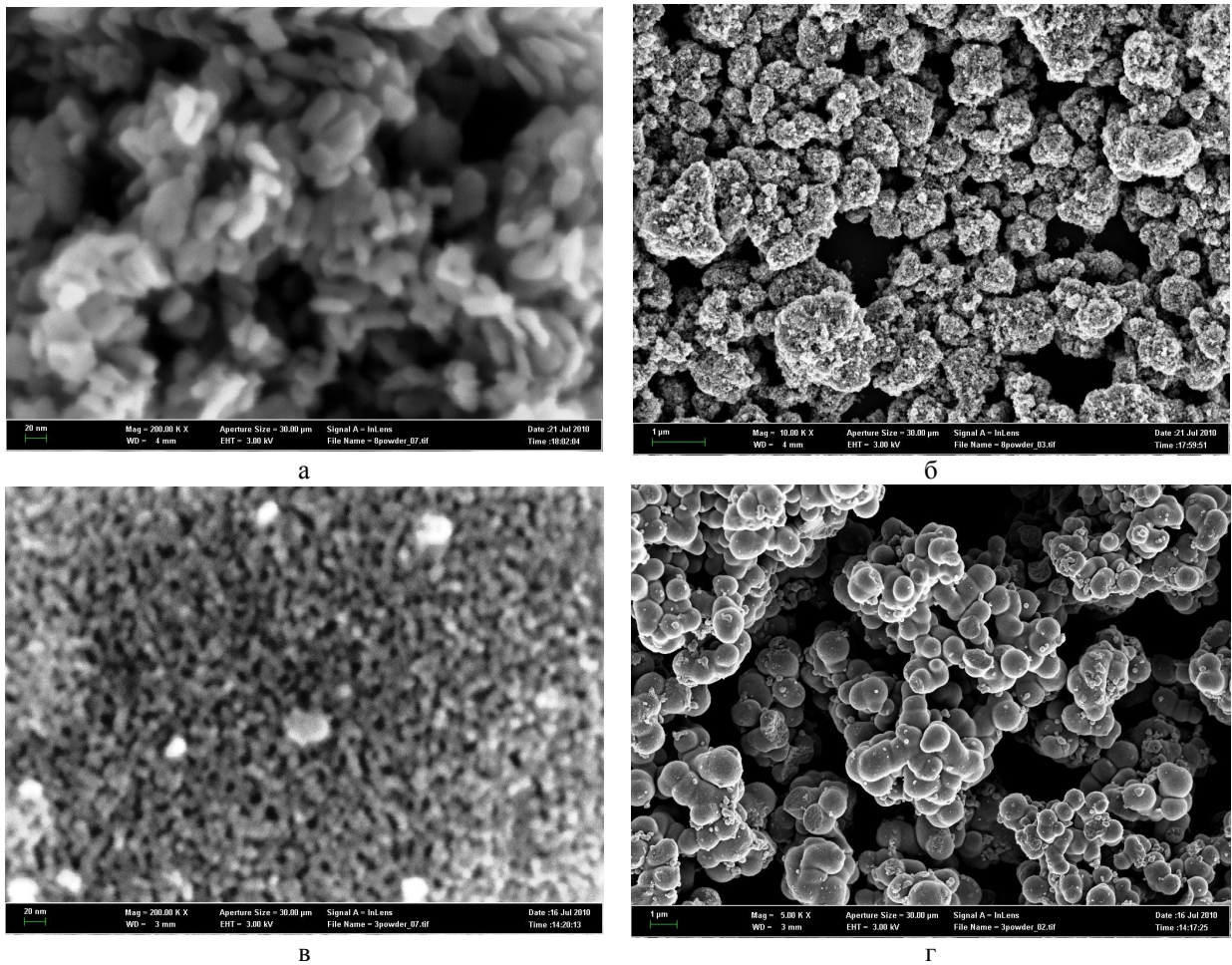


Рис. 1. Світлини скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) порошку S-TiO₂, одержаного твердофазовим (а, б) та золь-гель (в, г) методами: а, в [3 мм] = 20 нм; б [7 мм] = 1 мкм; г [4 мм] = 1 мкм.

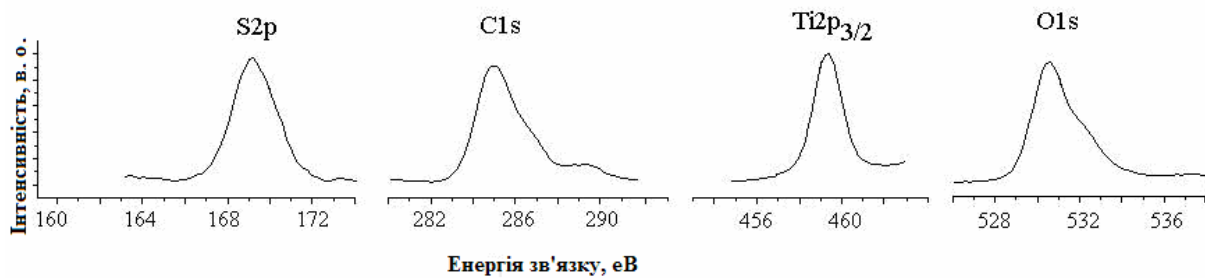


Рис. 2. X-проміневі електронні спектри остовних оболонок S2p, C1s, Ti2p_{3/2}, O1s.

Результати ХФА та ХФЕС аналізів порошків, одержаних за двома методами, ідентичні. Так, за ХФА ($d/n = 1,479; 1,489; 1,665; 1,890; 2,340; 2,380; 2,420; 2,430; 3,520$ нм) порошки кристалізуються у формі анатазу в тетрагональній сингонії. Відповідно за ХФЕС значення енергії зв'язків остовних оболонок титану ($459,0 \pm 0,3$ eV) і сульфуру ($169,0 \pm 0,3$ eV) відповідають табличним даним, тобто сульфур знаходиться виключно у вигляді йонів S⁶⁺ (рис. 2).

Результати дослідження S-TiO₂ як електродного матеріалу літій-йонних джерел струму представлені у табл., рис. 3 і 4. Для порівняння характеристик досліджуваних матеріалів використано промисловий зразок TiO₂ (анатаз) концерну

«Aldrich».

Виявлено, що початкова напруга дослідних чарунок з катодом на основі порошку S-TiO₂ є більшою у порівнянні з немодифікованим діоксидом титану. Сумарна енергетична спроможність матеріалу є також більшою у порівнянні з аналогом. Це дає можливість зробити висновок про перспективу його використання як електродного матеріалу.

Як видно з табл. та рис. 3 і 4, електрохімічні параметри дослідних чарунок на основі порошку S-TiO₂-з є вищі порівняно із порошком S-TiO₂-т. Це можна пов'язати із більш впорядкованою структурою та дещо вищим значенням питомої поверхні золь-гель порошку.

Електрохімічні параметри дослідних чарунок

№ кривої на рис. 3 і 4	Матеріал	Струм розряду, мкА	Маса катодного матеріалу, мг	Час розряду, год.	Середнє значення напруги розряду	Розряд чарунки до напруги, В	Питома ємність, А·год./кг	Питома потужність, Вт·год./кг
1	S-TiO ₂ -з	20	7,138	200,3	2,996	0,5	617	1849
2	S-TiO ₂ -т	20	8,514	246	2,044	0,5	577	1181
3	TiO ₂ концерн «Aldrich», анатаз	20	8,944	244	1,705	0,5	546	931

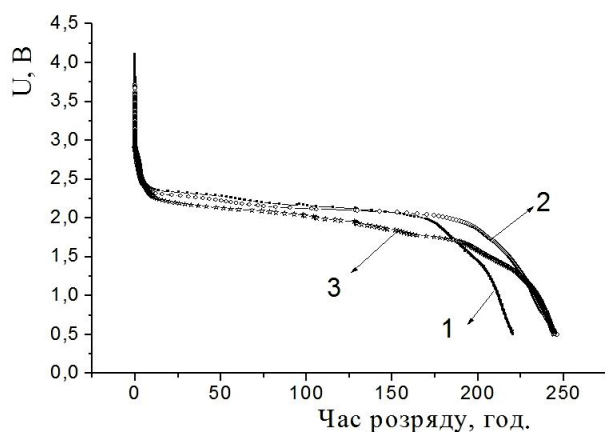


Рис. 3. Розрядні криві зразків залежно від часу розрядки: 1 – S-TiO₂-з; 2 – S-TiO₂-т; 3 – TiO₂ (анатаз) концерну «Aldrich».

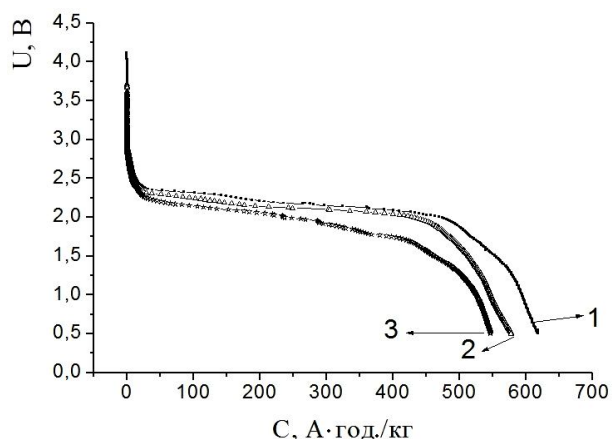


Рис. 4. Залежність електродного потенціалу електрохімічних джерел живлення на основі TiO₂ від питомої ємності джерела: 1 – S-TiO₂-з; 2 – S-TiO₂-т; 3 – TiO₂ (анатаз) концерну «Aldrich».

Висновки

1. За допомогою золь-гель та твердофазового методів синтезовано нанопорошки титану (IV) оксиду, допованого сульфуром.

2. Фазовий склад одержаного S-TiO₂ відно-

ситься до анатазу, допуючий агент представлений йонами сульфуру S⁶⁺.

3. Підтверджено, що інкорпорація йонів сульфуру в титану (IV) оксид призводить до збільшення електрохімічних параметрів первинних літєвих джерел струму.

Література

1. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. – 2007. – № 21. – P. 25-28.
2. Pyorishkov D.V., Grigoryeva A.V., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Volkov V.V., Dembo K.A., Tretyakov Yu.D. Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel // Dokladi Chem. – 2006. – Vol. 406, № 1. – P. 9-13.
3. Yoshio Okaa, Takeshi Yaob and Naoichi Yamamotoc. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Barium Vanadium Bronze Ba_{1+x}V₈O₂₁ with a Tunnel Structure // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – Vol. 150, № 2. – P. 330-335.
4. Куранов А.В., Плещев В.Г., Титов А.Н. и др. Влияние интеркаляции 3d – элементами на структуру и физические свойства титана MxTiSe₂ (M=Cr, Fe, Co) // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2029–2032.
5. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літєм // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 493-499.
6. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Гасюк І.М., Ільницький Р.В. Рентгенівські ^{2,5}K_β емісійні смуги Ті від нанокристалічного діоксиду титану, інтеркальованого іонами літїю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 2. – С. 271-276.

7. **Остафійчук Б.К., Ільницький Р.В., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Мандзюк В.І., Угорчук В.В.** Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 776-782.
8. **Hague D.C., Mayo M.J.** Controlling crystallinity during processing of nano-crystalline titania // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – 77. – P.1957.
9. **Tajammul Hussain S., Khaiber Khan, Hussain R.** Size control synthesis of sulfur doped titanium dioxide (anatase) nanoparticles, its optical property and its photo catalytic reactivity for $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ conversion and phenol degradation // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – 18, №4. – P. 383-391.

Бесага Х.С. – аспірант кафедри хемічної технології силікатів.

Ільницький Р.В. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Вахула Я.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хемічної технології силікатів.

Луцюк І.В. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хемічної технології силікатів.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 547.791.8

О.М. Дуда¹, І.Ю. Костів¹²

Осадження магній гідроксиду з хлоридмагнієвих розчинів, декарбонізованим доломітом за низької температури

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Державний науково-дослідний інститут галургії, м. Калуш

Наведені результати термічної обробки природного доломіту за різної температури і тривалості процесу. Вказана можливість взаємодії магній оксиду доломіту з магній хлоридом у рідкій фазі. Проведено кількісну аналізу та вказано склад одержаних продуктів.

Ключові слова: доломіт, декарбонізований доломіт, хлоридмагнієві відходи, прожарювання.

O.M. Duda¹, I.Yu. Kostiv¹²

Precipitation of Magnesium Hydroxide with Magnesium Chloride Solutions by Incarbonic Dolomite at Low Temperature

¹Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²The State Scientific Research Institute of Gallurgy, Kalush

The results of heat treatment of natural dolomite at different temperature and duration of the process. The indicated possibility of interaction of magnesium oxide from dolomite magnesium chloride in liquid phase. And quantitative analysis indicated the composition of products obtained.

Our mission is to research utilization magnesium chloride waste collected within the period of the potash industry. And also to develop a method using natural and man-made resources in obtaining commodity products. You can use incarbonic dolomite, from which the interaction with magnesium chloride solutions obtained by various products, including magnesium oxide.

Key words: caustic dolomite, incarbonic dolomite, magnesium chloride solutions, calcination.

Стаття постуила до редакції 21.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Для утилізації хлоридмагнієвих розчинів, які утворюються як відходи калійних виробництв, з використанням природних доломітів, ведуться дослідження безвідходних технологій магній оксиду.

Мета та завдання дослідження полягали в утилізації хлоридмагнієвих відходів, які нагромадились за час діяльності калійних виробництв та у розробці методу використання природних і техногенних ресурсів з одержанням товарних

продуктів. Для цього можна використовувати декарбонізований доломіт, з якого при взаємодії з хлоридмагнієвими розчинами одержують різні продукти, зокрема, магній оксид. Концентровані розчини кальцій хлориду можна застосовувати як протижеледні засоби, а магній оксид у результаті прожарювання у певному інтервалі температур утворює активний магній оксид. Внаслідок цього масова частка магній оксиду в декарбонізованому доломіті зростає, тому такий доломіт може бути сировиною для виробництва магнезіальних в'язучих.

I. Теоретична частина

Хлоридмагнієві відходи перероблення калійних руд мають наступний склад, % мас.: K^+ – 0,96; Mg^{2+} – 6,75; $NaCl$ – 2,14; SO_4^{2-} – 2,81; Cl^- – 18,45; H_2O – 68,90.

Ці відходи є концентрованим розчином магній хлориду. Отже, доцільно вилучати з відходів сполуки магнію та переробляти їх на магній оксид. Для осадження магнію можна застосувати прожарені карбонатні породи.

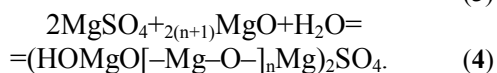
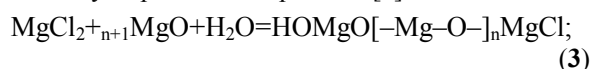
Доломіт під час термічної обробки розкладається з вивільненням карбон діоксиду. За температури 823 К починає розкладатися магній карбонат на оксид, при цьому від тривалости прожарювання залежить ступінь розкладу:



Кальцій карбонат починає розкладатися за температури ~ 1098 К за реакцією:



Одержаний за різних умов магній оксид (каустичний доломіт) має, відповідно, і різну хемічну активність. Магній оксид реагує з концентрованими розчинами магнієвих солей з утворенням неорганічного полімеру – оксихлоридного або сульфоксидного магнезійного цементу за рівняннями реакцій [3]:



Під час взаємодії декарбонізованого за температури 1173 К доломіту з холодною водою кальцій оксид реагує за схемами:



З гарячою водою магній оксид гідратується за схемою:



Сухий розкладений за такої температури та тривалости розкладу 2 год. доломіт має наступний склад (табл. 1):

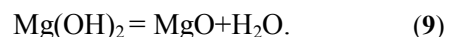
Таблиця 1

Склад декарбонізованого доломіту за температури 1073 К

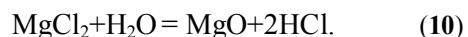
Компонент	Вміст
$CaCO_3$	49,6
CaO	9,6
$MgCO_3$	12,1
MgO	28,7

Під час взаємодії з 25 % розчином магній хлориду за температури 353 К утворюються кальцій і магній гідроксиди та кальцій хлорид,

внаслідок реакцій (5), (6) і (8), та нагрівання за температури 873 К магній гідроксид втрачає воду і утворює активний оксид за схемою:



В основі процесів переробки розчинів магній хлориду лежить взаємна система:



За нормальних умов рівновага реакції зміщена вліво, а за високих температур напрям реакції змінюється і стають стійкими продукти гідролізу: оксид або основні магній хлориди та гідроген хлорид.

Температура топлення шестиводного кристалогідрату магній хлориду ~ 390 К, температури, за яких кристалічна шестиводна сіль дегідратується наступні (табл. 2):

Таблиця 2

Температури топлення хлоридмагнієвих кристалічних систем

Кристалогідрат	T, К
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	433
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	463
$MgCl_2 \cdot H_2O$	513
$MgOHCl$	558

В інтервалі 558-753 К встановлюється рівновага реакції:



Температура розкладу магній гідроксихлориду і рівноваги за реакцією (10) вища за 793 К. Тому, під час взаємодії декарбонізованого доломіту з магній хлоридом за температури вище 390 К неможливо уникнути часткового гідролізу магній хлориду.

II. Експериментальна частина

Для того, щоб максимально очистити каустичний доломіт від розчинних солей, збагачений активним магній оксидом, одержаний шляхом прожарювання з магній хлоридом, проводилися дослідження за температури меншої за 390 К, тобто температури початку гідролізу магній хлориду. З цією метою було проведено дослідження впливу тривалости процесу на ступінь осадження магній гідроксиду.

Було проведено прожарювання природного доломіту розміром 0,3 мм на протязі 2 год. за температури 1173 К, після чого одержаний декарбонізований продукт змішували з розчином магній хлориду з концентрацією 25 % мас. у стехіометричних співвідношеннях за рівнянням реакції (6). Одержану суспензію підсушували за температури 353 К, інтенсивно перемішували до пастоподібного стану. Зразки одержаної пасти брали по 50 г і по 112 г 25 % розчину магній хлориду і витримували в сушильній шафі за

температури 373 К протягом 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 хв., не допускаючи повного висушування суміші, щоб уникнути припинення йонообмінних процесів.

Концентрацію хлорид-йонів у фільтраті після першого промивання продукту визначали методом Мора, а йони кальцію і магнію – комплексометрично. Одержану магnezію виділяли із залишку непрореагованих карбонатів центрифугуванням та декантуванням і очищали промиванням на вакуум-фільтрі до відсутності хлорид-йонів. Далі промитий осад прожарювали в муфельній печі за температури 873 К для одержання активного магній оксиду.

III. Результати та обговорення

Фільтрат практично є розведеним розчином кальцій хлориду, в якому можуть бути присутні залишки магній хлориду. Результати аналізу фільтрату приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Склад фільтрату після промивання прожареного доломіту (%)

Час термообробки, хв.	Склад фільтрату		
	г/л		%
	Ca ²⁺	Cl ⁻	
15	0,1523	0,3795	0,67
30	0,1530	0,3795	0,67
60	0,1580	0,3795	0,70
90	0,1706	0,3795	0,75
120	0,1845	0,3795	0,81
180	0,1853	0,3795	0,82
240	0,1855	0,3795	0,82

Залежність концентрації кальцій хлориду в рідкій фазі від тривалості термообробки приведена на рис. 1 [C_{кх} – масова частка кальцій хлориду (%)].

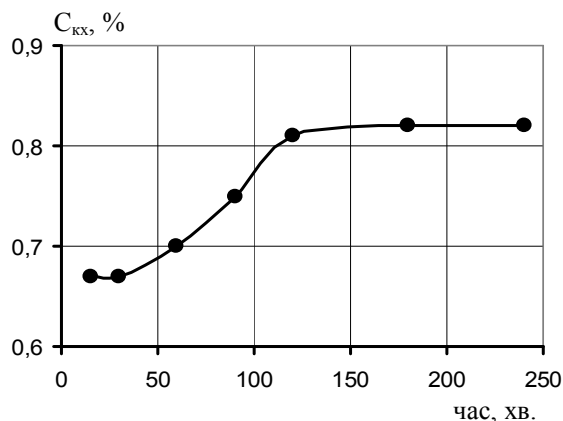


Рис. 1. Залежність концентрації кальцій хлориду в рідкій фазі від тривалості термообробки доломіту.

Далі промитий залишок кожної проби промивали дистильованою водою у співвідношенні 1:1 та перемішували до однорідної суспензії, розділяли на центрифугі до чіткої межі розподілу фаз: рідкої, твердої високодисперсної білого кольору, твердого важкого осаду сірого кольору. Рідку фазу обережно відділяли від твердої, далі легку високодисперсну фазу відділяли від залишку.

Високодисперсну фазу промивали гарячою дистильованою водою, підкисляли розведеною хлороводневою кислотою до рН 5,5-6 та комплексометрично визначали вміст йонів магнію. Слабокислу реакцію нейтралізували надлишком буферного розчину амоніяку. Результати аналізу приведені в табл. 4.

Залежність вмісту активного магній оксиду в прожареному доломіті від тривалості термообробки приведена на рис. 2 [C_{мо} – масова частка активного магній оксиду (%)].

Залишок, що не розчинився після промивання гарячою водою, розчиняли за допомогою хлороводневої кислоти, розбавляли водою та випарювали. Після чого знову комплексометрично визначали спільний вміст йонів кальцію і магнію та залишку в перерахунку на оксиди, та одержували кількісний склад магнію та кальцію у нерозчинній карбонатній формі, який наведено в табл. 5.

Таблиця 4

Вміст магній оксиду в прожареному доломіті (%)

Час, хв.	MgO, %
15	23,15
30	23,25
60	24,01
90	25,93
120	28,04
180	28,16
240	28,19

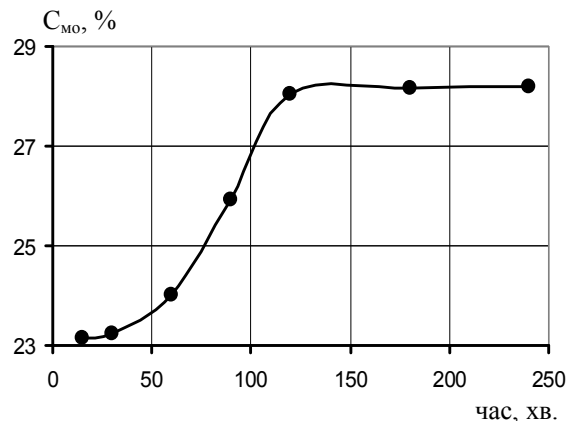


Рис. 2. Залежність вмісту активного магній оксиду від тривалості термообробки доломіту.

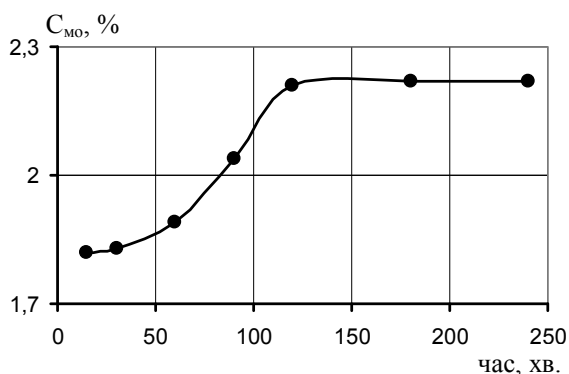


Рис. 3. Залежність складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки доломіту [C_{мо} – масова частка магній оксиду (%)].

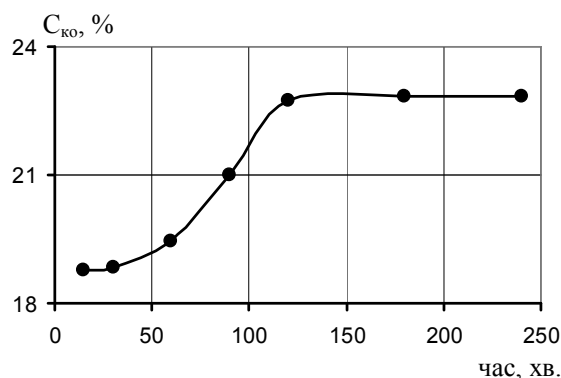


Рис. 4. Залежність складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки доломіту [C_{ко} – масова частка кальцій оксиду (%)].

Таблиця 5

Склад нерозчинної твердої фази в прожареному доломіті (%)

Час, хв.	MgO (MgCO ₃)	CaO (CaCO ₃)
15	1,82	18,76
30	1,83	18,85
60	1,89	19,46
90	2,04	21,01
120	2,21	22,73
180	2,22	22,83
240	2,22	22,85

Залежності складу нерозчинної твердої фази від тривалості термообробки наведені на рис. 3 і рис. 4.

Магнезію висушували за температури 873 К до повного розкладу магній гідроксиду.

Висновки

1. У результаті прожарювання природного доломіту за температури 1173 К та взаємодії

одержаного продукту з хлоридмагнієвими розчинами утворюється матеріал, який при нагріванні за температури 873 К збагачується активним магній оксидом.

2. Процеси осадження магній гідроксиду в суспензії декарбонізованого доломіту з хлоридмагнієвими розчинами доцільно проводити за температури 373 К, що значно нижче температури початку гідролізу розчинів хлориду магнію, яка складає 390 К, однак магній гідроксид важко промивається, а температура початку його дегідратації становить ~ 773 К.

3. За температури 373 К процес осадження магній гідроксиду із суспензії хлоридмагнієвих розчинів та декарбонізованого доломіту найдоцільніше проводити протягом 1-2 год., оскільки в такому інтервалі значно зростає вміст магній оксиду в продукті. При термообробці на протязі 2-3 год. склад магній оксиду в продуктах майже не змінюється.

4. Для одержання активного магній оксиду необхідно проводити повторне прожарювання продукту за температури більшої 773 К для дегідратації утвореного магній гідроксиду.

Література

1. Эйдензон М.А. Магний. – Москва: Металургия, 1969. – С. 108-110.
2. Кузнецов А.М. Производство каустического магнетита. – Москва: Промстройиздат, 1948 – С. 156.
3. Карапетьянц М.Х., Дракин С.Н. Общая неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 323.
4. Краткий справочник химика. – Москва: Химия, 1989. – С. 283.
5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – Москва: Химия, 1970. – Т. 2. – С. 343.
6. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – Ленинград: Химия, 1970 – С. 225-229, 434-437.

Дуда О.М. – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Костів І.Ю. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії, директор державного підприємства «Науково-дослідний інститут галургії».

Рецензент

Беженар В.П. – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 539.23; 621.315.592

В.В. Кусьнеж

Одержання, фізичні властивості плівок і кластерів CdS та структури на їх основі

*Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна*

Розроблено технологію електрохімічного осадження тонких плівок CdS. Показано, що цей метод дозволяє одержувати напівпровідникові тонкі плівки CdS стехіометричного складу і заданої товщини на великих площах електрода при $T < 373$ К. Показано можливість фотоперетворення в структурах з бар'єром Шотткі на плівках CdS. Уперше створено електролітичні сонячні елементи з великими площами на основі електроліту у формі гелю з розчину Na_2S .

Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS заданої товщини з водних розчинів солей кадмію при $T < 373$ К. Встановлено, що метод ХПО дозволяє одержувати тонкі (від 30 до 100 нм) суцільні, полікристалічні, близького до стехіометричного складу плівки CdS. Показано можливість створення фотоперетворюючих пристроїв великої площі на основі гетеро-переходів *n*-CdS/*p*-CdTe.

Уперше комбінацією методів прищепленої від поверхні полімеризації і йонного обміну одержані полімерні шари з вбудованими кластерами CdS. За теоретичною залежністю ширини забороненої зони кластерів CdS від їх розмірів визначено розміри кластерів (2,9–4,7 нм). Установлено, що використання шару з гідрофільними і гідрофобними ділянками в полімерній матриці приводить до формування чутливих до впливу сірковмісної атмосфери кластерів.

Ключові слова: кадмію сульфід, тонкі плівки, кластери, електрохімічне осадження, хемічне поверхневе осадження, фотоперетворюючі структури.

V.V. Kusnezh

CdS Thin Films and Clusters Fabrication, Physical Properties and Structures based thereon

*Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine*

The technology of cadmium sulfide electrochemical deposition on cadmium substrates from Na_2S aqueous solutions at < 373 K was developed. The influence of large area substrate – anode on physical properties of CdS film was investigated. As a substrate the metallurgical Cd, covered by cadmium foil of Cu, Ni was used. For the control of CdS film parameters depending on technological conditions of synthesis the heterocontacts CdS/protein, Cd/protein, CdS/ H_2O were created and their physical properties were studied. The photovoltaic effect in the fabricated heterostructures (Ag, In)/CdS of small and ITO/Protein/CdS, ITO/gel/CdS large areas is studied. For the first time application of gel on Na_2S aqueous solution basis was studied for the large area ITO/gel/CdS electrolyte solar cell fabrication. The gel was used for better cellapsulation.

The technology of chemical surface deposition (CSD) from aqueous solution of large area CdS thin films deposition on glass, ITO coated glass and CdTe substrates at < 373 K was developed. The influence of aqueous solution of cadmium salt CdSO_4 , CdCl_2 , CdI_2 on the deposited CdS thin film properties was investigated. The CdS films with thicknesses of 30-100 nm exhibit negligible occurrence of pinholes and particulates (10^6 – 10^7 cm^{-2}), making CSD films suitable for window layer in solar cell. The optical and structural properties of CdS films on different substrates were investigated. The *n*-CdS thin films were deposited on pretreated *p*-CdTe monocrystalline substrates by CSD. The high value of *n*-CdS/*p*-CdTe heterostructure photoconversion was provided by CdS deposition method. The possibility of *n*-CdS/*p*-CdTe thin film solar cell fabrication by CSD method was demonstrated.

The CdS ordered clusters embedded into thin polymer layers grafted to solid surface has been obtained and characterized by UV-visible spectroscopy (UV), scanning electron microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXRS). The process involves several successive stages, namely: spin-coating of a peroxide oligomer on solid surface; melting and curing of the peroxide oligomer layer; formation of polymer brushes at the modified surface via graft polymerization of acrylic acid (AA) or graft polymerization of styrene (St) followed by AA; saturation of the grafted polymer layers with Cd^{2+} ions followed by formation of CdS clusters by treatment of such layers with H_2S . The sizes $d=2,9-4,7$ nm of CdS cluster were determined from the gap variation with sizes in semiconductor clusters due to quantum confinement. The sulfur atmosphere sensitive clusters were formed by the use of unsegregated layer with hydrophilic and hydrophobic areas in the polymeric matrix. The investigation of samples optical properties confirms formation of several cluster groups with different sizes and different sensitivity to sulfur vapour depending on polymer matrix composition.

Key words: cadmium sulfide, thin film, cluster, electrochemical deposition, chemical surface deposition, photoconverter.

Стаття поступила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Увага до технології виготовлення плівок напівпровідникових сполук зумовлена їх широким практичним застосуванням. Тонкі напівпровідникові плівки один із основних елементів перетворювачів сонячної енергії, детекторів випромінювання різного діапазону електромагнітних хвиль та сенсорів.

Тонкопліткові сонячні елементи на основі гетеропереходів CdTe/CdS та $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ належать до одних із найперспективніших з погляду їх застосування для перетворення сонячної енергії в електричну в елементах з великими площами у наземних умовах. Однак, для реалізації масового використання, при малих витратах таких сонячних елементів необхідно розв'язати низку проблем. Збільшити напругу неробочого (холостого) ходу та струму короткого замикання у поодинокому сонячному елементі, збільшити ККД, зменшити потенційну шкідливість технології виготовлення та експлуатації для навколишнього середовища та кінцеву вартість.

У сонячних елементах на основі гетеропереходів CdTe/CdS та $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ плівка CdS виконує подвійну функцію: прозорого шару – оптичного вікна та напівпровідника n -типу провідності, що бере участь у формуванні p - n -переходу. Основні проблеми, що пов'язані з технологією осадження плівок CdS, досягнення їх однорідності на великих площах, зі стехіометрією та з відтворюваністю результатів, збереженням електричної однорідності, потребують розв'язання.

Із огляду літературних джерел інформації щодо методів та технологічних умов отримання тонких плівок кадмію сульфідів та використанням плівок CdS у напівпровідникових гетероструктурах (ГС) витікає, що ГС на основі CdS можна розглядати не лише як зручний об'єкт для дослідження явищ, які відбуваються в гетеропереходах (ГП), але й з погляду їх використання в наземних дешевих фотоелектричних перетворювачах

сонячної енергії. Короткий огляд щодо використання плівок CdS для створення сонячних елементів (СЕ) від перших елементів з ККД 1 % до сучасних з понад 16 %, виявив значне сповільнення росту їх ефективності останніми роками. Теоретично можливі ККД (понад 30 %) СЕ на основі ГП з CdS залишаються поза межами досяжності їх практичної реалізації. Основні дослідження у напрямку збільшення ефективності фотоперетворення спрямовані на матеріали CdTe, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, що виконують функцію поглинання фотонів в ГП СЕ. Вплив плівок CdS, що виконують функцію прозорого шару в ГП СЕ, на ефективність фотоперетворення практично повністю залишився поза увагою дослідників.

Робота присвячена пошуку нових підходів до одержання плівок напівпровідникових матеріалів, зокрема, плівок CdS та органічних плівок із кластерами CdS, які дали б змогу розв'язати проблеми зменшення вартості сонячних елементів, збільшення їх площі, комплексного дослідження властивостей напівпровідникових матеріалів плівкового типу і структур на їх основі, залученню нових методів для їх реалізації. Основний акцент зроблено на залученні хемічного та електрохемічного методів для створення плівок напівпровідникових матеріалів та контрольованих хемічних реакцій для створення полімерних матриць із напівпровідниковими кластерами CdS.

Мета роботи полягала в одержанні тонких плівок (~ 100 нм) і кластерів (діаметром ~ 4 нм) CdS методами хемічного поверхневого і електрохемічного осадження та методом контрольованих хемічних реакцій, дослідження фізичних процесів, які визначають властивості плівок та параметри фотоперетворюючих структур на їх основі.

Для досягнення цієї мети вирішувалися такі основні завдання:

- розробка технології електрохемічного осадження плівок напівпровідникових плівок CdS із водних розчинів на тверді та гнучкі підкладки при $T < 373$ К;

- розробка технології хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS із водних розчинів солей кадмію на: скло, ІТО/скло, поверхню (110) CdTe;

- дослідження впливу природи солі кадмію (CdSO₄, CdCl₂, CdI₂) та умов осадження на товщину, структуру, склад та оптичні властивості плівок CdS;

- створення гетероструктур CdS/CdTe на монокристалічних підкладках CdTe, бар'єрних структур Ni/CdS та дослідження їх електрофізичних властивостей;

- виготовлення поверхнево-бар'єрних структур на основі електрохімічно осаджених плівок CdS та дослідження їх фотоперетворювальних властивостей;

- дослідження впливу будови полімерної плівки на фізичні властивості кластерів CdS, вбудованих у їх матрицю;

- створення гетероконтакту (ГК) плівка CdS/природній білок, дослідження його електрофізичних властивостей.

Об'єкт дослідження – процеси синтезу хемічними та електрохімічними методами тонких плівок та кластерів напівпровідникових сполук, реалізації структур на їх основі.

Предмет дослідження – одержані хемічним та електрохімічним методами тонкі плівки і кластери напівпровідникової сполуки CdS, фізичні властивості та структури на їх основі.

I. Експериментальна частина

1.1. Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використана технологія електрохімічного осадження та хемічного поверхневого осадження плівок CdS із водних розчинів трьох солей кадмію, вбудовані у полімерну матрицю, нанокластери CdS. Використано комплекс таких методів: структуру плівок оцінювали методами електронної мікроскопії (топология, аналіз складу), атомно-силової мікроскопії та X-променевої дифрактометрії. Спектральні залежності оптичних параметрів плівок та кластерів досліджували за допомогою спектрофотометрів. Електричні параметри вимірювали за допомогою комп'ютернокерованих вимірних комплексів та імпедансного спектрометра. Плівки відпалювали у вакуумі $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па, а також у середовищах кисню, аргону, кадмію хлориду за температур 700–750 К. Комп'ютерне моделювання та опрацювання результатів експериментів здійснювали за допомогою прикладних математичних програм.

1.2. Методики експериментального дослідження структури плівок та фотоелектричних властивостей структур, створених на їх основі. Методики деталізують методи дослідження морфології поверхні, складу, структури, оптичних властивостей плівок та електричних властивостей

структур, створених на їх основі. Описані вихідні матеріали, методика підготовки поверхні підкладок та створення електричних контактів до структур на основі плівок.

Для виготовлення підкладок, які застосовувались при нарощуванні плівок CdS, використовували монокристали CdTe, скляні та покриті ІТО скляні платівки, кадмієві прямокутні бруски та циліндри, тонкі кадмієві плівки, електрохімічно осаджені на гнучку нікелеву фольгу та посрібнену кераміку. На першому етапі підготовки підкладки механічно полірували абразивними порошками з послідовним зменшенням розмірів зерен порошку. Наступним етапом було хемічне травлення для зняття шару порушеної структури поверхні підкладки. Використано 10 %-вий розчин бром у метанолі та розчини неорганічних кислот. Скло, покрите ІТО, перед використанням знежирювали. Перед осадженням плівок на скляні платівки хемічно стравлювали їх поверхню сумішню кислот. Для вирішення поставлених завдань виготовлялися омичні та бар'єрні контакти до напівпровідникових плівок *n*-CdS, та монокристалів *n*-CdS, *p*-CdTe. Вибрані матеріали для контактів та методи їх створення: термічне напилення, магнетронне напилення, хемічне та електрохімічне осадження. Плівки відпалювали у вакуумі $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па, а також у середовищах кисню, аргону, кадмію, кадмію хлориду за температур 550–750 К. Структуру плівок контролювали методами електронної (PEMMA-102-02, PEM-106I "Селмі"; JSM 6490LV "Jeol") та атомно-силової мікроскопії (Cervantes AFM System), X-променевої дифрактометрії (HZG-4A). Оптичні властивості плівок досліджували за допомогою спектрофотометрів Specord 400 та МДР-23. Товщину плівок досліджували за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М. У роботі вимірювали темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), вольт-фарадні характеристики (ВФХ) за різних частот та спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення (відношення струму короткого замикання елемента до числа падаючих фотонів).

Схему вимірної чарунки для ГК з електролітами зображено на рис. 1. Товщина рідинної компоненти становила приблизно 0,1 мм, площа контакту була сталою для всіх зразків та становила $1,5 \cdot 10^{-4}$ м².

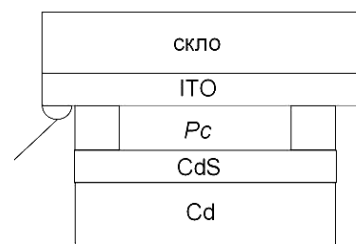


Рис. 1. Схема конструкції чарунки для дослідження електрофізичних та оптоелектричних властивостей ГК CdS/(білок, H₂O, gel)/ІТО.

Оскільки кадмію сульфід – широкозонний напівпровідник, то його плівки характеризуються високими значеннями питомого опору. Для коректності ВАХ вимірювали декількома етапами. На першому етапі для встановлення порядку питомого опору ГС, використовувалися цифрові вольтметри В7-21 та Щ300, на другому – комп’ютернокеровані комплекси UniLab та Velleman. Похибка вимірювань не перевищувала 1 та 5 % відповідно. ВФХ отримано за допомогою імпедансного спектрометра FRA-2. Результати експериментів опрацьовували за допомогою пакетів прикладних математичних програм на ЕОМ.

II. Результати та обговорення

2.1. Плівки CdS, одержані електрохімічним осадженням з водних розчинів. Розроблено технологію електрохімічного осадження плівок CdS. Показано можливість фотоперетворення у структурах, сформованих на плівках CdS.

Сульфідні плівки формувалися у потенціостатичному режимі (інтервал використаних напруг 0,9–1,2 В). За результатами цих досліджень показано доцільність використання одномолярного (1 М) розчину Na₂S для отримання найбільш однорідних плівок. Робочі температури були в інтервалі 297–337 К, час осадження від 30 до 60 хв. Використано потенціостат ПИ-50-1.1 з електрохімічною чарункою, кадмієвим допоміжним електродом та хлорид-срібним електродом порівняння. Після осадження зразки промивали дистильованою водою, етанолом та висушували на повітрі. У результаті електрохімічного осадження кадмієві електроди покривалися плівкою напівпровідникової сполуки CdS із характерним жовто-зеленим кольором.

Електрохімічний метод дає можливість керувати товщиною плівки у процесі її росту, оскільки можна контролювати кількість перенесеного заряду на фіксовану площу анода (кадмієвої підкладки). Товщину електрохімічно осадженої плівки, з урахуванням закону збереження маси та законів Фарадея, визначали за формулою:

$$h = \frac{Q}{e \cdot n} \times \frac{\mu_S}{N_A} \times \frac{1}{\rho_S S}, \quad (1)$$

де $Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$ – кількість перенесеного заряду;

e – заряд електрона;

n – валентність сірки;

μ_S – молярна маса сірки;

N_A – постійна Авогадро;

ρ_S – густина сірки;

S – площа плівки.

Обчислення кількості перенесеного заряду Q виконували на основі експериментальних залеж-

ностей зміни струму $I(t)$ через анод-підкладку від часу за сталої напруги осадження за допомогою комп’ютерних програм. Змінюючи параметри електрохімічного осадження (напругу, час, температуру) вдалося отримувати плівки завтовшки 60–200 нм.

Типові результати дослідження електрохімічно осаджених плівок CdS методом растрової електронної мікроскопії зображені на рис. 2 (*a* – у режимі вторинних електронів, *b* – у режимі відбитих електронів). Як видно з рис. 2, по всій площі зразка плівка CdS суцільна та неоднорідна. У режимі відбитих електронів (рис. 2, *b*) спостерігаються світлі ділянки, що вказують на місця локалізації кадмію. Зіставлення зображень плівок CdS, одержаних у режимах відбитих і вторинних електронів (рис. 2), свідчить, що ці ділянки є на поверхні плівки. У них відбувається вихід кадмію з підкладки на поверхню у процесі росту плівки CdS, зумовлений електричною неоднорідністю поверхні підкладки. Після пасивації основної частини площі підкладки плівкою CdS, її ріст може продовжуватися в таких неоднорідних ділянках, але, очевидно, її товщина буде менша за товщину плівки на однорідних ділянках. Отже, отримано плівку CdS, на якій є ділянки меншої товщини, що є потенційними місцями пробою структур, створених на її основі. Шляхом використання різних способів підготовки поверхні кадмієвого електрода вдалося мінімізувати площу кадмієвих ділянок, що пробиваються з підкладки.

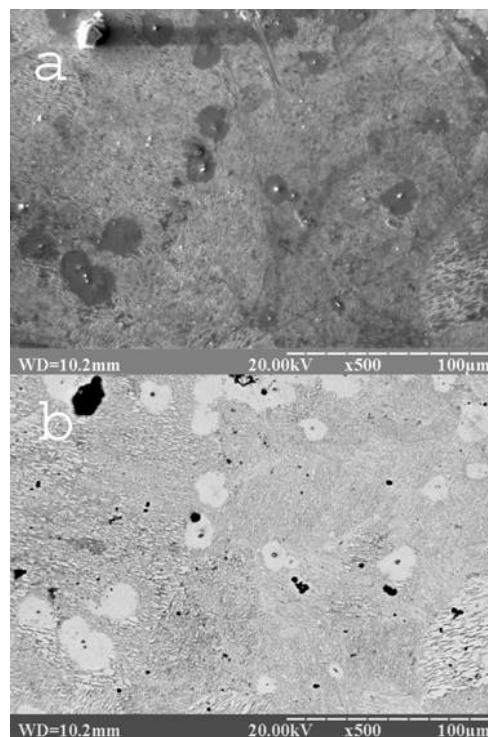


Рис. 2. Морфологія поверхні плівки CdS у режимі: вторинних електронів (*a*), відбитих електронів (*b*) [РЕМ-106И, пришвидшувальна напруга 20 кВ, ×500].

2.2. Гетероконтакт CdS/білок. Білок використано для експрес-перевірки якості електрохімічно осаджених плівок CdS шляхом створення ГК CdS/білок/ІТО. Схему вимірної чарунки зображено на рис. 1. Виявлено, що при прикладанні до ГК Cd-CdS/білок та Ni-Cd-CdS/H₂O (на кадмійованій фользі нікелю) напруги в інтервалі -3-3 В, ГК має чітко виражені випрямні властивості. Коефіцієнт випрямлення ГК за $U=\pm 0,4$ В в межах від 10^2 до 10^4 . Типова стаціонарна ВАХ ГК CdS/білок та її часова еволюція зображена на рис. 3. Пропускний напрям ГК відповідає додатній полярності на платівці кадмію, на якій осаджено CdS. Спостерігаються деякі зміни форми і параметрів ВАХ (струмової відтинки I_1 та опору бази R) з часом. За екстраполяцією лінійної вітки ВАХ у ділянці прямих зміщень до значень $I=0$ визначено струмові відтинки I_1 , які в першому наближенні є мірою висоти бар'єру ГК, та опір бази R. Так $I_1 = 0,12$ (крива 1), $I_1 = 0,5$ В (крива 2), $I_1 = 0,6$ В (крива 3). Збільшення I_1 істотно у перший момент, після сформування структури, і швидко (протягом години) зазнає практичного насичення, що є результатом збільшення товщини перехідного шару структури. Ці процеси проявляються і у зміні опору бази, що визначалася з лінійної частини ВАХ в інтервалі прямих зміщень ($R_1=200$ Ом \rightarrow $R_2=660$ Ом \rightarrow $R_3=500$ Ом). Коефіцієнт випрямлення, визначений за $U=\pm 0,4$ В змінюється від $5,7 \cdot 10^3$ (після виго-

товлення ГК) до значення $1,2 \cdot 10^2$ (через добу). Отже, показано, що ГК електрохімічно синтезованих плівок CdS з природнім білком можна використати як експрес-метод контролю електрофізичних параметрів одержаних плівок та встановлення взаємозв'язку їх параметрів з умовами проведення синтезу. Модифікація електрохімічної технології дозволила одержувати цим методом плівки більшої товщини. За прямих зміщень ГК ($U > 0,2$ В) можуть виникати незворотні зміни білка. Зважаючи на високі випрямні властивості ГК CdS/білок, його можна використати для ефективного фотоперетворення. Для перевірки можливості фотоперетворення створювали ІС типу бар'єрів Шотткі на основі електрохімічно осаджених плівок CdS нанесенням на верхню поверхню тонких металевих шарів ($d \approx 0,1$ мм) срібла або індію. Осадження чистих металів Ag і In проводили термічним напиленням у вакуумі (приблизно 10^{-4} Па) на післяростову поверхню без будь-якої додаткової обробки. Площа бар'єрних контактів становила (2×2) мм². В отриманих таким чином структурах In/CdS/Cd і Ag/CdS/Cd виявлено фотовольтаїчний ефект під час освітлення з боку бар'єрних контактів (Ag і In). Знак фотонапруги завжди відповідав від'ємній полярності на шарі CdS цих структур, що узгоджується з напрямком випрямлення у припущенні електронного типу провідності одержаних плівок CdS.

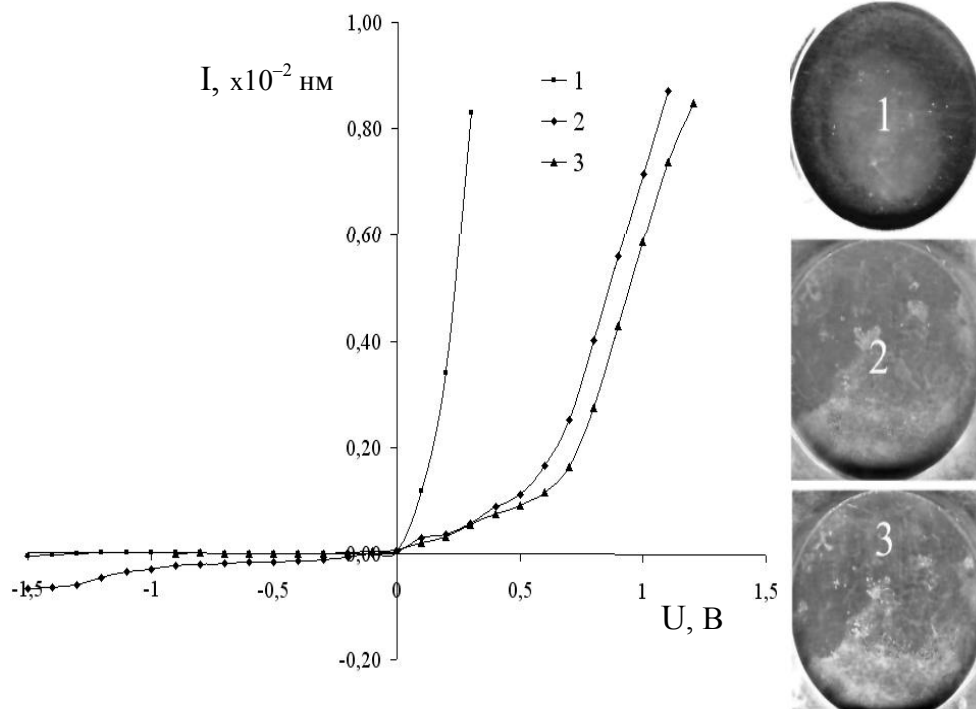


Рис. 3. Вольт-амперна характеристика гетероконтакту CdS/білок безпосередньо після виготовлення структури (1) та зміна з часом через 1 год. (2), через добу (3) та зовнішній вигляд плівки. Умови осадження плівки CdS: 1,0 М розчин Na₂S, T=293 К, $\tau=25$ хв., $\varphi=1,4$ В.

Для оптимізованих структур фоточутливість за напругою в інтервалі лінійної залежності фотонапруги від інтенсивності падаючого випромінювання становила приблизно 10^2 В/Вт ($T=300$ К). Типова спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(h\nu)$ створеної ГС зображена на рис. 4. Як видно з рис. 4, структури фоточутливі у широкому інтервалі енергій падаючих фотонів, починаючи з $h\nu \geq 1,7$ еВ. Максимум квантової ефективності спостерігається при $(h\nu)_{\max} \approx 2,44$ еВ ($T=300$ К), що відповідає ширині забороненої зони масивних кристалів CdS. Короткохвильовий спад фоточутливості у ділянці $h\nu > 2,44$ еВ можна зв'язати зі збільшенням поглинання у плівках CdS. Енергетичне положення краю зміщено в довгохвильову ділянку відносно довгохвильового краю фоточутливості масивних кристалів, а його стрімкість $S \approx 11$ еВ $^{-1}$ на експоненційній ділянці росту фоточутливості в інтервалі 1,9–2,2 еВ виявляється набагато меншою, ніж у кристалах CdS. Це може бути зумовлено ростом концентрації заряджених центрів у плівках CdS, що призводить до розмиття країв вільних зон електричними полями точкових дефектів ґратки.

Зважаючи на практичний запит на створення СЕ на гнучкій основі, висунуто ідею створення електроліту у формі гелю на основі водного розчину Na_2S . Склад гелю відповідав складу розчину для електрохімічного осадження плівок CdS, при цьому товщина шару становила 0,10 мм. Досліджено імпедансні характеристики ($T=300$ К) та залежність фотоструму електрохімічної чарунки від напруги (рис. 5) в умовах освітлення за змінного навантаження. Установлено, що основні параметри електрохімічної фоточарунки з двошаровим покриттям суттєво вищі, ніж у разі використання одношарового покриття, зокрема, ККД фоточарунки збільшується на два порядки і

становить близько 1%. Отже, розроблено технологію електрохімічного осадження одно- та багатошарових тонких плівок CdS на значних площах. Показана можливість фотоперетворення в ГС, сформованих на електрохімічно синтезованих плівках CdS. Продемонстрована можливість фотоперетворення в електролітичних СЕ з великими площами та керування їхніми параметрами шляхом використання багатопорового електрохімічного осадження CdS.

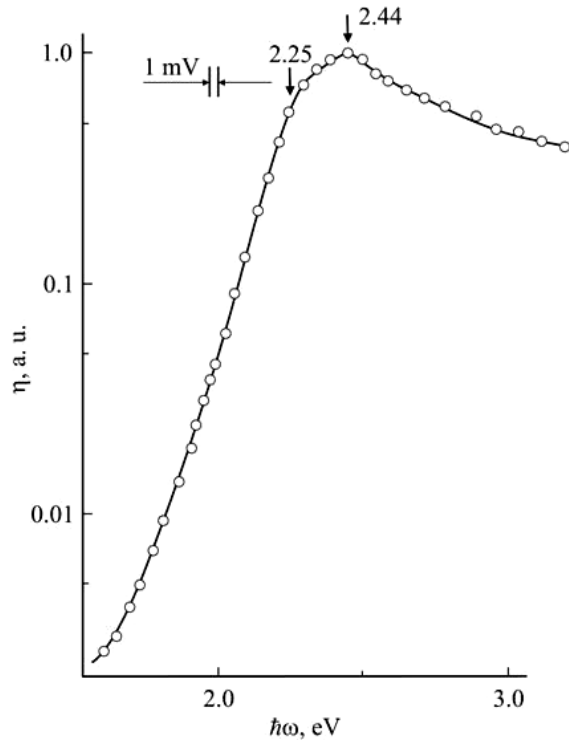


Рис. 4. Спектральна залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення гетероструктури Ag/CdS/Cd за $T=300$ К під час природнього освітлення зі сторони Ag.

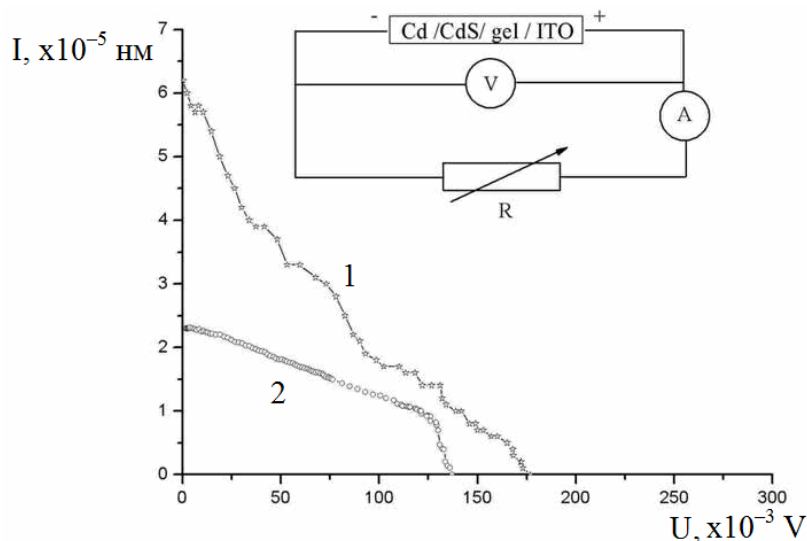


Рис. 5. Залежність струму і напруги кола від навантаження гетероконтакту: Cd/CdS/gel/ITO (1) та Cd/CdS/Cd/CdS/gel/ITO (2) за $T=300$ К під час природнього освітлення зі сторони ITO: 1 – $U_{oc}=0,137$ В; $I_{sc}=2,3 \cdot 10^{-6}$ А; $\eta=0,0008$ %; $FF=0,40$; 2 – $U_{oc}=0,177$ В; $I_{sc}=6,2 \cdot 10^{-6}$ А; $\eta=0,01$ %; $FF=0,20$.

2.3. Плівки CdS, одержані хемічним поверхневим осадженням з розчинів солей кадмію CdSO₄, CdCl₂, CdI₂. Ця частина досліджень присвячена розробці технології хемічного поверхневого осадження (ХПО) плівок CdS. Розглянуто фізичні властивості плівок та структур на їх основі, описано один із способів збільшення ККД СЕ, з плівкою CdS як вікном, на основі ГП CdS/CdTe, CdS/Cu(In, Ga)Se₂. Показано особливості хемічного осадження з ванн (ХОВ) та обговорено переваги ХПО над ХОВ.

При ХПО дозоване нанесення робочого розчину проводили за кімнатної температури на попередньо підготовлену поверхню оптично однорідної скляної платівки (16×20 мм), скляної платівки, покритої ІТО або поверхню (110) CdTe. Після цього зразок з робочим розчином підігрівали і витримували за заданої температури (343 К). Осадження плівки відбувається шляхом гетерогенного зародження сполуки на поверхні підкладки під час передачі енергії у формі тепла до використаного розчину. Гетерогенному зародженню надається перевага над гомогенним випаданням через термічне стимулювання хемічної активності на теплішій поверхні росту. Унаслідок отримуємо високу частку кадмію з розчину в плівці та, залежно від типу підкладки, гетероепітаксійний ріст плівки. Відтік енергії у формі тепла від розчину до зовнішнього середовища сприяє утриманню умов для гетерогенного росту плівки у проміжку часу, потрібному для осадження плівки. Після нагрівання платівку знімали, промивали поверхню під струменем дистильованої води і висушували на повітрі. За результатами досліджень атомно-силової мікроскопії встановлено, що при пошаровому осадженні отримано плівки з найкращими структурними властивостями.

З використанням пошарового осадження виготовлено серії зразків із різною кількістю шарів CdS, осаджених в однакових умовах, та виміряно їх товщини методом еліпсометрії. Отримано практично лінійну залежність товщин плівок від часу осадження. Швидкість першого осадження плівки на скляну підкладку найбільша (12–15 нм/хв.). На другому та наступних етапах пошарового осадження швидкість зменшується до 8 нм/хв., оскільки як підкладка буде сформована до цього плівка CdS. Завдяки цьому швидкості росту наступних послідовно осаджуваних шарів однакові, тобто має місце рівномірне наростання товщини загальної плівки. Це дозволяє з високою

точністю керувати їх товщиною. Точність вимірювання товщини збільшувалась у міру зростання загальної товщини плівки, так що абсолютна похибка змінювалась від ±10 нм до ±5 нм. Серед використаних нами водних розчинів солей кадмію (CdSO₄, CdCl₂, CdI₂) для ХПО за температури 343 К найбільшу швидкість осадження плівок CdS спостерігали для розчину солі CdI₂. Великі швидкості осадження зумовлюють значну дефектність плівок, що підтверджують результати їх структурних досліджень.

Узагальнені результати дослідження морфології поверхні (рис. 6) та X-променевої мікροаналізи плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію подано в табл. 1. Установлено, що частинки на поверхні плівок – це частинки CdS іншої стехіометрії, ніж плівка. Хемічний склад плівок, осаджених із розчину солі CdI₂, найбільш близький до стехіометричного, порівняно з плівками, осадженими з двох інших солей (табл. 1). На основі аналізу дифрактограм встановлено, що плівки CdS, осаджені з водних розчинів солей CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ на склі, полікристалічні з помітною присутністю кубічної фази. Термічна обробка плівок CdS у замкнутому об'ємі приводить до збільшення інтенсивності піків кубічної фази. Це вказує на зменшення вмісту неупорядкованої полікристалічної фази, яка переходить у впорядковану та досить значну перебудову структури ХПО плівки.

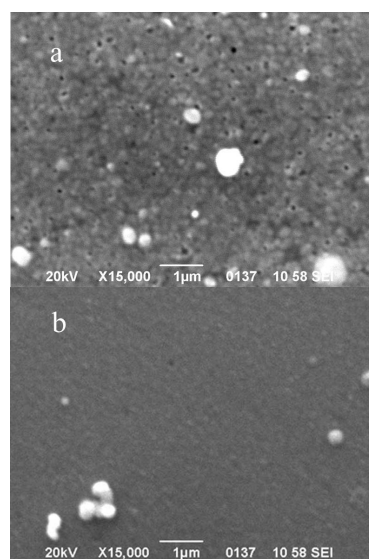


Рис. 6. Морфологія поверхні плівки CdS до (а) та після (б) відпалу відповідно [JSM-6490LV, пришвиджувальна напруга 20 кВ, ×15000].

Таблиця 1
Узагальнені результати досліджень морфології поверхні та X-променевої мікροаналізи плівок CdS, осаджених з різних солей кадмію

Сіль	Поверхнева концентрація частинок, см ⁻²	Відношення Cd/S у плівці	Відношення Cd/S у частинках на поверхні плівки
CdSO ₄	10 ⁶ -10 ⁷	0,880	0,800
CdCl ₂	10 ⁷	0,898	0,908
CdI ₂	10 ⁶ -10 ⁷	0,911	1,061

На основі спектральних залежностей оптичного пропускання ХПО плівок CdS у видимій ділянці спектра, встановлено незначний (0,01–0,05 eV) багатохромний зсув краю фундаментального поглинання плівок та зменшення пропускання на 20 %, внаслідок відпау. Зменшення пропускання зумовлене не лише поглинанням та відбиттям від поверхні плівки, але і значними змінами структури плівки після її відпау. Особливість локалізації краю поглинання в плівках CdS, порівняно з монокристалічним CdS, полягає в тому, що у плівках він зсунутий в інтервал більших енергій (2,51–2,55 eV). Це дозволяє розширити ділянку фотоперетворення ГП SE CdS/CdTe.

Виготовлено ГП *n*-CdS/*p*-CdTe та досліджено їх електричні та фотоелектричні властивості. Методом ХПО отримані плівки *n*-CdS на CdTe, товщиною 100 нм. Плівки CdS осаджувались на поверхню (110) монокристалічних платівок *p*-CdTe. Осаджені полікристалічні плівки CdS були стехіометричні, суцільні з малою концентрацією дефектів на поверхні (10^7 см^{-2}). Опір ГП *n*-CdS/*p*-CdTe становить 10^4 – 10^5 Ом за $T=300 \text{ K}$ та визначається електричними властивостями підкладок *p*-CdTe. Це зумовлено тим, що питомий опір підкладок на 2–3 порядки більший за аналогічний параметр для плівок *n*-CdS ($R_{\text{CdS}} \approx 10^3 \text{ Ом}$).

Струмова відтинка у структурах *n*-CdS/*p*-CdTe (рис. 7) $U_0 \approx 1,4 \text{ В}$, що відповідає ширині забороненої зони CdTe. Зворотні вітки ВАХ анізотропних структур добре описуються степеневою залежністю $I_R \sim U^m$, де показник степеня $m \approx 1$ до напруг $U > 2 \text{ В}$, що характерно для тунелювання носіїв заряду або притаманне струмам, обмеженим просторовим зарядом у режимі насичення швидкості. Типові для виготовлених ГП *n*-CdS/*p*-CdTe спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(h\nu)$ зображені на рис. 8. Спектри для структур різної товщини схожі між собою, що свідчить про відтворюваність властивостей ХПО плівок. Різкий довгохвильовий ріст $\eta(h\nu)$ у таких ГП в умовах їх освітлення зі сторони плівок *n*-CdS спостерігається у досить вузькій спектральній ділянці 1,4–1,5 eV та описується великим значенням стрімкості $S = \delta(\ln \eta) / \delta(h\nu) \approx 50$ – 70 eV^{-1} . Його значення сягає максимуму в околі $h\nu^m \approx 1,5 \text{ eV}$, що збігається з енергіями прямих міжзонних переходів для CdTe. Зауважимо, що для структур *n*-CdS/*p*-CdTe фоточутливість в широкому інтервалі енергій фотонів під час їх освітлення зі сторони *n*-CdS зберігається на високому рівні (рис. 8, криві 1 і 2). Така поведінка фоточутливості свідчить про те, що використаний метод ХПО тонких плівок *n*-CdS на поверхні підкладок *p*-CdTe забезпечує отримання достатньо досконалої гетеромежі. Спад $\eta(h\nu)$, що спостерігається у ГП *n*-CdS/*p*-CdTe (рис. 8),

починається при $h\nu \geq 2,3 \text{ eV}$, а залежність $\eta(h\nu)$ виявилась схожою зі спектральною залежністю оптичного пропускання плівок *n*-CdS, використаних при формуванні таких ГП. Повна напівширина спектрів $\eta(h\nu)$ у ГС $\delta \approx 1,1$ – $1,2 \text{ eV}$ вказує на високу досконалість виготовлених структур.

Отже, розроблено технологію ХПО тонких плівок CdS. Уперше, ХПО плівок *n*-CdS на поверхню монокристалів *p*-CdTe, отримані фотоперетворюючі ГП *n*-CdS/*p*-CdTe, які дають можливість отримати високу ефективність перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках достатньо великої площі.

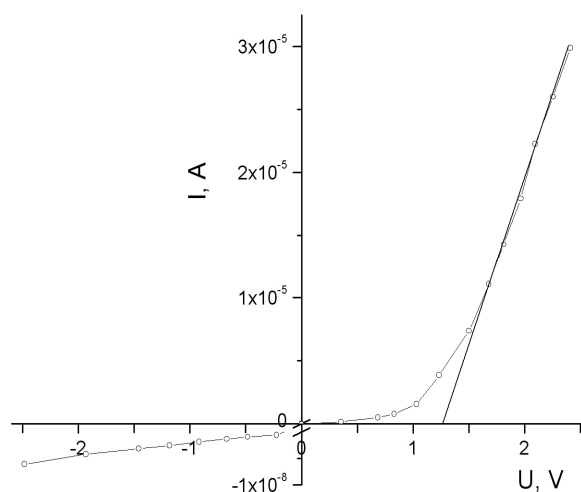


Рис. 7. Вольт-амперна характеристика гетеро-переходу *n*-CdS/*p*-CdTe за $T=300 \text{ K}$.

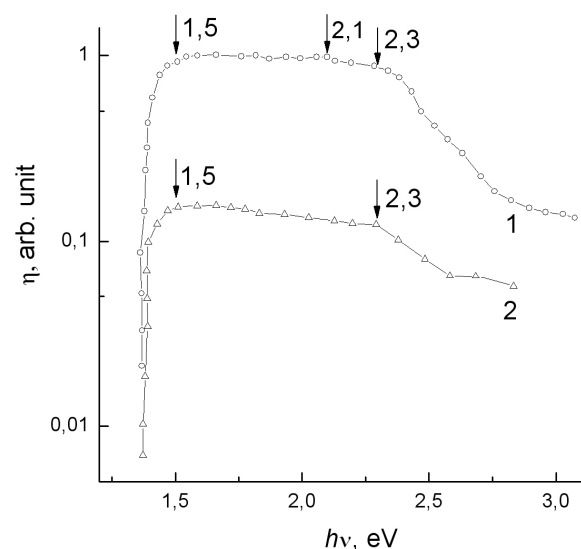


Рис. 8. Залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення гетеро-переходу *n*-CdS/*p*-CdTe за $T=300 \text{ K}$. Освітлення зі сторони плівок CdS. Криві 1, 2 відповідають гетеро-переходам з різною товщиною плівок CdS.

2.4. Одержання та властивості кластерів CdS у полімерних матрицях. Описано синтез кластерів CdS та досліджено їх фізичні властивості.

У вступі до цієї частини дослідження розглянуто можливість та переваги використання в ГП СЕ замість плівок CdS наноструктурованого матеріалу. В основній частині проведено огляд теоретичних методів опису квантово-розмірних ефектів, зокрема зміни ширини забороненої зони кластерів E_g від їх розміру d на основі розрахунків зонної структури. Розглянуто три випадки розмірного ефекту для кластерів CdS. На основі аналізу теоретичних підходів опису розмірного ефекту та їх порівняння з відомими експериментальними літературними даними, вибрано модель сильного зв'язку для визначення діаметра кластерів за значенням E_g (визначеного оптичним методом).

Полімерні шари формувались у результаті послідовної прищеплювальної кополімеризації гідروفобного (стирол) та/або гідрофільного (акрилова кислота) мономерів, ініційованої з поверхні, яка була попередньо модифікована гетерофункціональними поліпероксидами. Завдяки прищепленого полімеру карбоксильних груп, здатних до сольового та комплексного зв'язування йонів металів, отримано полімерні шари різного ступеня насичення йонами Cd^{2+} . У подальшому внаслідок іонообмінних реакцій формувались впорядковані кластери CdS, сєрговані полімерною матрицею. Як підкладку використано скляні платівки $18 \times 18 \times 0,2$ мм.

Первинним візуальним індикатором синтезу напівпровідникової сполуки CdS у полімерній матриці була поява жовто-зеленого забарвлення, характерного для CdS. Зображення у вторинних електронах поверхні модифікованого полімера з наростаючим збільшенням (від 80 до 6280 разів) наведено на рис. 9 і 10. Частина поверхні полімера (*a*-ділянка) кристалізується з утворенням типових сферолітних структур, тоді як інша (*b*-ділянка) має аморфний полімер. Подальше збільшення (до 393 разів) *a*-ділянки дозволяє виявити характерну сферолітну структуру з вкрапленнями, розташованими, переважно, по периферії сферолітів у аморфній частині. Основна особливість цих спектрів – наявність ділянки фундаментального поглинання полімерного шару, локалізованої в короткохвильовій частині спектра. Оскільки полімер прозорий у досліджуваній ділянці, то фундаментальне поглинання полімерних плівок і локалізація його краю в ділянці енергій, близьких до ширини забороненої зони CdS, є доказом синтезу кластерів бінарної напівпровідникової сполуки CdS, вбудованої в полімерну матрицю. Довгохвильовий край ділянки поглинання зразків в інтервалі енергій 2,53–2,74 eV, що дещо більше від ширини забороненої зони масивних монокристалів CdS. Зсув краю поглинання зумовлений розмірним ефектом. Розмір кластерів у полімерній матриці визначали за величиною гіпсохромного зсуву краю фундаментального

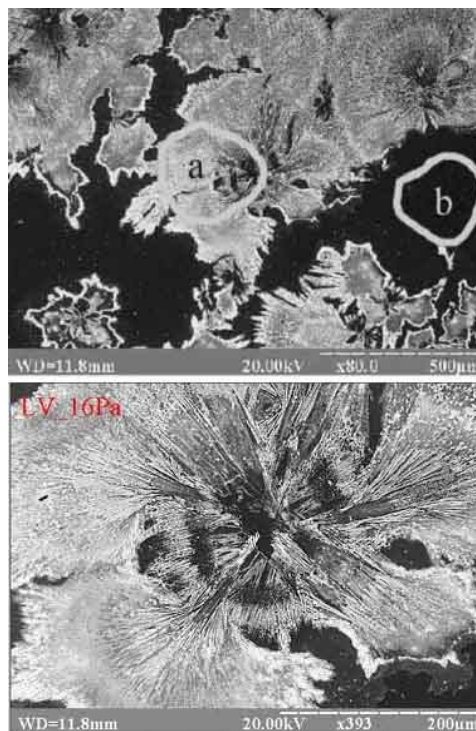


Рис. 9. Морфологія поверхні полімерної матриці кластерами CdS: ділянка кристалізації полімера (*a*), аморфна ділянка (*b*) [РЕМ-106И, пришвиджувальна напруга 20 кВ, $\times 80$ та $\times 393$, відповідно, режим низького вакууму ($P = 16$ Па)].

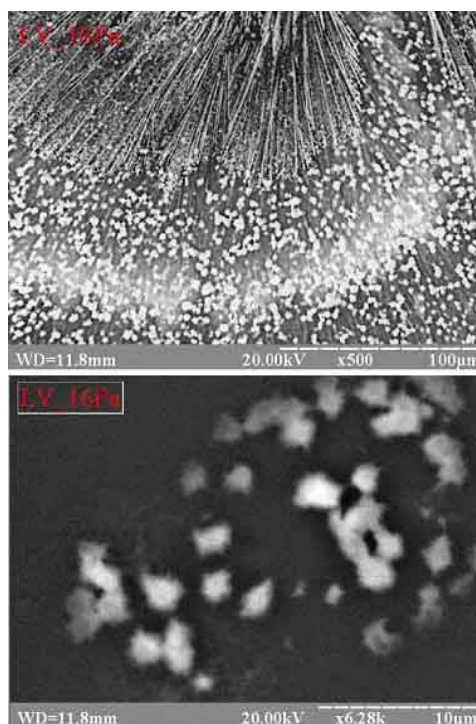


Рис. 10. Морфологія поверхні полімерної матриці з кластерами CdS [РЕМ-106И, пришвиджувальна напруга 20 кВ, $\times 500$ та $\times 6280$, відповідно, режим низького вакууму ($P = 16$ Па)].

поглинання. Для отримання точного значення положення максимуму поглинання використано подання кривої поглинання розподілом Гауса в енергетичних координатах. Відповідні розміри кластерів d_i , за значеннями енергій, що відповідають положенню максимуму поглинання E_i , визначено за теоретичною залежністю ширини забороненої зони напівпровідника CdS від його розмірів (рис. 11) та подано в табл. 2, де $FWHM_i$ – півширина відповідної кривої. Після часової експозиції та відновлення, порівнюючи спектри поглинання, встановлено існування трьох груп

кластерів CdS. Результати оптичних досліджень показують, що використання полістирольного шару в полімерній матриці приводить до формування групи кластерів найбільш чутливої до зовнішнього впливу сірководневої атмосфери, причому очікувалось, що у полімерній матриці кластери CdS повинні бути розділені між собою полімером. Виявилось, що отримано різні групи кластерів. Серед них – як повністю капсульовані, так і відкриті до зовнішнього впливу, причому останні мають розвинену поверхню, що можна використати в індикаторах сірководню.

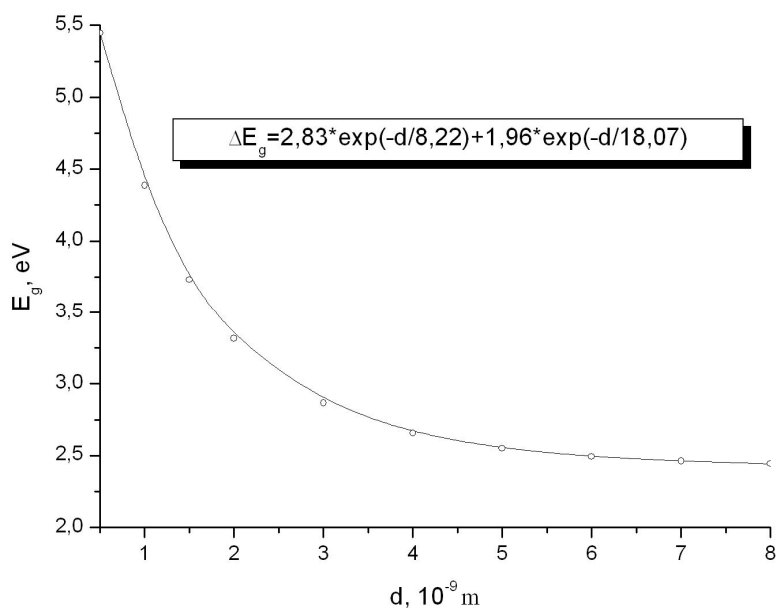


Рис. 11. Теоретична залежність ширини забороненої зони кластерів CdS від їх розмірів, отримана методом сильного зв'язку.

Таблиця 2

Результати гауссівської апроксимації спектрів поглинання кластерів CdS у полімерній матриці

№ кривої	E_1, eV	$FWHM_1, \text{eV}$	$d_1, \text{нм}$	E_2, eV	$FWHM_2, \text{eV}$	$d_2, \text{нм}$	E_3, eV	$FWHM_3, \text{eV}$	$d_3, \text{нм}$
1	$2,78 \pm 0,03$	0,096	3,40	$2,78 \pm 0,08$	0,40	3,40	$2,87 \pm 0,01$	0,092	3,05
2	$2,59 \pm 0,29$	0,541	4,61	$2,70 \pm 0,03$	0,21	3,78	$2,84 \pm 0,01$	0,116	3,16
3	$2,58 \pm 0,02$	0,154	4,72	$2,82 \pm 0,05$	0,34	3,24	$2,93 \pm 0,13$	0,196	2,87

Висновки

Проведені дослідження дали можливість розробити технології керованого електрохімічного та хімічного поверхневого осадження тонких плівок і кластерів кадмію сульфідів та створити фотоперетворюючі структури на їх основі, зокрема:

1. Розроблено технологію електрохімічного осадження тонких плівок CdS та встановлено, що цим методом можна одержувати напівпровідникові тонкі плівки CdS стехіометричного складу заданої товщини на площах, обмежених розмірами електрода.

2. Установлено, що гетероконтакт електрохімічно синтезованих плівок CdS з природнім білком можна використати для контролю електрофізичних параметрів плівок та встановлення взаємозв'язку параметрів з умовами проведення синтезу. Зважаючи на великі значення коефіцієнта випрямлення, гетероконтакт CdS/білок може бути використаний для перетворення сонячної енергії в електричну.

3. Уперше показано можливість виготовлення електролітичних сонячних елементів на основі електроліту у формі гелю з водного розчину Na_2S та керування їхніми параметрами шляхом використання дворазового покриття кадмієм і наступного синтезу CdS. Показана

можливість фотоперетворення у структурах з бар'єром Шоттки, сформованих на електрохімічно синтезованих напівпровідникових плівках CdS.

4. Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження (ХПО) тонких напівпровідникових плівок CdS заданої товщиною з водних розчинів солей кадмію. Установлено, що за швидкостей росту, менших від 15 нм/хв., метод хемічного поверхневого осадження дозволяє одержувати тонкі (від 30 до 100 нм), суцільні, полікристалічні, близького до стехіометричного складу, плівки CdS з густиною частинок на поверхні 10^6 – 10^7 см⁻², що на два порядки нижче, ніж для кращих зразків, отриманих класичним методом ХОВ.

5. Показано можливість створення фотоперетворюючих пристроїв великої площі на основі гетеропереходів *n*-CdS/*p*-CdTe, виготовлених ХПО тонких плівок CdS *n*-типу провідності на поверхню (110) монокристалів *p*-CdTe.

6. Уперше комбінацією методів прищепленої від поверхні полімеризації та йонного обміну одержано полімерні шари з вбудованими кластерами CdS. На основі результатів оптичних досліджень підтверджено факт утворення кластерів CdS. Використовуючи залежність ширини забороненої зони кластера від його розмірів, отриману методом сильного зв'язку, визначено розміри кластерів CdS, які знаходяться в інтервалі 2,9–4,7 нм.

7. З аналізу оптичних досліджень встановлено, що використання несегрегованого шару з гідрофільними і гідрофобними ділянками в полімерній матриці приводить до формування групи кластерів, яка найбільш чутлива до зовнішнього впливу сірковмісної атмосфери.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Розроблено технологію хемічного поверхневого осадження та отримано тонкі, суцільні плівки CdS із розчинів трьох солей кадмію (CdSO₄, CdCl₂, CdJ₂).

2. Установлено вплив природи вихідної солі кадмію на властивості плівок, отриманих хемічним поверхневим осадженням.

3. Експериментально встановлено лінійну залежність між товщиною плівки та часом хемічного поверхневого осадження, яка може бути використана для керування товщиною плівок у процесі їх росту.

4. Уперше запропоновано використання гелевих водних розчинів Na₂S для створення електролітичних сонячних елементів та досліджено їх характеристики.

5. Показано можливість використання природнього білка для визначення електрофізичних параметрів тонких напівпровідникових плівок.

6. Уперше експериментально показано принципову можливість реалізації нового матеріалу електроніки – полімерної плівки з вбудованими кластерами CdS та існування в них квантово-розмірних ефектів.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані результати з синтезу плівок CdS методом хемічного поверхневого осадження можна використати для суттєвого здешевлення технології створення сонячних елементів CdS/CdTe на плівковій основі, що важливо для вирішення питань широкого впровадження сонячних батарей у техніку і побут. Розроблені технології створення тонких (20–100 нм) суцільних напівпровідникових плівок електрохімічним та хемічним поверхневим осадженням можна використати у масовому виробництві.

Отримані наукові результати дають інформацію про склад, структуру, морфологію поверхні, розмірні залежності краю фундаментального поглинання від товщини плівок та розмірів нанокластерів, впливу умов відпаду на згадані властивості.

Література

1. **Токарєв В.С.** Синтез наночастинок Cd_xS_y, вбудованих у тонкі полімерні покриття, прищеплені до твердої поверхні / В.С. Токарєв, Г.А. Ільчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж, С.В. Токарєв, Н.М. Букартик, О.Г. Гонтар, О.М. Куцай, О.С. Литвин, Р.Й. Мусій // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – № 8. – С. 146–152.
2. **Ільчук Г.А.** Пошарове хімічне поверхнєве осадження плівок CdS з водного розчину CdCl₂ / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, В.О. Українець, С.В. Лукашук, А.М. Коструба, Р.Я. Серкіз // Журнал фізичних досліджень. – 2009. – Т. 13, №2. – С. 2702–2705.
3. **Ільчук Г.А.** Плівки CdS, одержані хімічним поверхневим осадженням: створення та властивості / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, А.М. Коструба, Р.Ю. Петрусь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №4. – С. 757–762.
4. **Ільчук Г.А.** Фотоелектрические свойства структур In/In₂Se₃ / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Украинец // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 53–55.

5. **Ильчук Г.А.** Создание и свойстваточечных структур на монокристаллах n-InSe / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 10. – С. 1187–1189.
6. **Ильчук Г.А.** Напівпровідникові кластери CdS в полімерній матриці / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.С. Токарев, О.М. Шевчук, В.О. Українець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 640–644.
7. **Ильчук Г.А.** Гетерофотоэлементы n-Ox/n-InSe: создание и свойства / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Териуков, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1356–1360.
8. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт CdS/білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфїду кадмію / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, Є.В. Охремчук, О.І. Кунтий, Н.А. Українець // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”. Серія: Електроніка. – 2005. – № 532. – С. 60–64.
9. **Яворський В.Т.** Анодне формування тонких плівок CdS для фотоперетворювачів / В.Т. Яворський, Є.В. Охремчук, В.В. Кусьнеж, О.І. Кунтий, Г.А. Ильчук, В.О. Українець // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. Зб. наук. пр. Тематичний випуск „Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ „ХПІ”. – 2005. – № 15. – С. 167–170.
10. **Ильчук Г.А.** Імпедансні характеристики гетероконтактів на основі електрохімічно синтезованих напівпровідникових плівок CdS / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж, О.І. Кунтий, Є.В. Охремчук, Н.А. Українець // Матеріали Ювілейної X міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок, 16–21 травня 2005 р. – Івано-Франківськ, 2005. – Т.1. – С. 195–196.
11. **Ильчук Г.А.** Фізичні властивості електрохімічно синтезованих плівок кадмію сульфїду / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець, С.П. Дубельт // Тези доповідей V міжнародної школи-конференції з актуальних проблем фізики напівпровідників, 27–30 червня 2005 р. – Дрогобич, 2005. – С. 73.
12. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт кадмій/природний білок / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець // Наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 26–28 травня 2005 р. – Львів, 2005. – С. 76.
13. **Ильчук Г.А.** Гетероконтакт CdS/білок на основі електрохімічно синтезованих плівок сульфїду кадмію / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, Є.В. Охремчук, О.І. Кунтий, Н.А. Українець // Відкрита науково-технічна конф. професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 5–7 квітня 2005 р. – Львів, 2005. – С. 20.
14. **Kusnesh V.** Photovoltaic effect in structures on the basis of CdS films received by an electrochemical method / V. Kusnesh, G. Ilchuk, V. Ukrainets', R. Petrus' // Physics of disordered systems: 3-rd International conference, 18–21 September 2005. – Gdansk-Sobieszewo, Poland, 2005. – P. 60–61.
15. **Ilchuk G.A.** Heterophotoelements created by InSe oxidation / G.A. Ilchuk, V.V. Kusnezh, R.Yu. Petrus', V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', N.A. Ukrainets // 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 19–23 June 2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 217.
16. **Токарев В.С.** Полімерні шари з вбудованими нанокластерами CdS, PbS, ZnS / В.С. Токарев, Г.А. Ильчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: 2 міжнародна науково-технічна конференція, 26–30 червня 2006 р. – Одеса, 2006. – С. 237.
17. **Tokarev V.** Synthesis of nanoparticles through ion-exchange reactions in thin polymer membranes grafted to solid surfaces / V. Tokarev, O. Shevchuk, G. Ilchuk, V. Kusnezh, A. Gontar, A. Kutsay, N. Bukartyk, R. Musiy, S. Tokarev // X Ukrainian-Polish symposium: Teoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their thechnological applications, 26–30 September 2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 175.
18. **Токарев В.С.** Властивості напівпровідникових кластерів CdS, вбудованих в полімерну матрицю / В.С. Токарев, Г.А. Ильчук, О.М. Шевчук, В.О. Українець, В.В. Кусьнеж // Відкрита науково-технічна конференція професорсько-викладацького складу Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету „Львівська політехніка” з проблем електроніки, 4–6 квітня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 4.
19. **Ильчук Г.А.** Телуризація плівок кадмію / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // П'ята відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 5–6 жовтня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 72.
20. **Кусьнеж В.В.** Властивості плівок телуризованого кадмію / В.В. Кусьнеж // П'ята відкрита наук. конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 5–6 жовтня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 77.

21. **Ільчук Г.А.** Відпал плівок кадмію в атмосфері телуру та їх властивості / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець // Матеріали XI міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 7–12 травня 2007 р. – Т.1. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 132.
22. **Kusnezh V.** Thermal synthesis of CdTe films from elementary components / V. Kusnezh, G. Ilchuk, V. Ukrainets, R. Petrus', A. Danilov // 4-rd International workshop on functional and nanostructured materials, 2–5 September 2007. – Gdansk, Poland, 2007. – P. 140.
23. **Ільчук Г.А.** Нанорозмірні плівки CdS осаджені хімічним методом / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець, В.Ю. Рудь, Р.Ю. Петрусь, С.В. Лукашук // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції з фізики неупорядкованих систем, 14–16 жовтня 2008 р. – Львів, 2008. – С. 182–183.
24. **Ільчук Г.А.** Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS_{хім} з розчинів кадміймістких солей CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, С.В. Лукашук // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 71.
25. **Кусьнеж В.В.** Структурні особливості тонких плівок CdS хімічно осаджених з водних розчинів солей CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ / В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Р.Я. Серкіз // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 73.
26. **Кусьнеж В.В.** Вплив відпалу на оптичні властивості тонких плівок CdS_{хім} осаджених з різних солей кадмію / В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев // Сьома відкрита наукова конференція професорсько-викладацького складу Інституту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 74.
27. **Kusnezh V.** Chemical surface deposition of CdS thin films from CdSO₄, CdCl₂, CdI₂ aqueous solutions / V. Kusnezh, G. Il'chuk, P. Sharowal // Матеріали XII міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 18–23 травня 2009 р. – Т.1. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 281–282.

Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри фізики.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Б.І. Рачій

Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На підставі комплексних досліджень нанопористого вуглецевого матеріалу встановлені оптимальні умови його отримання і термічної модифікації, за яких матеріал забезпечує високі питомі ємнісні характеристики електрохімічних конденсаторів.

Досліджено енергетику і кінетику електрохімічних процесів на межі розділу нанопористий вуглець – електроліт, встановлено вплив морфології та стану розвинутої поверхні на формування подвійного електричного шару та його властивості. Показано, що термічна обробка пористого вуглецю на основі рослинної сировини збільшує питому поверхню на 20 – 40 %, об'єм мікропор – до 0,3 см³/г і, відповідно, призводить до збільшення питомої ємності електрохімічних конденсаторів на 20 – 30 %.

Ключові слова: активований вуглецевий матеріал, подвійний електричний шар, електроліт, питома ємність, внутрішній опір, електрохімічний конденсатор.

B.I. Rachiy

Morphology and Electrochemical Properties of Thermal Modified Nanoporous Carbon

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

On the basis of complex investigations of nanoporous carbon the optimal conditions of its obtaining and thermal modification are set, under which this material provide high specific capacitive characteristics of electrochemical capacitors.

The both energetics and kinetics of electrochemical processes on nanoporous carbon – electrolyte interface are investigated, the effect of morphology and developed surface state on formation of double electric layer and its properties are set. It is shown that thermal treatment of nanoporous carbon on vegetable raw material base increases specific surface on 20 – 40 %, the micropore volume up to 0,3 cm³/g, and results in increasing of specific capacity of electrochemical capacitors on 20 – 30 %.

Key words: activated carbon material, double electric layer, electrolyte, specific capacity, internal resistance, electrochemical capacitor.

Стаття поступила до редакції 25.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Енергетика та кінетика електродних процесів на межі розділу електрод – електроліт є визначальними для роботи пристроїв, що працюють за принципом заряду – розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Їх оцінка здійснюється, головним чином, за величиною густини струму через активну площу електроду та ємністю ПЕШ як функції електродного потенціалу.

Однією з головних особливостей кінетики електродних процесів у електрохімічних

конденсаторах (ЕК) є їх відмінність від кінетики хемічних реакцій у гальванічних елементах та характеру залежності від потенціалу електроду, коли необхідно враховувати адсорбцію йонів у ПЕШ та локальний розподіл потенціалу в шарі Гельмгольца. Для зведення до мінімуму впливу фарадеївських процесів у пристроях зберігання електричної енергії на процес накопичення заряду (ідеально поляризований електрод), коли струм використовується лише для зарядки ПЕШ, необхідно у процесі отримання і модифікації матеріалу електроду досягати такого стану його поверхні, який би не приводив до редокс-реакцій

на межі розділу електрод – електроліт. У якості такого матеріалу найбільш часто використовують високопористий вуглець, який, будучи дешевим і доступним, у той же час є хемічно стійким до більшості електролітів. Ці та низка інших переваг (висока провідність, велика питома поверхня тощо) є причиною значного наукового і практичного інтересу до нанопористого вуглецю як електродного матеріалу для електрохімічних конденсаторів та літєвих джерел електричної енергії.

У зв'язку з цим актуальним є дослідження впливу умов отримання та модифікації пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) на стан і структуру розвинутої поверхні, та, відповідно, і на ефективне розмежування зарядів у ПЕШ та кінетику електродних процесів на межі розділу нанопористий вуглець – електроліт.

Під сучасну пору не існує адекватної реальним процесам моделі, яка би враховувала поведінку йонів і електронів під час процесів заряду – розряду ПЕШ, а наявні теорії часто-густо не узгоджуються з експериментальними даними для широкого діапазону концентрацій йонів в електроліті та електронних станів на активній поверхні вуглецевого матеріалу. Тому, з'ясування впливу умов отримання (температура карбонізації та термічної модифікації) ПВМ на характер електродних процесів у ПЕШ, утвореному на межі вуглець – електроліт, встановлення закономірностей поведінки системи зарядів в околі ПЕШ є важливою науковою проблемою та практичним завданням, на розв'язання та вирішення яких спрямована дана робота.

Критичний огляд літературних джерел інформації дозволив висвітлити загальний стан досліджуваної теми, розглянути методи та технологічні умови отримання нанопористого вуглецю для електродів конденсаторів, що працюють за принципом заряд – розряду ПЕШ, розглянути вплив умов отримання та подальшої модифікації вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості, висвітлити основні механізми утворення ПЕШ та моделі, які описують їх функціонування. Проаналізована макрокінетична теорія процесів в електрохімічних системах конденсаторного типу показала, яку роль мають відігравати пористі вуглецеві матеріали при створенні електродів ЕК. Представлені дані про основні енергетичні параметри електрохімічних конденсаторів та їх залежність від структурних особливостей ПВМ та електроліту дозволили зробити висновок про неповноту літературних даних щодо використання сировини рослинного походження для отримання вуглецевого матеріалу з його подальшою термічною модифікацією для електродів електрохімічних конденсаторів, та вказати шляхи покращення енергоємнісних характеристик ЕК, сформованих на його основі.

Мета роботи полягала у встановленні закономірностей кінетичних процесів на межі розділу фаз нанопористий вуглецевий матеріал – електроліт у залежності від стану розвинутої поверхні, яка формувалася шляхом оптимізації умов його отримання та модифікації.

Для досягнення вказаної мети ставилися наступні завдання:

1. З'ясувати вплив технологічних факторів на співвідношення між ємністю і провідністю електрохімічної конденсаторної системи, сформованої на основі отриманого вуглецевого матеріалу.
2. Оптимізувати умови отримання нанопористого вуглецевого матеріалу з великою площею питомої поверхні для електродів електрохімічних конденсаторів.
3. Дослідити особливості морфології поверхні та розподілу пор за розмірами вихідного та термічно модифікованого нанопористого вуглецю.
4. Виявити механізми кінетики електродних процесів в околі ПЕШ у системі нанопористий вуглець – електроліт.
5. Створити електрохімічні системи конденсаторного типу та дослідити їх експлуатаційні характеристики.

Об'єкт дослідження – енергетика та кінетика електродних процесів на межі розділу нанопористий вуглецевий матеріал – електроліт.

Предмет дослідження – вплив умов одержання та модифікації нанопористого вуглецю на його структуру, електрохімічні властивості та кінетику електродних процесів на межі нанопористий вуглець – електроліт.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, вольтамперометрія, хронопотенціометрія, електронна мікроскопія, резистометрія, мікрозондова аналіза, малокутова X-промінева дифрактометрія, вторинна йонна мас-спектрометрія (ВІМС), інфрачервона спектроскопія, методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) аналізів, відповідне програмне забезпечення для математичної обробки результатів експерименту. Реалізована методика гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па з її подальшою термічною активацією. Дослідження зміни маси та енергії у формі тепла вуглецевих матеріалів внаслідок нагрівання проводили на синхронному термічному аналізаторі («STA 449 Jupiter» фірми «NETZSCH»).

1. Для дослідження характеристик нанопористого вуглецю безпосередньо у процесі його отримання з вихідної сировини були використані методи диференціально-термічної (ДТА) та термогравіметричної аналізи (ТГ). Особливості

змін маси та енергії у формі тепла некарбонізованих та карбонізованих матеріалів внаслідок нагрівання досліджувалися у температурному інтервалі 300–1300 К, при різних швидкостях нагріву.

2. Структурні перетворення вуглецевих матеріалів, ініційованих термічною модифікацією, досліджувалися методом малокутового Х-променевого розсіювання (МКХР). Зйомка проводилася у режимі багатокрокового сканування у діапазоні кутів розсіяння від 0,03° до 4,0°. Для опису довільного числа взаємозв'язаних структурних рівнів використано рівняння:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n \left\{ G_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{(g_i)}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{(g_{i+1})}^2}{3}\right) \left(\frac{1}{q} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{(g_i)}}{\sqrt{6}}\right) \right]^3 \right)^{-P_i} \right\}, \quad (1)$$

де G_i – коефіцієнт при співвідношенні Гінє для i -го рівня;

B_i – коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифму інтенсивності від логарифму хвильового вектора;

P_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < P_i < 4$; для масових фракталів $1 < P_i < 3$);

$R_{(g_i)}$ – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня;

$R_{(g_{i+1})}$ – радіус обертання фрактального агрегату $(i+1)$ рівня.

Попередня обробка кривих МКХР проводилася з використанням комплексу програм FFSAXS.

3. Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводили за допомогою адсорбції азоту за температури $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі «Quantachrome Autosorb (Nova 2200e)». Зразки заздалегідь дегазували в потоці гелію за 453 К протягом 20 год. Обрахунок ізотерм адсорбції дав змогу отримати розподіл пор за розмірами, питомою площею поверхні та питомий об'єм пор.

4. Мікроскопічні дослідження проводилися на скануючому електронному мікроскопі «JSM-6490 LV» фірми «JEOL». Прискорююча напруга становила 20–30 кВ, струм пучка 7 нА.

5. Аналіза елементного складу поверхні зразків проводилася за допомогою енергодисперсійного спектрометра «INCA Energy 350 Premium» з кремнієвим дрейфовим детектором та спектрометром з хвильовою дисперсією «INCA Wave 500», які входять у комплектацію мікроскопа.

6. Визначення елементного складу ПВМ також проводилося методом вторинної йонної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі «МС-7201»

з йонним джерелом типу Пеннінга, що забезпечувало первинний йонний струм іонів Ar^+ з енергією 3–5 кеВ і густиною ~ 5 мкА/мм².

7. Стан поверхні ПВМ досліджували методом ІЧ-спектроскопії (прилад «FT-IR Thermo Nicolet») у режимі відбивання. Зразки являли собою суміш вуглецевого матеріалу + КВг у співвідношенні 1:100.

8. Питомий електроопір вуглецевих матеріалів, отриманих за різних температур карбонізації, досліджувався при різних тисках пресування.

9. Потенціодинамічні, хронопотенціометричні та імпедансні вимірювання конденсаторних систем з електродами на основі термічно модифікованого ПВМ проводилися з використанням спектрометра «Autolab PGSTAT/FRA-2» (Голляндія) у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц.

10. З метою дослідження залежності питомої ємності від швидкості протікання процесу заряду – розряду ПЕШ використано метод вольтамперометрії. Отримання циклічних вольтамперограм дало можливість розрахувати питому ємність C_{num} досліджуваних вуглецевих матеріалів за формулою:

$$C_{num} = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{s m}, \quad (2)$$

де ΔI – різниця струмів анодної і катодної гілок вольтамперограми;

s – швидкість сканування;

m – активна маса електрода.

11. Електрохімічне вкорінення іонів літію у досліджувані матеріали здійснювалося у триелектродних скляних чарунках із розділеними катодним і анодним просторами у гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу та струмопровідної добавки, яку наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм² і пресували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літійової фольги шляхом пресування останньої на нікелеву сітку. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечує водночас хемічну та електрохімічну стійкості анод-катодної пари у процесі всієї роботи чарунки. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив 3,2–3,4 В. Вкорінення літію проводили у гальваностатичному режимі, розрядний струм становив 10 мкА.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати впливу термічної модифікації на структурні зміни нанопористих вуглецевих матеріалів. Досліджуваний ПВМ отримували у декілька етапів, які полягали у

карбонізації вихідної сировини, хемічній відмивці її від мінеральних домішок та золи в концентрованій соляній кислоті, промивці в дистильованій воді до нейтрального рН, відмивці в 30 % нітратній кислоті та промивці в дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий таким чином активований вуглець висушували та проводили термічну обробку для розкриття внутрішньої пористості та утворення нових пор. Експериментально встановлено, що питомі енергетичні параметри ЕК, виготовлених на основі активованих вуглецевих матеріалів, значно залежать від температури та часу тривалості температурної обробки. Зокрема встановлено, що максимальна питома ємність електрохімічних конденсаторів досягається при використанні карбонізованого вуглецю, отриманого за 1173 К, який піддавався термічній модифікації за температури 673 К. Тому, для наступних досліджень вибирався вуглецевий матеріал, який піддавався термічній модифікації протягом: 0 хв. (ВКМ) – вихідний вуглецевий карбонізований матеріал; 90 хв. (ПВМ1); 120 хв. (ПВМ2); 150 хв. (ПВМ3); 180 хв. (ПВМ4).

У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики нанопористих вуглецевих матеріалів залежно від тривалості термічної обробки за температури 673 К.

Обрахунок ізотерм адсорбції (рис. 1, а) дав змогу отримати розподіл пор за її радіусами для кожного зразка (рис. 1, б). Аналіза розподілу пор за розмірами свідчить, що при збільшенні часу термічної обробки від 0 до 180 хв. за $T=673$ К зростає кількість нанопор з радіусом 1,5 – 2,5 нм. Отже, зміна часу термічної модифікації дає можливість контролювати структурно-адсорбційні характеристики вуглецевих матеріалів.

Методами ДТА і ТГ доведено, що максимальне зменшення маси вихідної сировини відбувається в інтервалі 500 – 650 К. У даному інтервалі (рис. 2, а, крива 3) спостерігаються два екзотермічні максимуми, пов'язані з процесами розкладання вихідної сировини та утворення смолистих речовин, метилового спирту і вуглеводнів при зменшенні маси зразка на 50 %. Проте виділення енергії у формі тепла відбувається до температури 850 К (рис. 2, а, крива 2). Дане явище пояснюється утворенням функціональних груп за участі кисню (ОН, СООН), при якому відбувається виділення енергії у формі тепла. В інтервалі температур 850 – 870 К починають інтенсивно формуватися первинні пори, що супроводжується поглинанням енергії у формі тепла (ендотермічний процес на рис. 2, а, крива 2). При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ не фіксується.

Таблиця 1

Структурно-адсорбційні характеристики пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ)

Зразок	Час термо-обробки, хв.	Питома поверхня, м ² /г	Питома площа мікропор, см ² /г	Загальний питомий об'єм пор, см ³ /г	Питомий об'єм мікропор, см ³ /г
ВКМ	0	318	265	0,168	0,103
ПВМ1	90	681	616	0,332	0,247
ПВМ2	120	696	619	0,351	0,252
ПВМ3	150	725	655	0,362	0,266
ПВМ4	180	799	722	0,418	0,297

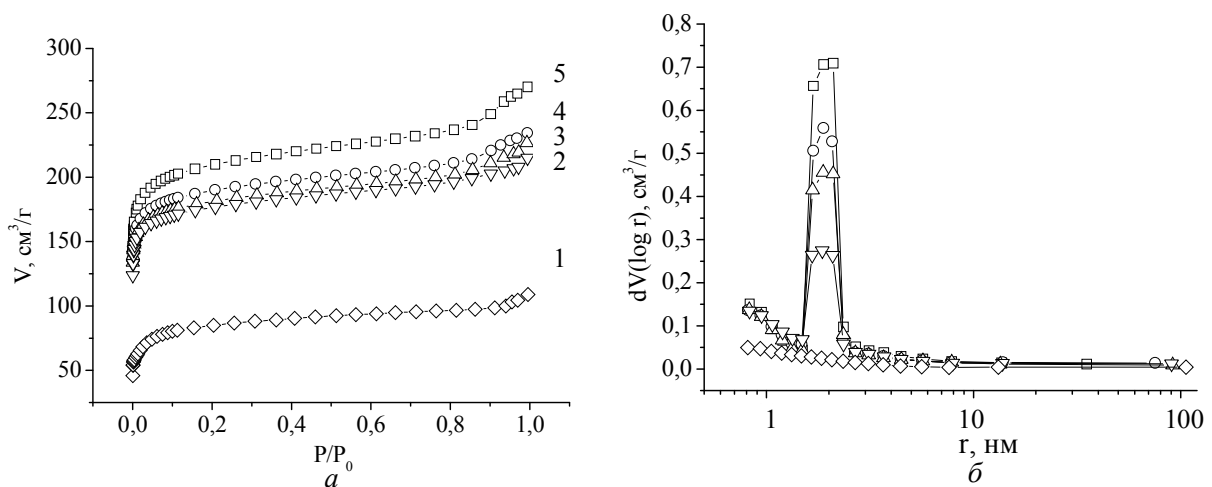


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту на вуглецевих зразках (а) та криві розподілу пор за радіусами (r) вуглецевих зразків (б): 1 – ВКМ (—◇—); 2 – ПВМ1 (—▽—); 3 – ПВМ2 (—△—); 4 – ПВМ3 (—○—); 5 – ПВМ4 (—□—).

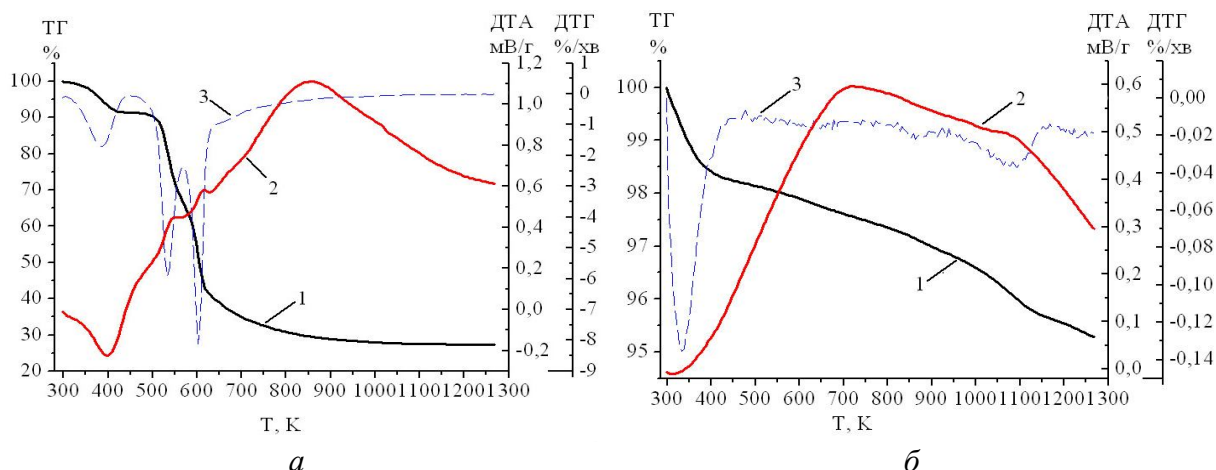


Рис. 2. Криві ТГ (1); ДТА (2); ДТГ (3) для вихідної сировини рослинного походження (а) та для карбонізованого вуглецю ВКМ (б).

Для обох зразків перший ендотермічний мінімум на кривій ДТА спостерігається у ділянці температур 320 – 400 К (рис. 2, а, б, крива 2) і пов'язаний із виділенням фізично сорбованої води, яка міститься в даних матеріалах. Крива ДТГ (рис. 2, а, б, крива 3) підтверджує втрату маси до 5 % у даному інтервалі температур. В інтервалі температур 400 – 700 К для зразка ВКМ термічні ефекти не виявляються. Втрати маси на 1,5 % (рис. 2, б, крива 1) обумовлена виділенням сорбованих газів, у результаті чого утворюються мікропори нерегулярної будови. Даний період активації характеризується переважно розкриттям замкнених пор та збільшенням питомого об'єму пор. Температурна ділянка 700 – 1300 К (рис. 2, б) характеризується поглинанням енергії і частковим або повним вигоранням окремих вуглецевих частинок. Мінімуми на кривій ДТГ (рис. 2, б, крива 3), ймовірно пов'язані з процесами розкладання та структурними змінами вуглецевих частинок. У даному інтервалі відбувається розкладання поверхневих функціональних груп – COOH із їх виділенням, відновлення сірки, яка присутня у вихідній сировині, а також структурні перетворення вуглецю з утворенням подвійних зв'язків.

Встановлено закономірності структурних змін, зумовлених температурною модифікацією на основі електронно-мікроскопічних досліджень та аналізу кривих МКХР.

На кривих МКХР (рис. 3) для ВКМ і ПВМ4 спостерігаються дві лінійні ділянки. Аналіза даних вказує на те, що вуглецеві матеріали на першому, найнижчому структурному рівні, характеризуються наявністю масових фракталів із радіусом обертання 5,4 нм та 6,5 нм відповідно і фрактальною розмірністю 2,2 і 1,25. Це відповідає наявності у матеріалі первинних частинок із середнім значенням діаметра 12,5 нм і 13,9 нм (табл. 2).

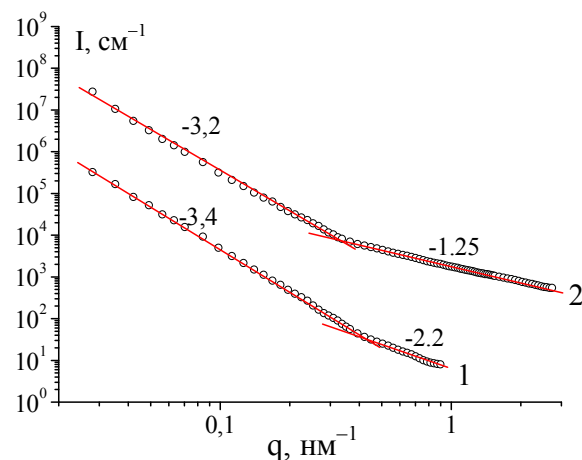


Рис. 3. Криві МКХР у подвійних логарифмічних координатах для ВКМ (1), ПВМ4 (2).

Структурні параметри, що отримані підгонкою уніфікованими функціями кривих МКХР досліджуваних матеріалів

Таблиця 2

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації	s	D	d _s , нм
ВКМ	1	M	2,2	2,2	12,5
	2	S	3,4	2,6	> 500
ПВМ4	1	M	1,25	1,25	13,9
	2	S	3,2	2,8	> 500

Тип фрактальної агрегації: M – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал; s – нахил прямолінійної ділянки кривої МКХР, у подвійних логарифмічних координатах; D – значення фрактальної розмірності.

Значення нахилу наступної лінійної ділянки свідчить про агрегатизацію первинних частинок у поверхнево-фрактальні агрегати із фрактальною розмірністю 2,6 і 2,8 відповідно. Розміри останніх перевищують розміри зони інформації камери (більше 500 нм) X-проміневого приладу.

Після карбонізації вихідної сировини вигорання органічного залишка призводить до утворення первинних нанопор, які характеризуються фрактальною розвиненою поверхнею. Під час проведення термічної модифікації у вихідному вуглецевому матеріалі утворюються розгалужені масово-фрактальні агрегати, що складаються з нанопор, пов'язаних між собою. Термічна модифікація істотно не змінює встановленої структури вихідного матеріалу, проте призводить до збільшення розмірів первинних частинок, тобто до збільшення пористості.

Поверхня вуглецевих частинок (рис. 4) містить мікротріщини та круглі або овальні транспортні пори з розмірами $\sim 0,4 - 4$ мкм. Спостерігаються «білі» включення, основним джерелом яких є Fe (в середньому 1,6 % ат.), кисень і залишки вигорілої золи. Дані включення (табл. 3) містять велику кількість кисню. Виявлена присутність також Na, Mg, Si, K, Ca, що зумовлено органічним походженням ВКМ. Проте, більша частина поверхні містить до ~ 92 % карбону з незначним вмістом кисню, а також домішок Na і K.

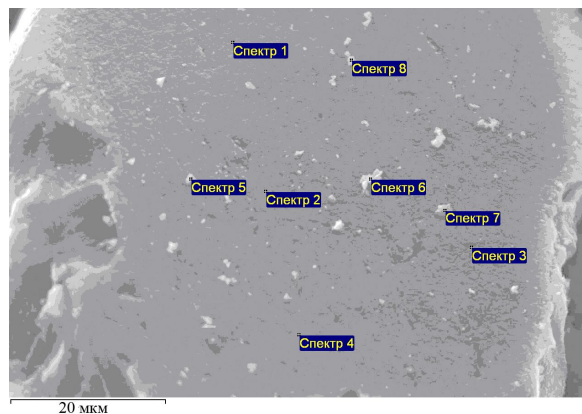


Рис. 4. Мікроструктура поверхні зразка ВКМ та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізи.

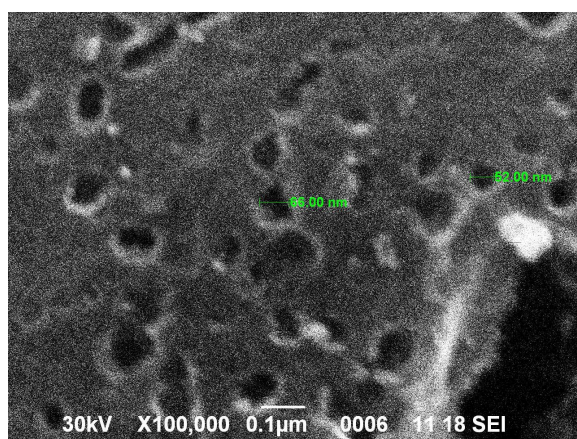
У вихідному ВКМ каркасної структури не спостерігалось, поверхня закрита і має тільки окремі виходи мікропор. Можна припустити, що утворення такого поверхневого шару відбувається в процесі отримання матеріалу внаслідок вигорання органічної частини та міграції решток органічних сполук по порах із зерен на поверхню під дією тиску пари. Проведення температурної модифікації при оптимальних режимах призводить до формування каркасної структури.

З рис. 5 та 6 видно, що після хемічної обробки та температурної модифікації поверхня ВКМ очищається від органічного залишку, що призводить до збільшення пористості та

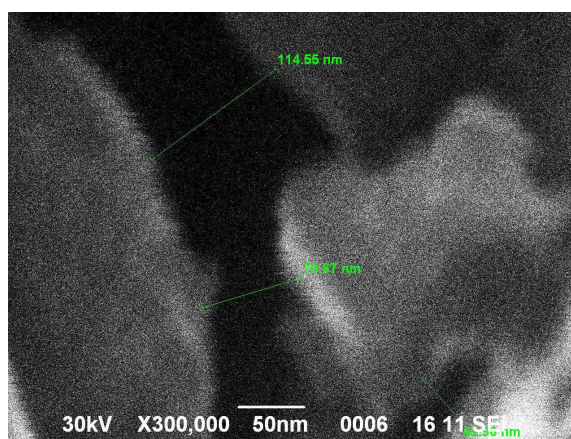
Таблиця 3

Точкова кількісна аналіза поверхні ВКМ

Спектр	Концентрація первнів, % ат.							
	C	O	Na	Mg	Si	K	Ca	Fe
Спектр 1	92,8	6,8	0,1	-	-	0,2	0,1	-
Спектр 2	91,9	7,4	0,2	-	-	0,3	0,1	-
Спектр 3	89,8	9,6	0,2	-	-	0,2	0,1	-
Спектр 4	93,4	6,3	0,1	-	-	0,2	0,0	-
Спектр 5	85,4	12,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,6
Спектр 6	78,3	18,6	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	2,1
Спектр 7	81,4	16,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3
Спектр 8	85,4	12,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	1,6



а



б

Рис. 5. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4 [x100000 (а)]; [x300000 (б)].

утворення мікропор 2-3 нм. Можна припустити, що утворення такої структури відбувається в процесі нуклеації та термічному стисненні частинок, при цьому відбувається злиття двох або декількох пор в одну, а частина мікропор за рахунок зростання переходить у мезопори, змінюючи поверхню і об'єм пор. Наявність каркасної структури свідчить, що існує зв'язок між розмірами мікропор на поверхні і всередині структури вуглецевого матеріалу. При розгляді внутрішньої поверхні вуглецевих частинок видно, що вони пронизані нанорозмірними порами у вигляді конусів, середні розміри основи яких становлять 40-60 нм (рис. 5). З отриманих даних можна зробити висновок, що ПВМ4 має багаторівневу фрактальну структуру, а робоча активна поверхня розвинена всередині частинок вуглецю.

У модифікованому зразку ПВМ4 спостерігається (рис. 6, табл. 4) зменшення поверхневого кисню і видалення неконтрольованих домішок (Mg, K, Ca), які присутні в ВКМ. За даними дисперсійної мікроаналізи, кисень переважно розміщується біля металевих включень, а також на стінках мікропор. Ферум після термічної модифікації залишився в мінімальних кількостях.

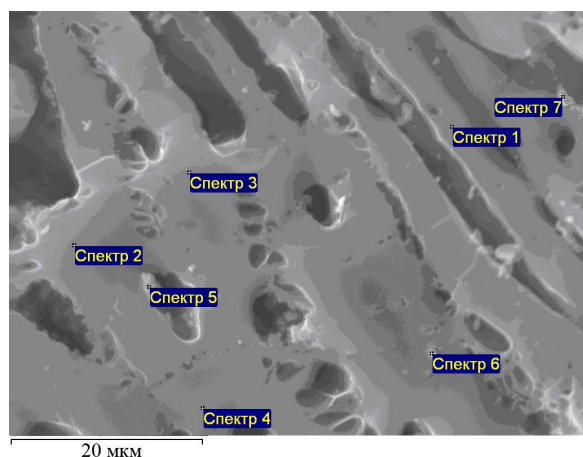


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразка ПВМ4 та ділянки, з яких одержані результати мікроаналізи.

Таблиця 4
Точкова кількісна аналіза поверхні ПВМ4

Спектр	Концентрація первнів, % ат.				
	C	O	Na	Si	Fe
Спектр 1	93,8	6,1	-	-	-
Спектр 2	94,1	5,9	-	-	-
Спектр 3	93,6	6,3	-	-	-
Спектр 4	93,4	6,6	-	-	-
Спектр 5	89,9	9,8	0,1	0,1	0,1
Спектр 6	89,4	10,2	0,1	0,1	0,1
Спектр 7	90,4	9,2	0,1	0,1	0,1

Методом мас-спектрометричної аналізи визначено, що на поверхні вуглецевого матеріалу ВКМ адсорбуються групи CH_4 , OH , C_2H_4 , C_3H_8 , COOH , C_4H_8 , а також сполуки з сульфуром та іншими первнями, що виявлено також мікросондовою аналізою. Структура поверхні ПВМ4 порівняно з ВКМ видозмінюється, про що свідчить утворення груп CH (13 а.о.м.), CH_2 (14 а.о.м.), C_4H_5 (53 а.о.м.) і C_4H_6 (54 а.о.м.). Після термічної обробки зменшується кількість груп COOH (45 а.о.м.).

Для підтвердження наявності функціональних груп на поверхні ПВМ були проаналізовані ІЧ-спектри вихідного ВКМ та термічно модифікованих вуглецевих матеріалів. Всі спектри характеризуються інтенсивними смугами поглинання у ділянці $3400\text{-}3500\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням O-H спиртової і фенольної груп. Мода 3450 см^{-1} , найбільш ймовірно, відноситься до коливань зв'язку O-H груп, що належать фізично адсорбованій воді. На всіх ІЧ спектрах присутні моди 2925 та 2850 см^{-1} , що відповідають за асиметричні та симетричні валентні C-H коливання у CH_2 групах. Наявність на поверхні вуглецевих зразків O-H груп підтверджується модою 1640 см^{-1} . При збільшенні часу термічної модифікації зростає інтенсивність моди 1455 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням CH_2 груп. Згідно аналізу коливних мод у діапазоні $1150\text{-}700\text{ см}^{-1}$ можна зазначити, що мода 1115 см^{-1} відповідає озонидам, 940 см^{-1} – за карбоксильні кислотні залишки, а моди в діапазоні $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$ відповідають за C-H коливання фенольних груп.

Для покращення питомих енергетичних характеристик ЕК потрібно отримати матеріал електроду з оптимальним співвідношенням між електричним опором та вуглецевою структурою, яка б забезпечувала високу питому ємність. Для дослідження електроопору вуглецевого матеріалу подрібнену вихідну сировину карбонізували в діапазоні температур $673\text{--}1373\text{ К}$, після чого отриманий вуглецевий матеріал подрібнювали до фракції $0,25\text{ мм}$ і вимірювали залежність електроопору від прикладеного тиску (рис. 7). Як видно з рис. 7, питомий опір залежить від прикладеного тиску пресування та температури карбонізації. При збільшенні температури карбонізації питомий опір повільно спадає, і відбувається різке його зменшення за $T = 1073\text{ К}$ із подальшим зменшенням при збільшенні температури.

Отже, карбонізація вихідної сировини при $T > 1073\text{ К}$ призводить до збільшення провідності вуглецевого матеріалу. Збільшення прикладеного тиску сприяє зменшенню питомого електроопору ρ , оскільки ρ головним чином залежить від контакту частинок, а при пресуванні збільшується площа дотику частинок.

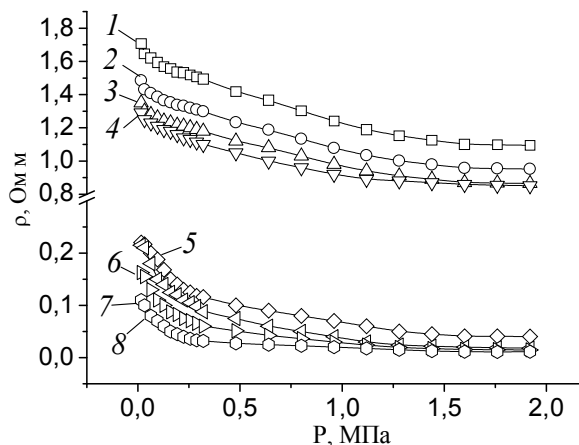


Рис. 7. Залежності питомого електроопору ВКМ, отриманого за температурами карбонізації T_k (К): 673 (1), 773 (2), 873 (3), 973 (4), 1073 (5), 1173 (6), 1273 (7), 1373 (8), від тиску пресування.

Вуглецевий матеріал, отриманий за температури карбонізації 1173 К, має оптимальні структурні характеристики для подальшої хемічної та термічної обробки. При подальшому підвищенні температури термообробки відбувається процес частинної графітизації, який призводить до зменшення питомої ємності електродного матеріалу. Для термічно модифікованих зразків зростання часу термічної обробки призводить до збільшення питомого опору (рис. 8). Це обумовлено зміною у структурі вуглецевих частинок, а також утворенням на поверхні частинок кисневих функціональних груп. Відомо, що кисневі функціонали формуються на краях графітових фрагментів і тим самим збільшують бар'єр під час переносу електронів. Отже, оптимальним для пресування електродів є тиск 1,5 Мпа, оскільки при подальшому збільшенні тиску питомий опір залишається практично незмінним.

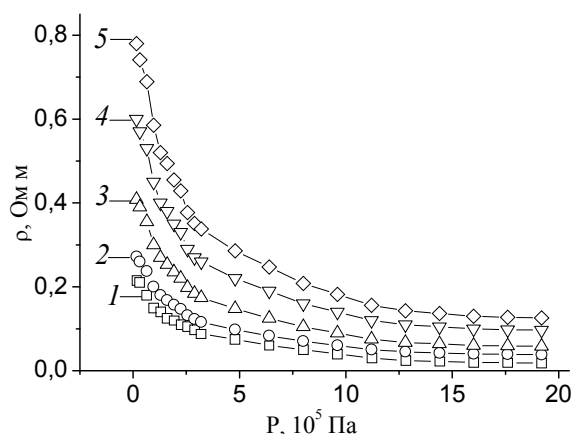


Рис. 8. Залежності електроопору для зразків: ВКМ (1), ПVM1 (2), ПVM2 (3), ПVM3 (4), ПVM4 (5) від тиску пресування.

Крім ПVM рослинного походження, для порівняння використовували вуглецеві матеріали, одержані з природнього донецького антрациту методом парогазової активації в киплячому шарі

за температури 1100–1200 К. Зразки відрізняються пористою структурою та площею питомої поверхні залежно від часу активації (табл. 5).

Таблиця 5

Структурно-адсорбційні характеристики вуглецевого матеріалу, отриманого із антрациту

Зразок	Питома поверхня, m^2/g	Загальний питомий об'єм пор, cm^3/g	Питомий об'єм мікропор, cm^3/g
A1	450	0,26	0,20
A2	680	0,34	0,18
A3	880	0,49	0,23
A4	940	0,50	0,25
A5	980	0,55	0,17
A6	990	0,59	0,17

2.2. Вивчення зв'язку між питомою ємністю вуглецевого матеріалу та площею питомої поверхні. Проведено дослідження електрохімічних процесів, що відбуваються на межі розділу ПVM – електроліт, з використанням методів імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії та хронопотенціометрії.

Електролітом служив одномолярний розчин солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі ($TEABF_4 - AC$) та одномолярний розчин солі тетрафторборату літію в γ -бутиролактоні ($LiBF_4 - ГМБ$). Електроди масою 0,005 г та площею $0,25 cm^2$ виготовлялися з досліджуваного матеріалу і опускалися в скляну чарунку з розчином електроліту, після чого проводилась герметизація чарунки. Всі операції по виготовленню чарунки проводилися в сухому боксі, осушеному P_2O_5 , в атмосфері аргону.

На основі розрядних кривих (рис. 9) знаходили питому ємність:

$$C_{num} = \frac{I \cdot t_{poz}}{\Delta U \cdot m}, \quad (3)$$

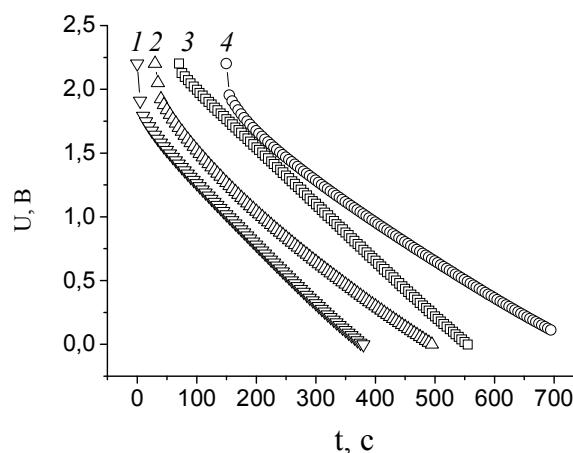


Рис. 9. Розрядні криві ЕК на основі вуглецевих матеріалів в електролітах: 1 – ПVM4($TEABF_4 - AC$); 2 – ПVM4($LiBF_4 - ГМБ$); 3 – A6($TEABF_4 - AC$); 4 – A6($LiBF_4 - ГМБ$).

та внутрішній опір, який визначається за стрибком потенціалу $\Delta U = 2IR$, в залежності від виду використовуваного електроліту. В табл. 6 подано середні значення питомої ємності вуглецевих матеріалів, які отримані за допомогою вольтамперометрії та хронопотенціометрії. Порівнюючи структурно-адсорбційні характеристики досліджуваних матеріалів (табл. 1 та табл. 5) і дані, подані в табл. 6, можна стверджувати, що ємність ЕК зростає зі збільшенням кількості електролітично доступних мікропор.

Таблиця 6
Величина питомої ємності ВМ у залежності від виду електроліту

Назва зразка	С _{пит.} , Ф/г	
	TEABF ₄ – АЦ	LiBF ₄ – ГМБ
A1	16,4	22,6
A2	24,9	48,3
A3	47,3	76,2
A4	45,7	75,8
A5	57,6	79,8
A6	59,3	81,5
ВКМ	10,3	8,4
ПВМ1	22,6	20,3
ПВМ2	37,4	36,8
ПВМ3	40,2	32,1
ПВМ4	53,8	48,6

Вуглецеві матеріали, що містять електролітично недоступні мікропори (A2, A3 та ПВМ1, ПВМ2), характеризуються наявністю більшого внутрішнього опору та меншою питомою ємністю. ВМ, що отримані із антрациту A1-A3, мають незначну кількість транспортних пор, а об'єм мікропор складає 50-80 % загального об'єму пор. Низька ємність та високий внутрішній електроопір електродних матеріалів ПВМ1 та ПВМ2 спричинені наявністю малої кількості відкритих мікропор та низькою питомою площею поверхні електродного матеріалу.

Вольтамперограми відповідають типовим залежностям для електрохімічних конденсаторів (рис. 10). Хемічна та електрохімічна стійкість досліджуваних систем електрод – електроліт підтверджується відсутністю піків як на позитивних, так і на негативних ділянках на всіх вольтамперограмах у всьому діапазоні потенціалів дослідження. Всі зразки проявляють ідеальну поляризацію при швидкостях сканування, менших за 10 мВ/с.

Для вивчення електрохімічних процесів на межі розділу фаз ПВМ – електроліт використовували метод імпедансної спектроскопії. Для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для вуглецевих матеріалів в органічних електролітах, підібрано еквівалентну електричну схему (рис. 11). У даній еквівалентній схемі опір R_s відображає опір електроліту, підвідних контактів

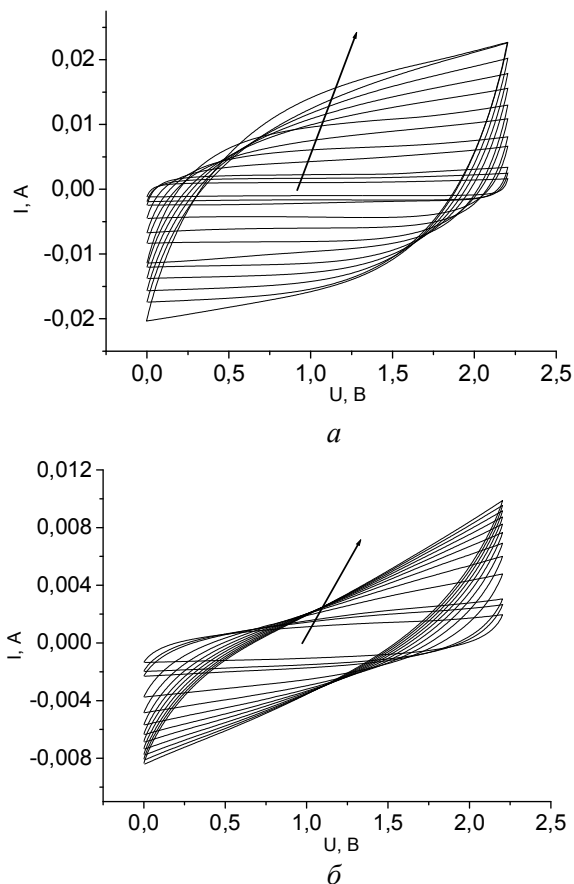


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми ЕК, виготовлених на основі ПВМ: А6/(ТЕАВF₄ – АЦ) (а); ПВМ4/(ТЕАВF₄ – АЦ) (б). Швидкість сканування: 5, 8, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с (стрілочка вказує напрям збільшення швидкості).

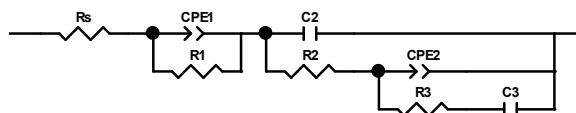


Рис. 11. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи вуглецевий матеріал – органічний електроліт.

та провідників. Елемент CPE_1 являє собою елемент постійної фази дифузійного типу (значення експоненціального множника n , який входить у формулу для розрахунку імпедансу цього елемента $Z_{CPE}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, рівний 0,48), що відповідає дифузії йонів електроліту до міжфазної межі електрод-електроліт. Елемент R_1 являє собою опір даного дифузійного процесу. Ланка еквівалентної схеми у вигляді $C_2 \parallel R_2$ відповідає за процес формування ПЕШ у транспортних порах і являє собою неоднорідно розподілену ємність ПЕШ та опір, який чиниться цьому процесу. Елемент CPE_2 відповідатиме, згідно з отриманими даними, процесу дифузії йонів у робочих порах вуглецевого матеріалу (значення $n = 0,58$), R_3 – опору їх проникнення в робочі пори, C_3 – накопиченій ємності ПЕШ у порах.

Дослідження ВМ у 30 % водному розчині КОН проводилися у триелектродній електрохімічній чарунці. В якості робочого електроду використовували досліджуваний вуглецевий матеріал, допоміжним був платиновий електрод, а електродом порівняння служив хлор-срібний електрод Ag – AgCl.

На рис. 12 наведено діаграми Найквіста досліджуваних зразків, які отримані при потенціалі відкритого кола (-0,3 В) відносно електроду порівняння. Для всіх матеріалів у ділянці високих частот спостерігається ділянка у вигляді півкола, яка відповідає фарадеївським процесам, у яких беруть участь катіони K^+ та поверхневі функціональні групи. За даний механізм в електричній еквівалентній схемі (рис. 13) відповідатиме паралельна $R||C$ – ланка, в якій R_0 регламентує швидкість фарадеївського процесу, C_0 – відображає паралельний процес накопичення маси продукту реакції.

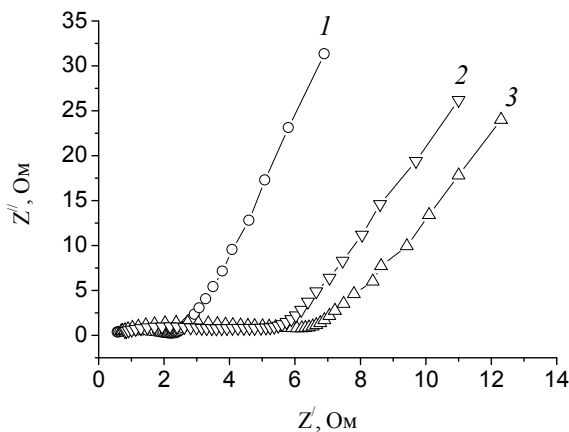


Рис. 12. Діаграми Найквіста зразків А6 (1), ПВМ4 (2), ПВМ3 (3).

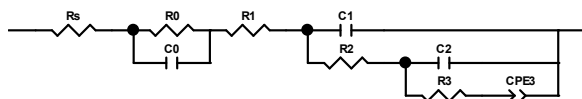


Рис. 13. Еквівалентна електрична схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ПВМ – водний електроліт.

У даній схемі R_S – опір підвідних контактів, C_1 , C_2 , CPE_3 – моделюють накопичення заряду в порах різного розміру з опорами R_1 , R_2 , R_3 відповідно. Для моделювання накопичення заряду в порах розмірами 1-3 нм, в яких утруднюється рух йонів електроліту і відчувається вклад дифузійних процесів, використовується елемент ємнісного типу CPE_3 , з певним відхиленням у дифузійну сторону. Отримані дані свідчать, що внесок псевдоємності для зразка А6 є мінімальним і не перевищує 2%. Ділянка годографу в низькочастотній ділянці імпедансу відповідає заряду ПЕШ.

Ємність ПЕШ у даному випадку визначатиметься за формулою:

$$C_{ПЕШ} = C_1 + C_2 + CPE_3. \quad (4)$$

Моделювання діаграм Найквіста даною еквівалентною схемою дало можливість визначити питомі ємнісні характеристики для досліджуваних зразків. У табл. 7 подано значення середньої питомої ємності вуглецевих матеріалів, отриманої за допомогою імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії та хронопотенціометрії.

Таблиця 7

Питома ємність вуглецевих матеріалів у 30 % водному розчині КОН

Матеріал	$C_{питт.}$, Ф/г	R, Ом
A1	74,2	1,7
A2	85,2	1,7
A3	93,2	1,5
A4	104,1	0,8
A5	108,7	0,4
A6	120,1	0,5
ВКМ	60,6	0,7
ПВМ1	118,2	0,5
ПВМ2	164,3	0,5
ПВМ3	185,4	0,4
ПВМ4	198,2	0,4

Для з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів під час вкорінення йонів літію у ПВМ використано метод імпедансної спектроскопії. Для моделювання експериментально одержаних діаграм Найквіста була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 14. У даній електричній схемі $R(s)$ включає опір електроліту, контактів та підвідних проводів; $CPE(птш)$ – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію йонів літію у поверхнево твёрдоелектролітному шарі (ПТШ); $R(птш)_1$, $R(птш)_2$ – опори компактної та пористої частини ПТШ; $C(птш)$ – геометрична ємність ПТШ; $CPE(ss)$ – елемент постійної фази ємнісного типу, який описує просторово розподілену ємність вуглецевої матриці; $R(ct)$ – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ – інтеркалянт; W_0 – елемент Варбурга, який описує лінійну напівскінченну дифузію йонів літію у вуглєці.



Рис. 14. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу інтеркаляційного літій-вуглецевого електроду.

Доведено, що основними факторами, які визначають енергонакопичувальні можливості літій-вуглецевих джерел струму, є структурно-морфологічні особливості матеріалу, а саме – питома поверхня та загальний об'єм пор. Останні, в свою чергу, істотно залежать від технологічних умов отримання електродного матеріалу – тиску карбонізації, температури та часу активації. У табл. 8 наведено розраховані енергоємнісні

показники елементів живлення. Зокрема проведення термічної обробки дало можливість збільшити питому ємність та питому енергію джерела живлення на 10 %.

Таблиця 8
Розрядні характеристики електрохімічних чарунок, виготовлених на основі ПВМ

Час термічної активації t , хв.	Питома ємність C_n , мА·год./г	Питома енергія E_n , Вт·год./кг
20	1250	2940
60	1485	3490
80	1520	3570
100	1590	3740
120	1325	3115
140	1265	2970

Висновки

1. Встановлено, що для одержання нанопористого (з розмірами пор 3,5 – 6 нм) вуглецевого матеріалу з оптимальною структурою, яка забезпечує високі експлуатаційні характеристики сформованих на його основі електрохімічних конденсаторів, потрібно карбонізувати вихідну органічну сировину за температури 1173 К та термічно модифікувати отриманий матеріал за $T = 673$ К протягом 180 хв.

2. Карбонізований та термічно модифікований вуглецевий матеріал на першому, найнижчому структурному рівні, характеризуються наявністю масових фракталів розмірами 5,4 та 6,5 нм відповідно. Первинні частинки об'єднуються у поверхнево-фрактальні агрегати із фрактальною розмірністю 2,6 і 2,8 відповідно (розміри агрегатів перевищують 300 нм).

3. Термічна модифікація істотно не змінює фрактальної структури вихідного матеріалу, проте призводить до збільшення пористості, при цьому питомих об'єм мікропор зростає від 0,17 до 0,29 см³/г. Підвищення температури карбонізації вихідної сировини до 1173 К призводить до зменшення питомого електроопору вуглецевих матеріалів.

4. Найбільш придатним для створення електродів електрохімічних конденсаторів є нанопористий вуглець із питомою площею поверхні 800 – 1000 м²/г та, у залежності від використовуваного електроліту, відповідним розподілом між мікропорами (0,8 – 2 нм) та мезопорами (2 – 50 нм) всередині матеріалу при ідентичних інших характеристиках.

5. Значення енергетичних параметрів електрохімічних конденсаторів корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів, об'ємом мікропор та розмірами йонів електроліту. Максимум питомої ємності 200 Ф/г у 30 % водному розчині КОН отримано для зразка з питомою поверхнею 800 м²/г та питомим

об'ємом мікропор 0,29 см³/г, які складають ~ 70 % загального об'єму пор. Для неводних електролітів (одномолярний розчин солі тетрафторборат тетраетиламонію в ацетонітрилі) максимальна питома ємність 60 Ф/г отримана для зразка з питомою поверхнею 980 м²/г та питомим об'ємом мікропор 0,17 см³/г, які складають 30 % загального об'єму пор.

6. Для електрохімічних джерел у системі Li – електроліт – вуглець максимальне значення питомої ємності 1450 мА·год./г та питомої енергії 3400 Вт·год./кг досягається при використанні вуглецю, карбонізованого за $T = 1173$ К та термічно модифікованого за $T = 773$ К протягом 100 хв. Дана модифікація дозволяє оптимізувати структуру нанопористого вуглецю та збільшити питому ємність джерела живлення на 9,6 %, а питому енергію – на 10 %. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у такій системі, запропонована еквівалентна електрична схема, яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот та наведена фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від рівновагового потенціалу (складу) Li_xC-електроду.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Запропонована та реалізована методика отримання нанопористого вуглецевого матеріалу з питомою поверхнею до 900 м²/г та оптимальними фізико-хімічними властивостями як електродного матеріалу електрохімічних конденсаторів.

2. Вперше показано, що для досліджуваних вуглецевих матеріалів оптимальним є термічний відпал за температури 673 К протягом 180 хв., який збільшує їх питому поверхню на 30 – 50 % та питомих об'єм мікропор до 0,3 см³/г, що призводить до зростання питомої ємності відповідних електрохімічних конденсаторів на 25 % порівняно з вихідними.

3. Вперше з'ясовано вплив термічної модифікації досліджуваного вуглецевого матеріалу на його питомих електроопір ρ та встановлені параметри процесів, при яких ρ зменшується на 15 – 20 % при незмінній питомій ємності.

4. Показано, що термічна активація антрациту призводить до таких змін морфології поверхні та пористої структури, за яких в електрохімічних системах, сформованих на його основі, фарадеївські процеси практично не впливають на загальну ємність системи.

5. Встановлені оптимальні умови отримання і режими термічної модифікації нанопористих вуглецевих матеріалів, при яких досягається питома ємність електрохімічних джерел живлення 1450 мА·год./г. Досліджено кінетику електро-

хемічного вкорінення йонів літію у даний матеріал.

Практичне значення отриманих результатів

1. Можливість використання одержаних результатів при розробці та вдосконаленні методів отримання нанопористих вуглецевих матеріалів із питомою поверхнею до 900 м²/г та оптимальним розподілом пор за розмірами, внаслідок чого дані матеріали можуть бути застосовані для виготовлення електродів

електрохімічних конденсаторів із високими енергетичними експлуатаційними характеристиками.

2. Розроблені методики можуть бути використані у промисловому виробництві нанопористого вуглецевого матеріалу для електродів конденсаторів, що працюють за принципом заряду – розряду подвійного електричного шару.

3. Сформовані лабораторні зразки електрохімічних конденсаторів на основі отриманого нанопористого вуглецевого матеріалу за своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками не поступаються відомим світовим аналогам.

Література

1. **Остафійчук Б.К.** Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 803–808.
2. **Рачій Б.І.** Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН / Б.І. Рачій, В.А. Поважний, О.В. Мельничук, Л.В. Головка, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, М.В. Беркешчук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 359–370.
3. **Остафійчук Б.К.** Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.І. Мерена, О.Д. Магомета // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, № 3. – С. 609–612.
4. **Мандзюк В.І.** Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал / В.І. Мандзюк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 3. – С. 647–659.
5. **Трачевський В.В.** Приповерхневі зміни у поруватому вуглецевому матеріалі, ініційовані лазерним опроміненням / В.В. Трачевський, М.В. Беркешчук, Б.І. Рачій, О.М. Трохименко, А.К. Мельник, Т.Л. Яценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 345–358.
6. **Пат. 24159** (Україна), Н01G 2/00, 4/00, 5/00. Накопичувач електричної енергії / Остафійчук Б.К., Мерена Р.І., Беркешчук М.В., Будзуляк І.М., Лісовський Р.П., Миронюк І.Ф., Рачій Б.І.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 25.06.2007, Бюл. № 9.
7. **Пат. 37278** (Україна), В82В 3/00. Спосіб модифікації потужним лазерним опроміненням нанопористого вуглецю / Будзуляк І.І., Соловко Я.Т., Попович Д.І., Беркешчук М.В., Рачій Б.І.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.
8. **Ostafiychuk B.K.** Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties / B.K. Ostafiychuk, B.I. Rachiy, I.I. Budzulyak, M.V. Berkeshchuk // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials: X International Conference ICHMS'2007. – Sudak, 2007. – P. 438–441.
9. **Рачій Б.І.** Електропровідність нанопористого вуглецю в електрохімічних системах накопичення енергії / Б.І. Рачій, О.Д. Магомета, І.І. Будзуляк // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТІІІ-ХІ. – Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2, – С. 244.
10. **Остафійчук Б.К.** Электрические свойства нанопористого углерода, применяемого в суперконденсаторах / Б.К. Остафійчук, Б.И. Рачий, М.В. Беркешчук, Р.П. Лисовский, О.Д. Магомета, Р.И. Мерена // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: V-th International Conference NEET'2007. – Zakopane, Poland. 2007. – P. 51.
11. **Rachiy B.I.** Activated carbon material for supercapacitor electrodes on the anthracite basis / B.I. Rachiy, V.I. Mandzyuk, L.V. Golovko, V.A. Povazhnyy // Carbon Nanomaterials: Structure and Properties: 1-st Ukrainian-French School. – Beregove, Crimea, Ukraine. 2009. – P. 26.
12. **Мерена Р.И.** Влияние химической обработки на свойства активированных углеродных материалов / Р.И. Мерена, Б.И. Рачий, О.Д. Магомета // Наноструктурные материалы – 2008: Материалы Первой международной научной конференции НАНО – 2008. – Минск, Беларусь. 2008. – С. 376.

Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

М.Я. Сегін

Катодні речовини літєвих джерел струму на основі лазерно-модифікованого діоксиду титану

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На підставі комплексних досліджень нанодисперсного діоксиду титану встановлені оптимальні умови його лазерної модифікації, за яких даний матеріал забезпечує високі питомі ємнісні характеристики літєвих джерел струму.

Встановлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO_2 , викликані дією лазерного опромінення ($\tau_i = 15$ нс; $\lambda = 1,06$ мкм) у залежності від тривалості опромінення та величини енергії в імпульсі. Досліджений ефект впливу лазерного опромінення з ділянки прозорості для TiO_2 на його фононні спектри, які на даний час є мало вивченими. Важливими факторами, які впливають на частотне положення фононних піків нанокристалічного TiO_2 можуть бути вакансії в оксигенній підгратці та внутрішні мікронапруження. Показано, що вказані структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO_2 . Встановлені оптимальні режими лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 (енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, тривалість опромінення 4,5 хв.), при яких питомі енергетичні характеристики ЛДС, сформованих на його основі, зростають на 40-45 %.

Ключові слова: діоксид титану, X-промінева аналіза, ступінь інтеркаляції, рутил, анатаз, лазерне опромінення, питома ємність.

M.Ya. Sehin

Cathode Matters of Lithium Power Sources on the basis of Laser Modified Titania

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

On the basis of complex investigations of nanodispersed titania the optimal conditions of its laser modification are set, under which this material provide high specific capacitive characteristics of lithium power sources.

There changes of morphology and structure of nanodimension TiO_2 , caused by action of laser irradiation ($\tau_i = 15$ ns $\lambda = 1,06$ μm) in dependence on duration of irradiation and energy in an impulse are set. Also studies the effect of laser irradiation with the energy influence in the TiO_2 transparence area on its phonon spectra, which are not studied enough nowadays. Important factors which influence on the frequency position of phonon lines of nanocrystal TiO_2 can be vacancies in the oxygen sublattice and internal microstrains. It is showed that the laser irradiation caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO_2 . The optimal conditions of laser irradiation nanodispersive TiO_2 (pulse energy $E = 0,02$ J, pulse duration $\tau = 15$ ns repetition frequency $f = 28$ Hz, duration of exposure to 4,5 min.), at which specific energy characteristics of LPS, formed on its basis, increased by 40-45% is set.

Key words: titania, X-ray-structural analysis, degree of intercalation, rutile, anatase, laser irradiation, specific capacitance.

Стаття поступила до редакції 22.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Унікальні властивості наноматеріалів, зокрема такі, як велика питома поверхня та видозмінені кристалічна структура і зонна будова, є причиною інтенсивних досліджень можливості їх застосу-

вання у літєвих джерелах струму (ЛДС). Особлива увага науковців у цих питаннях зосереджена на нанодисперсних матеріалах з розупорядкованою структурою, наприклад, оксидів перехідних металів, застосування яких призводить до збільшення питомої ємності,

зменшення перенапруги та покращення кінетичних і термодинамічних параметрів процесу інтеркаляції йонів літію. Причина позитивного впливу розупорядкування оксидів перехідних металів на їх електрохімічні характеристики полягає у збільшенні числа гостьових позицій та зміні їх енергетичних характеристик. Наявність структурних дефектів, особливо поверхневих, у нанодисперсних електродних матеріалах приводить до стабілізації розрядних кривих без помітних змін структури наночастинок.

Специфічні особливості електрохімічної інтеркаляції, зокрема, можливість зміни кристалічної структури матеріалу-“господаря”, яка залежить не тільки від співвідношення розмірів частинок матеріалу-“гостя” і відповідних гостьових позицій в матеріалі-“господарі”, але і від характеру взаємодії в системі “господар”-“гість”, накладають відповідні вимоги до властивостей матеріалу-“господаря”, як до катодного матеріалу ЛДС. Серед таких матеріалів особливе місце займає діоксид титану, в якому, шляхом забезпечення певних умов синтезу та модифікації, можна реалізувати різну структуру і морфологію, що дозволяє керувати параметрами процесу інтеркаляції. Його нанодисперсні форми, із-за наявності великої кількості термодинамічно вигідних “гостьових” позицій для літію, розташованих у кристалоструктурних каналах, можуть слугувати перспективним активним катодним матеріалом ЛДС.

Одним з ефективних способів впливу на стан “гостьових” позицій в нанодисперсному TiO_2 може виявитися лазерне опромінення, яке завдяки своїм специфічним властивостям дозволяє вибірково впливати на стан поверхні та дефекти структури. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє дослідження впливу лазерного опромінення на активацію існуючих та створених нових дефектів, які служать “гостьовими” позиціями. Очевидно, що лазерне опромінення нанодисперсного TiO_2 призведе до підвищення густини поверхневих дефектів у порівнянні із неопроміненим, оскільки, внаслідок появи градієнту термонапруг, відбудеться міграція дефектів до поверхні розділу фаз, тобто появляться додаткові “гостьові” позиції. Незважаючи на численні роботи із дослідження шляхів вдосконалення традиційних катодних матеріалів ЛДС, у літературі відсутні відомості про застосування катодного матеріалу для ЛДС на основі лазерно-опроміненого діоксиду титану. Тому, актуальним виявилось завдання дослідження впливу лазерного опромінення на структуру нанорозмірного TiO_2 та оптимізації режимів опромінення для підвищення ефективності використання даного матеріалу в якості катодного у ЛДС. Розвиток робіт у даному напрямку дасть можливість отримати новий катодний матеріал, а також з'ясувати вплив

лазерного опромінення катодних матеріалів на основі TiO_2 на термодинаміку і кінетику процесів інтеркаляційного струмоутворення.

Аналіза літературних джерел інформації показала на: особливості структури TiO_2 та її вплив на фізико-хімічні основи інтеркаляційного методу вкорінення йонів літію у матрицю катодного матеріалу; фізико-хімічні властивості та особливості структури інтеркальованого діоксиду титану. Представлені дані про основні електрохімічні властивості плівкових електродів на основі TiO_2 показують на переваги та недоліки порівняно із композиційними електродами.

Зроблено висновок про неповноту літературних даних щодо отримання нових функціональних матеріалів для катодів літійових джерел струму шляхом модифікації нанодисперсного діоксиду титану, вказано на те, що вони носять фрагментарний характер. Зокрема, не висвітлюють такі питання, як ефективне керування властивостями TiO_2 , шляхи покращення питомих енергетичних характеристик ЛДС, сформованих на основі TiO_2 , і не дають цілісної фізичної картини інтеркаляційних процесів у даному матеріалі.

Мета роботи полягала у дослідженні впливу лазерного опромінення на стан поверхні, структурні перетворення та енергетичний спектр нанодисперсного діоксиду титану і зумовлені ними закономірності перебігу інтеркаляційних процесів у ЛДС у залежності від умов і режимів лазерної обробки.

Для досягнення цієї мети ставилися наступні завдання:

1. Дослідити закономірності та механізми протікання структурних перетворень і особливості морфології поверхні TiO_2 внаслідок лазерного опромінення.
2. На основі даних, отриманих методами комбінаційного розсіювання світла (КРС) та X-променевої аналізи, вивчити вплив лазерної модифікації на стан і поведінку дефектів у TiO_2 , як можливих “гостьових” позицій для йонів літію.
3. Дослідити вплив режимів лазерної модифікації на процеси перенесення заряду в електрохімічних чарунках системи діоксид титану – органічний електроліт – металічний літій.
4. З'ясувати вплив лазерного опромінення на термодинаміку процесу електрохімічної інтеркаляції йонів літію у катода, виготовлені із лазерно-опроміненого нанодисперсного діоксиду титану.
5. Оптимізувати умови і режими лазерного опромінення для досягнення високих експлуатаційних параметрів ЛДС, сформованих на основі катодів із лазерно-модифікованого нанодисперсного діоксиду титану.

Об'єкт дослідження – лазерно-модифікований нанодисперсний діоксид титану та інтеркалати на його основі.

Предмет дослідження – вплив режимів лазерної модифікації нанодисперсного діоксиду титану на його структуру, електрохімічні властивості та термодинаміку і кінетику процесів інтеркаляційного струмоутворення в електрохімічних системах, сформованих на його основі.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, термодинамічний метод електрорушійної сили, трансмісійна електронна мікроскопія, X-промінева дифрактометрія, комбінаційне розсіювання світла, методи диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) аналізів, відповідне програмне забезпечення для математичної обробки результатів експерименту.

1. Реалізацію методу імпульсного лазерного опромінення вихідного діоксиду титану здійснювали при тривалості імпульсу $\tau = 15$ нс та частоті слідування імпульсів $f = 28$ Гц з різною енергією в імпульсі і тривалістю опромінення. Структурні перетворення нанодисперсних матеріалів, ініційованих лазерною модифікацією, досліджено на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням X-променів за схемою Бреґґа-Брентано у випромінюванні мідного аноду та з Ni-фільтром у геометрії відбивання. Обробка X-проміневих дифрактограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету «FullProf».

2. Морфологію частинок вихідного та опроміненого лазером TiO_2 вивчали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу (прилад «JEM-100 CX II»). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ.

3. Для отримання інформації про фізичні процеси, що протікають при нагріванні у досліджуваних зразках, використовувались методи термічної аналізи: динамічна термогравіметрія (ТГ); диференціальна термічна аналіза (ДТА) і диференціальна зміна маси (ДТГ). Запис кривих ТГ, ДТА і ДТГ проводився автоматично на установці синхронної термічної аналізи STA 449 F3 “Jupiter” фірми NETZSCH у режимі

лінійного нагріву зі швидкістю 10 К/хв., до температури 1273 К.

4. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання нанодисперсного діоксиду титану проводились за допомогою потрійного спектрометра «Т64000 Jobin-Yvon» (1800 лін./мм, роздільна здатність $\approx 1 \text{ см}^{-1}$) у геометрії зворотного розсіювання, використовуючи лінію 488 нм аргон-криптонового лазера. З метою усунення локального перегріву зразків, потужність лазерного випромінювання не перевищувала 1 мВт/см^2 .

5. Електрохімічне вкорінення йонів літію у досліджувані матеріали здійснювалося у триелектродних скляних чарунках із розділеними катодним і анодним просторами у гальваностатичних умовах. Катод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу, зв'язуючого агента та струмопровідної добавки, яку наносили на нікелеву сітку розміром $10 \times 5 \text{ мм}^2$ і пресували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літійової фольги шляхом напесування останньої на нікелеву сітку. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечує водночас хемічну та електрохімічну стійкості анод-катодної пари у процесі роботи чарунки. Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася у діапазоні $10^{-2} - 10^5$ Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора «Autolab PGSTAT 12» (Голляндія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою комп'ютерної програми «ZView-2».

6. Особливу увагу приділено питанню використання термодинамічного методу електрорушійної сили та методу спектроскопії хемічного потенціалу для дослідження термодинаміки процесів літійової інтеркаляції у досліджувані матеріали. Дослідження проводились в термостаті «ТС – 80 МУ4,2» в інтервалі температур 298 – 328 К з кроком 5 К та витримкою за певної температури впродовж 24 год.

7. У роботі досліджувався вплив лазерного опромінення нанодисперсного діоксиду титану анатазної і рутильної модифікації, а також їх суміші (табл. 1).

Таблиця 1

Фазовий склад і розмір досліджуваних частинок TiO_2

№ п/п	Зразок	Фазовий склад, % мас.		Середній розмір частинок, нм
		Анатаз	Рутил	
1	TiO_2 (концерн “Aldrich”)	100	–	80
2	TiO_2 (концерн “Aldrich”)	100	–	< 25
3	TiO_2 Pure 706 (фірма “Dupon”)	–	100	100
4	TiO_2 (марка “Degussa P25”)	75	25	85 та 25

II. Результати та обговорення

2.1. Результати впливу лазерного опромінення на структуру нанодисперсного діоксиду титану. Аналіза отриманих дифрактограм вказала на порушення координації атомів титану та кисню в анатазі концерну “Aldrich” (середній розмір частинок становив 80 нм). Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку O – Ti – O, двогранних кутів оксигених октаедрів і взаємних розміщень останніх у ґратці оксиду. Порушення координації атомів найбільш ймовірно пов'язане з виникненням у приповерхневому шарі полів термонапруг внаслідок теплової дії лазерного променя. Поглинута енергія у формі тепла призводила до зміни параметрів ґратки, оскільки відбувалися незворотні зміни в системі дефектів, що, в свою чергу, впливало на розміри та зарядовий стан “гостьових” позицій.

У табл. 2 наведено зміни параметрів ґратки TiO₂ та величини “гостьового” навантаження у залежності від тривалості лазерного опромінення при фіксованій величині енергії (0,02 Дж) в імпульсі.

Таблиця 2

Структурні параметри та величина “гостьового” навантаження лазерно-опроміненого нанокристалічного діоксиду титану (зразок №1)

№ зразка	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, нм		“Гостьове” вкорінення Li ⁺
		<i>a</i>	<i>c</i>	
1	0	0,37756	0,94921	3,5
2	1	0,37755	0,94920	1,5
3	3	0,37754	0,94919	2,75
4	5	0,37796	0,95013	4,31
5	7	0,37757	0,94925	2,15
6	9	0,37831	0,95174	1,65
7	11	0,37749	0,94898	1,7
8	15	0,37841	0,95177	1,88

Встановлено, що на залежності ширини рефлексу від тривалості опромінення при фіксованій енергії в імпульсі $E = 0,02$ Дж при $t = 5$ хв. спостерігається мінімум (рис. 1), при цьому кількість вкорінених у структуру катодного матеріалу йонів літію є максимальною ($x = 4,31$) (рис. 2). Отже, поглинання лазерного випромінювання призводить до зменшення напружень між кристалітами внаслідок формування дислокацій на межі між ними, виокремлення поверхневих зерен та формування канално-пористої морфології поверхні частинки, що полегшує підведення йонів літію до вкорінення у структуру.

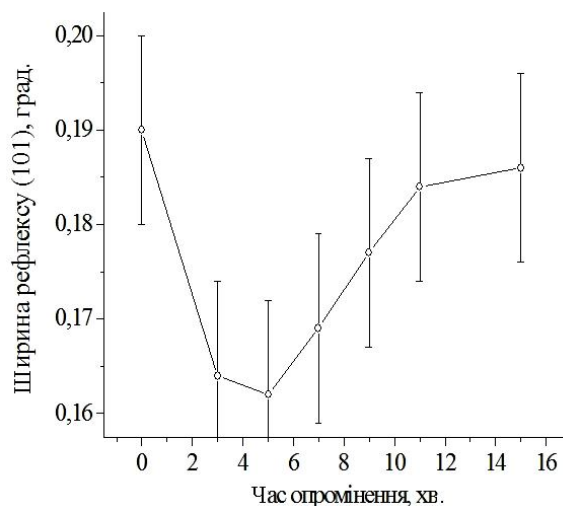


Рис. 1. Ширина рефлексу в залежності від часу опромінення лазером діоксиду титану.

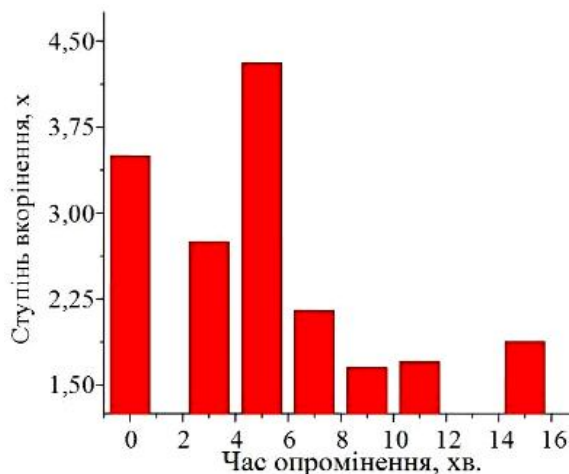


Рис. 2. Ступінь “гостьового” літійового вкорінення на структуру TiO₂ в залежності від часу опромінення лазером діоксиду титану.

Експериментально встановлено, що питомі енергетичні параметри ЛДС, виготовлених на основі опромінених нанодисперсних модифікацій TiO₂, істотно залежать від енергії в імпульсі та тривалості лазерної обробки. Тому, для наступних досліджень нанодисперсні матеріали піддавалися лазерному опроміненню при різних енергіях в імпульсі.

Величини параметрів елементарної ґратки, ділянки когерентного розсіювання (ОКР) та величини “гостьового” навантаження лазерно опроміненого TiO₂ анатазної форми концерну “Aldrich” (розмір частинок < 25 нм) для різних величин енергій в імпульсі при тривалості опромінення 3 – 7 хв. наведені в табл. 3. X-промінева аналіза [похибка $\pm(1-5) \cdot 10^{-5}$ нм] вихідного і лазерно-модифікованого TiO₂ вказує на те, що розміри сталих тетрагональної ґратки, як правило, зменшуються при збільшенні енергії в імпульсі (рис. 3), причому для анатазу, опроміненого протягом 3 хв. залежність параметру *a* від величини енергії в імпульсі має ступінчастий

Таблиця 3

Зміна параметрів ґратки і величини “гостьового” навантаження для катодів на основі TiO_2 (анатаз) внаслідок лазерного опромінення

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв.	Параметри ґратки, нм		“Гостьове” навантаження Li^+	ОКР, нм
		<i>a</i>	<i>c</i>		
0	0	0,37884	0,95086	1,87	9,5
0,02	3	0,37870	0,95056	2,08	9,4
0,03	3	0,37877	0,95044	2,05	9,6
0,04	3	0,37876	0,95041	1,65	9,4
0,02	5	0,37878	0,95039	2,65	9,3
0,03	5	0,37872	0,95054	2,32	9,4
0,04	5	0,37866	0,95016	1,47	9,4
0,02	7	0,37873	0,95047	1,57	9,3
0,03	7	0,37878	0,95055	3,28	9,4
0,04	7	0,37871	0,95042	2,71	9,4

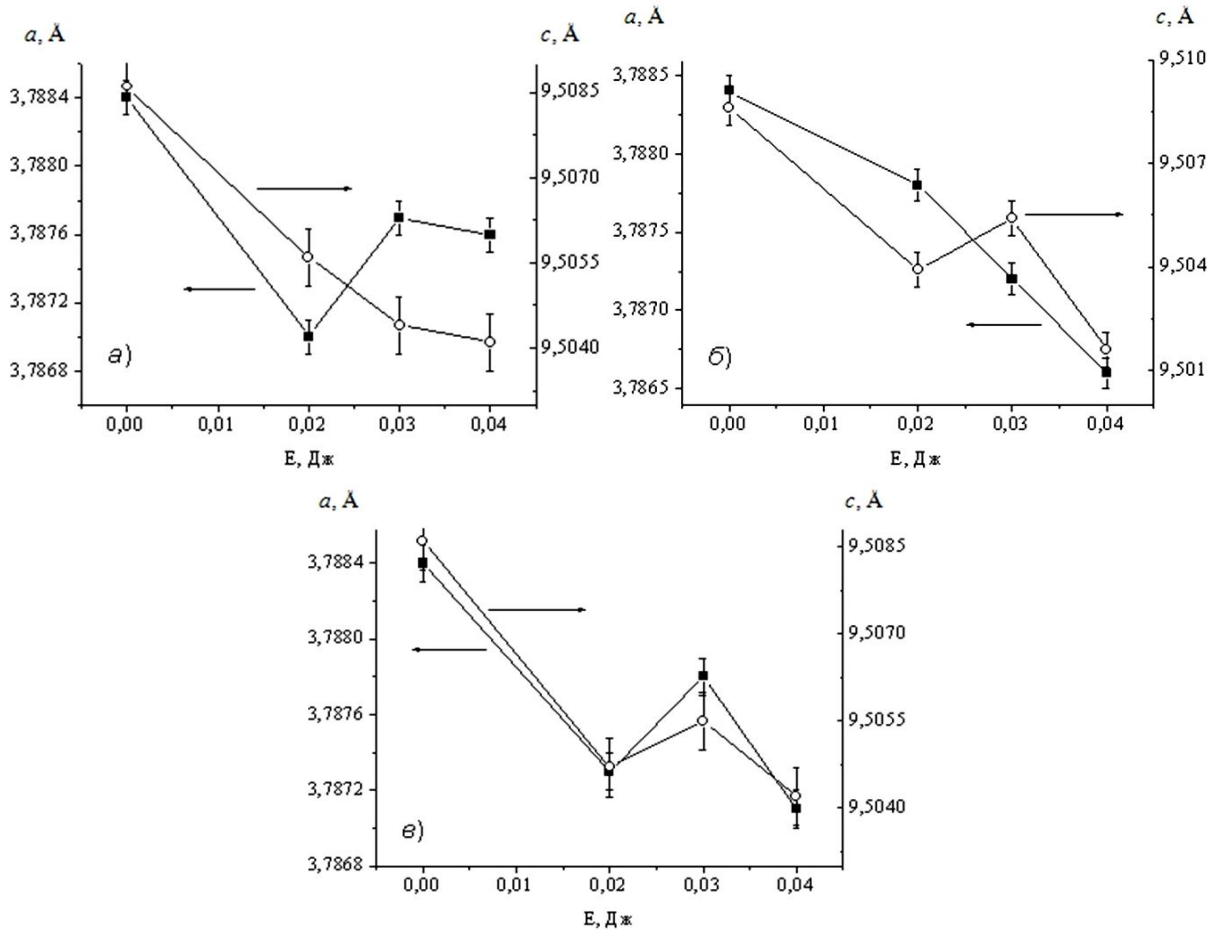


Рис. 3. Параметри елементарної ґратки анатазу концерну “Aldrich” після лазерного опромінення для різних величин енергій в імпульсі та тривалості опромінення: а) 3 хв.; б) 5 хв.; в) 7 хв.

характер при загальному зменшенні a (рис. 3, а). Аналогічні зміни властиві і для параметра c при тривалості опромінення 5 хв. (рис. 3, б). Такі флуктуації довжин зв'язку $\text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$ відбуваються через наявність значних залишкових напруг після опромінення, причому одночасне зменшення обох параметрів може свідчити про пружний характер трансформації ґратки. При цьому слід відмітити,

що середній розмір ОКР для різних режимів лазерного опромінення практично не змінювався. Зазначимо, що зростанню відносного розширення інтеркальованих локальних об'ємів у наночастинках анатазу та рутилу при вкоріненні літію сприяють саме менші значення параметрів ґраток нанокристалічного діоксиду титану.

Методами ТГ, ДТА і ДТГ для вихідного і

лазерно-опроміненого TiO_2 анатазної форми (розмір частинок < 25 нм) показано, що максимальне зменшення маси (рис. 4) відбувається у ділянці низьких температур ($T < 473$ К) (крива ДТГ) за рахунок видалення адсорбованої води. Ендотермічний ефект у вузькому інтервалі температур 570-600 К не супроводжується суттєвою зміною маси і очевидно пов'язаний з втратою структурованої води. Із порівняння кривих втрати маси бачимо, що значна частка маси зразків втрачається за температур < 640 К. Починаючи з 650 К, спостерігається екзотермічний ефект (рис. 4, крива ДТА), що ймовірно спричинено кристалізацією аморфної фази TiO_2 в анатаз. Слід відмітити, що у лазерно-опроміненому матеріалі такий перехід відбувається швидше, ніж у неопроміненому (рис. 4, крива ДТА), тобто лазерне опромінення ініціює кристалізацію TiO_2 в анатазну форму. З метою контролю кристалічної

структури проведено X-проміневу дифракційну аналізу даних матеріалів за кімнатної температури та підданих термічній дії за температур 920 К і 1120 К у тих же умовах, що й на установці синхронної термічної аналізу (рис. 5). Як показали результати X-проміневої аналізу, даний екзотермічний ефект не супроводжується фазовим переходом анатаз \rightarrow рутил. Незначна втрата маси за температури, вищої за 1070 К (рис. 4, б), відбувається за рахунок утворення вакансій в окисненій підґратці рутилу, про наявність фази якого свідчать дифрактограми (рис. 5). Поглинання енергії у формі тепла нанодисперсним TiO_2 вище температури 973 К викликає спіканням анатазної та рутильної складової діоксиду титану, про що свідчать результати X-проміневої аналізу. Загальна втрата маси під час нагрівання до 1273 К складала 5 % мас. для вихідного і біля 5,5 % мас. для лазерно-опроміненого матеріалу.

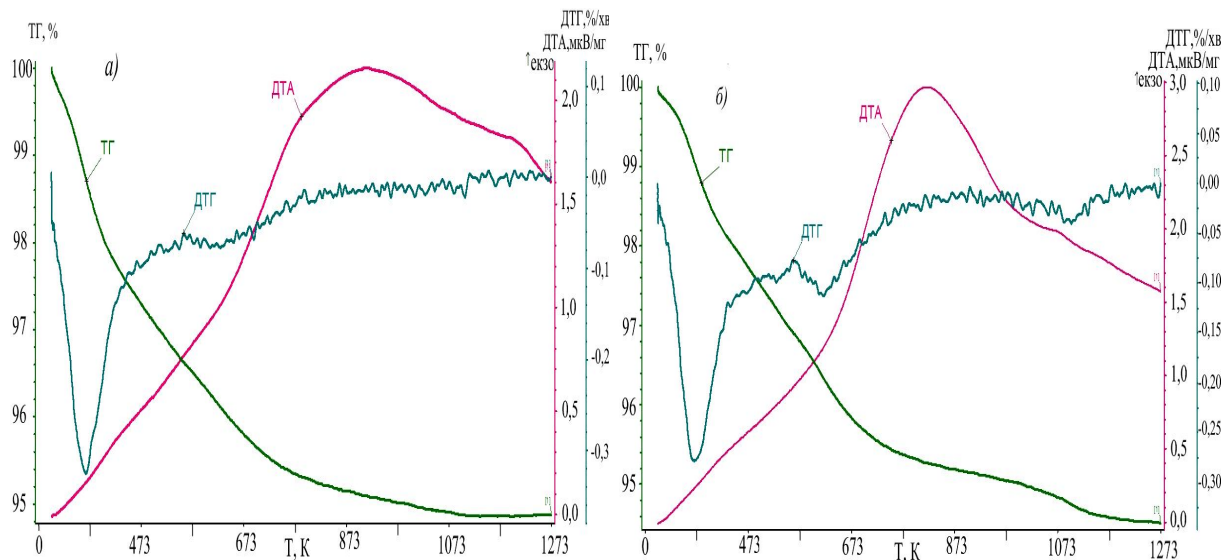


Рис. 4. Криві термічної аналізу вихідного (а) і лазерно-опроміненого ($E = 0,03$ Дж) (б) катодних матеріалів (анатаз).

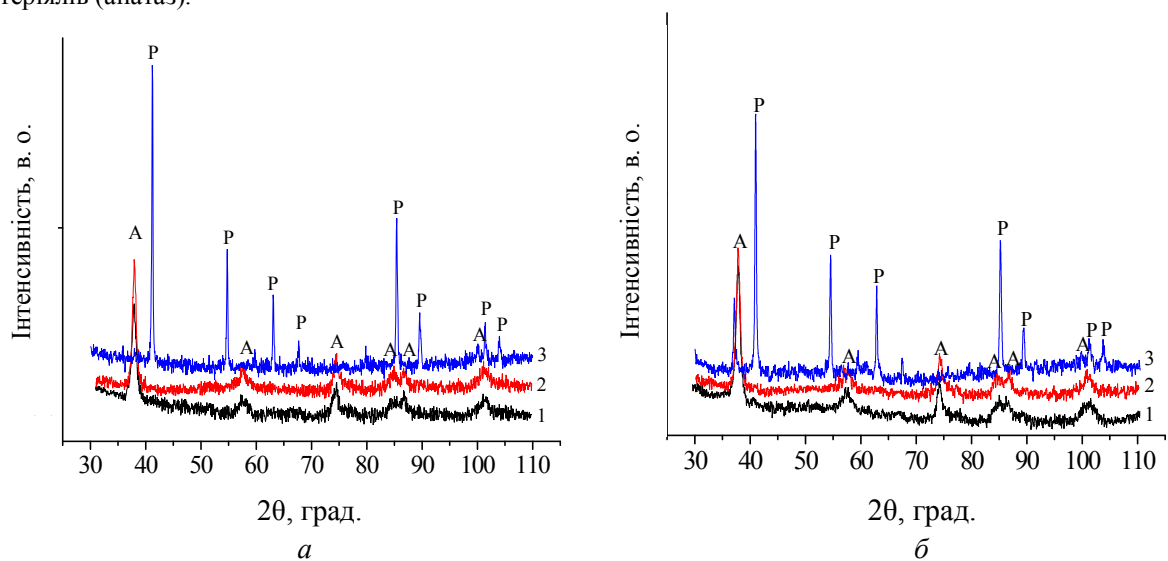


Рис. 5. Порівняльні дифрактограми вихідного (а) та опроміненого лазером (б) з величиною енергії в імпульсі 0,03 Дж TiO_2 (анатаз): 1 – за кімнатної температури; 2 – температура 920 К; 3 – температура 1120 К.

Методом комбінаційного розсіювання світла (КРС) визначено, що в експериментальному спектрі КРС спостерігаються $3E_g$ неполярні моди з частотним положенням 143, 197 і 639 см^{-1} (позначені на рис. 6 як $E_g(1)$, $E_g(2)$ і $E_g(3)$, відповідно), $2B_{1g}$ неполярні моди при ~ 399 і $\sim 519\text{ см}^{-1}$ і A_{1g} мода при $\sim 513\text{ см}^{-1}$. Фононні B_{1g} моди поблизу ~ 513 і $\sim 519\text{ см}^{-1}$ спектрально добре розділяються лише за низької температури. У нашому випадку для неопромінених зразків анатазної модифікації TiO_2 частотне положення фононної смуги $E_g(1)$ моди дорівнює 145 см^{-1} , а із збільшенням енергії опромінення зменшується

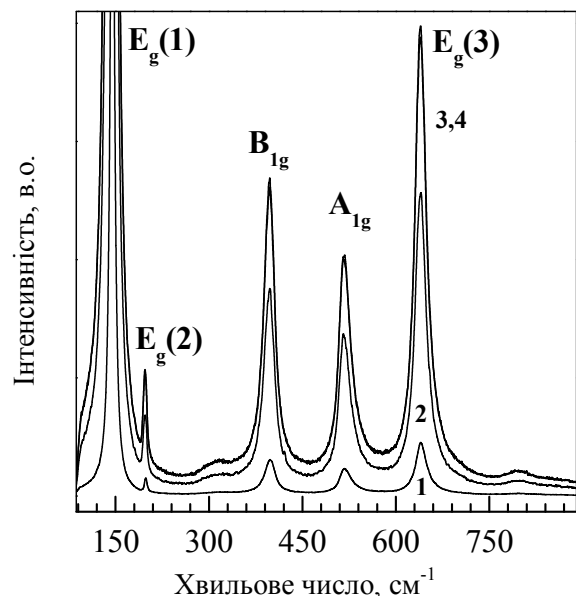


Рис. 6. Спектри КРС TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням з енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). $T=300\text{ К}$. $\lambda_{36}=488,0\text{ нм}$.

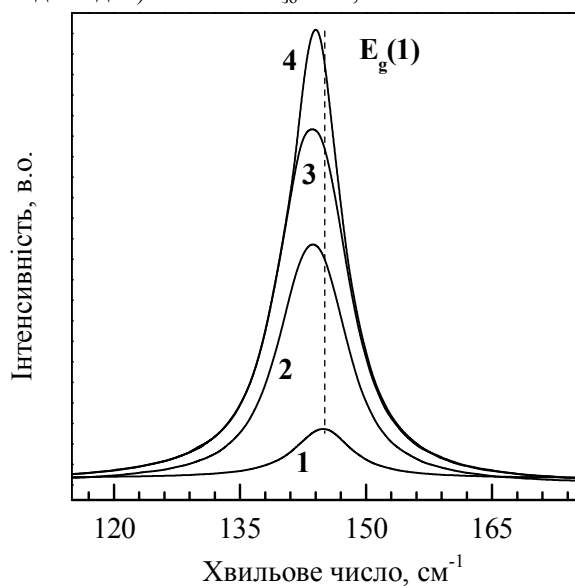


Рис. 7. Спектри КРС $E_g(1)$ моди TiO_2 вихідного (крива 1) і опроміненого лазерним випромінюванням із енергією 0,02, 0,03, 0,04 Дж (криві 2, 3, 4, відповідно). $T=300\text{ К}$. $\lambda_{36}=488,0\text{ нм}$.

частота $E_g(1)$ фононної моди від $145,0$ до $\sim 143\text{ см}^{-1}$. Такий ефект може бути обумовлений збільшенням поверхневих напружень, нестехіометрією хемічного складу та зміною параметра ґратки. З рис. 6 видно, що при збільшенні величини енергії лазерного опромінення TiO_2 до $0,04\text{ Дж}$ має місце зростання інтегральної інтенсивності всіх фононних смуг. Інтенсивність смуги $E_g(1)$ моди зростає майже на порядок (рис. 7), а B_{1g} і $E_g(2)$ мод – в $\sim 1,7$ раз. Такий ефект домінуючого значного зростання інтенсивності $E_g(1)$ моди може бути обумовлений покращенням структурного упорядкування TiO_2 у ділянках структури, що з'єднує октаедри TiO_6 . Однією із основних причин значного уширення B_{1g} і $E_g(3)$ фононних мод у спектрі КРС є наявність дефектів у малих кристалітах, що вказує на їх високу чутливість до дефектів у порівнянні з інтенсивною 143 см^{-1} $E_g(1)$ модою.

2.2. Вивчення зв'язку між питомими електричними та енергетичними характеристиками модифікованого матеріалу (як катоду ЛДС) та режимами опромінення. Проведено дослідження електрохімічних процесів, що відбуваються в гальванічних елементах, з використанням методів імпедансної спектроскопії та електрорушійної сили.

Виявлено, що величина енергії в імпульсі під час опромінення зразка №1 (табл. 1) значною мірою впливає на вигляд розрядних кривих досліджуваних джерел струму. Як видно з рис. 8, всі розрядні криві для зразків, опромінених лазером, характеризуються широкою ділянкою із досить стабільним значенням напруги. Плато на розрядній кривій ймовірно обумовлене фазовим переходом першого роду. Встановлено, що для діоксиду титану опроміненого лазерними імпульсами з енергією 0,02 Дж на протязі 4,5 хв. значення питомої ємності досягає $1782,00\text{ А·год/кг}$ (табл. 4), що значно переважає значення питомої ємності для вихідного матеріалу. Такий результат найбільш ймовірно викликаний значними змінами усіх членів термодинамічного рівняння Нагельберга для хемічного потенціалу вкоріненого літію внаслідок імпульсного лазерного опромінення. У цьому випадку зростає також роль міжзеренних меж, як можливих шляхів покращення дифузійного проникнення літію у структуру в процесі інтеркаляції іонів літію.

Для з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів під час вкорінення іонів літію у модифіковані матеріали використано метод імпедансної спектроскопії. Для отриманих спектрів імпедансу було підібрано еквівалентну схему (рис. 9), яка добре описує поведінку досліджуваних електрохімічних систем у всьому досліджуваному діапазоні частот. Серія послідовно включених ланок $R_1 \parallel C_1, R_2 \parallel C_2, R_3 \parallel C_3$ і $R_4 \parallel C_4$ відображає перенесення заряду відповідно через межу розчин | пасивний шар | через пасивний

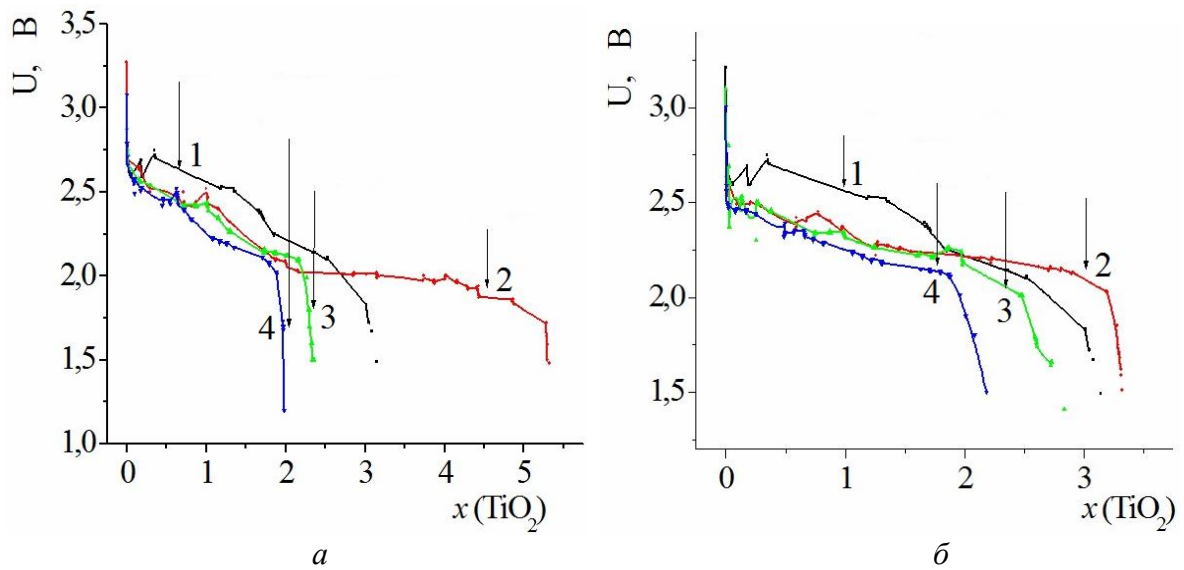


Рис. 8. Розрядні криві електрохемічних шарунок з катодами на основі діоксиду титану, опроміненого лазером [з енергією: $E = 0,02$ Дж (а); $E = 0,03$ Дж (б)] на протязі (хв.): 1 – 0; 2 – 4,5; 3 – 5,0; 4 – 5,5.

Таблиця 4

Розрядні характеристики електрохемічних шарунок

Енергія в імпульсі E , Дж	Час опромінення, хв.	Питома ємність, А·год./кг	Питома енергія, Вт·год./кг
0	0	1053,49	2504,14
0,02	4,5	1782,00	3809,07
0,02	5	790,00	1753,54
0,02	5,5	662,50	1507,63
0,03	4,5	662,50	1507,63
0,03	5	950,00	2150,48
0,03	5,5	731,82	1665,67
0,04	4,5	1252,08	2548,50
0,04	5	1097,83	2273,70
0,04	5,5	1477,97	3251,53

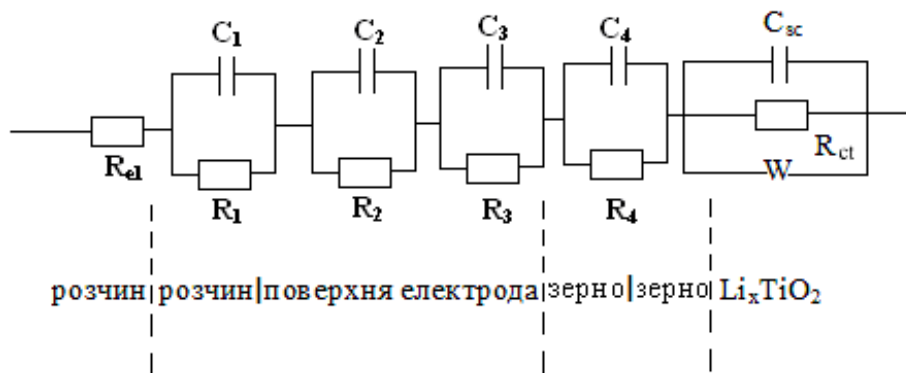


Рис. 9. Еквівалентна схема, яка моделює спектри імпедансу TiO_2 - і Li_xTiO_2 -електродів.

шар | через межу пасивний шар | інтеркалят | через межу зерен. Оскільки на спектрі не спостерігалось чіткого розділення внеску кожної із ланок у загальний імпеданс, присвоєння кожній із ланок певного електрохемічного процесу являється у значній мірі умовним. Ланка $C(sc) \parallel R(ct) \parallel W$ пов'язана із переносом заряду через шар діоксиду титану. Опір $R(ct)$ відображає, ймовірно, перенесення власних носіїв у об'ємі

електрода, тобто зумовлений електронною провідністю матриці. Дифузний імпеданс W обумовлений концентраційною поляризацією під час вкорінення літію в TiO_2 . Нарешті, елемент $C(sc)$ представляє собою електричну ємність матриці, яка включає у себе ємність об'ємного просторового заряду (ОПЗ) в TiO_2 і геометричну ємність цього шару. Слід зазначити, що похибка за кожним параметром не перевищувала 10 %.

Електрохімічні характеристики лазерно-опроміненого TiO_2 (зразок №2) для різних енергій в імпульсі (інтервал тривалості опромінення 3-7 хв.) наведені в табл. 5. У процесі розряду ЛДС суттєво змінюються стан і склад нанодисперсного TiO_2 -катода, причому кінетика катодних процесів для різних режимів опромінення різна, що істотно впливає на характер розрядних кривих. Розрядні криві чарунок (рис. 10) практично впродовж всього розряду монотонно спадають без суттєвих флуктуацій напруги. Розряд густиною струму 20 мкА/см^2 вказує на те, що у випадку лазерно-опроміненого TiO_2 ємність зростає порівняно з вихідним (табл. 5), при цьому спостерігається невелике підвищення розрядної напруги.

Вплив режимів лазерної модифікації на початкові значення електронної провідності матриці $R(\text{ct})$ та характер її поведінки під час зміни концентрації вкоріненого літію зображений на рис. 11, а. Істотна відмінність поведінки опору $R(\text{ct})$ при зміні x для вихідного і модифікованих матеріалів зумовлена, в значній мірі, різною вихідною структурою цих матеріалів, зокрема, величиною параметрів ґратки, тобто, густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі. Зростання ступеня інтеркаляції призводить до зменшення величини ємності $C(\text{sc})$ ділянки,

обмеженої просторовим зарядом, причому залежність $C(\text{sc}) = f(x)$ носить лінійний характер (рис. 11, б). Порівняно низькі значення опорів $R(\text{ct})$, а також високі значення ємності $C(\text{sc})$ сприяють підвищенню потужності при розряді літійового елемента.

Із експериментально вимірених значень рівноважних електродних потенціалів побудовано залежності зміни вільної частини ентальпії (енергії Гіббса) реакції інтеркалювання катіонами літію та диференціальної ємності від концентрації "гостьового" компоненту (рис. 12). Плато на $\Delta G(x)$ для лазерно-опроміненого нанодисперсного TiO_2 в інтервалі $1,05 < x < 1,58$ ($0,9 < x < 1,8$ для вихідного TiO_2) і пов'язані з ними нескінченні розриви на залежностях $F \partial x / \partial (\Delta G)$ вказують на фазові переходи I роду. Природу фазових переходів в околі $x = 0,4$ та $x = 0,7$ (рис. 12, б) можна пояснити переходами II роду типу "лад-безлад" у "гостьовій" підсистемі, які зумовлені перезаселенням "гостьового" літію з тетраедричних позицій в октаедричні.

Крім анатазної модифікації TiO_2 , для порівняння, використовували нанодисперсні матеріали рутильної модифікації та суміші анатазу і рутилу (табл. 6). Зразки відрізнялися середнім розміром частинок (табл. 1).

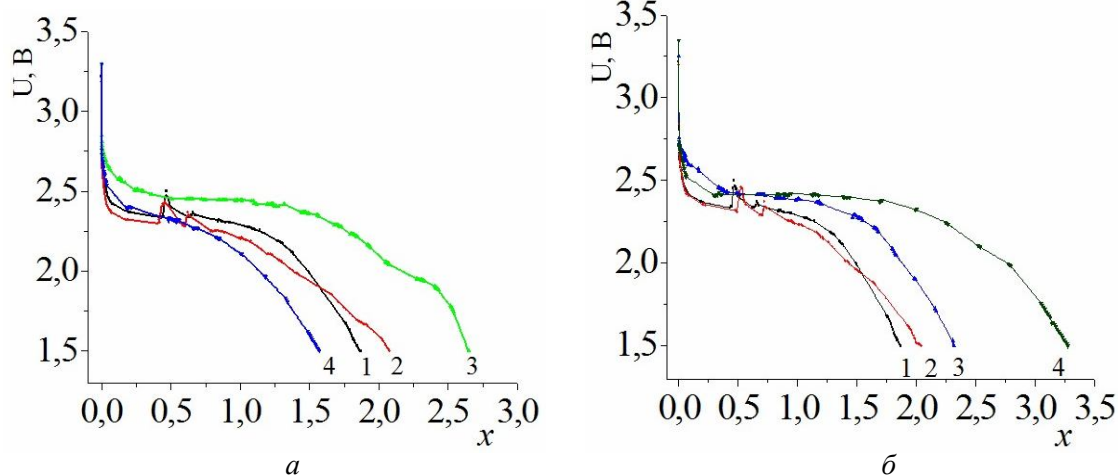


Рис. 10. Залежність напруги (U) електрохімічних чарунок, сформованих на основі лазерно-опроміненого TiO_2 енергією $E = 0,02 \text{ Дж}$ (а), $E = 0,03 \text{ Дж}$ (б) від концентрації (x) інтеркальованого літію за час опромінення (хв.): 1 – 0; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7.

Таблиця 5

Зміна питомих енергетичних характеристик TiO_2 у результаті лазерного опромінення

Енергія в імпульсі E , Дж	Час опромінення, хв.	Питома ємність, $\text{А} \cdot \text{год./кг}$	Питома енергія, $\text{Вт} \cdot \text{год./кг}$
0	0	626,52	1403,39
0,02	3	696,43	1525,18
0,02	5	887,50	2076,75
0,02	7	526,14	1157,50
0,03	3	685,83	1501,98
0,03	5	776,14	1862,73
0,03	7	1098,08	2415,77
0,04	3	551,14	1267,61
0,04	5	492,05	1131,71
0,04	7	907,70	1996,92

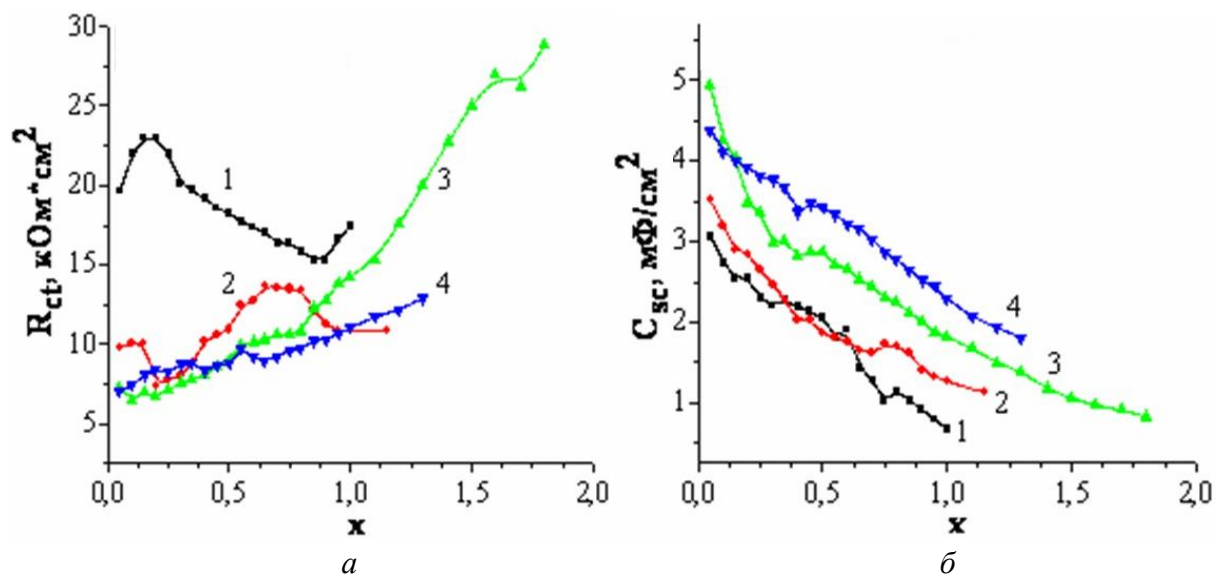


Рис. 11. Залежність опору R_{ct} (а) та ємності C_{sc} (б) ділянки, обмеженої об'ємним просторовим зарядом модифікованого лазером TiO_2 ($E = 0,03$ Дж) від величини "гостьового" навантаження (x): 1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв.; 3 – опромінений 5 хв.; 4 – опромінений 7 хв.

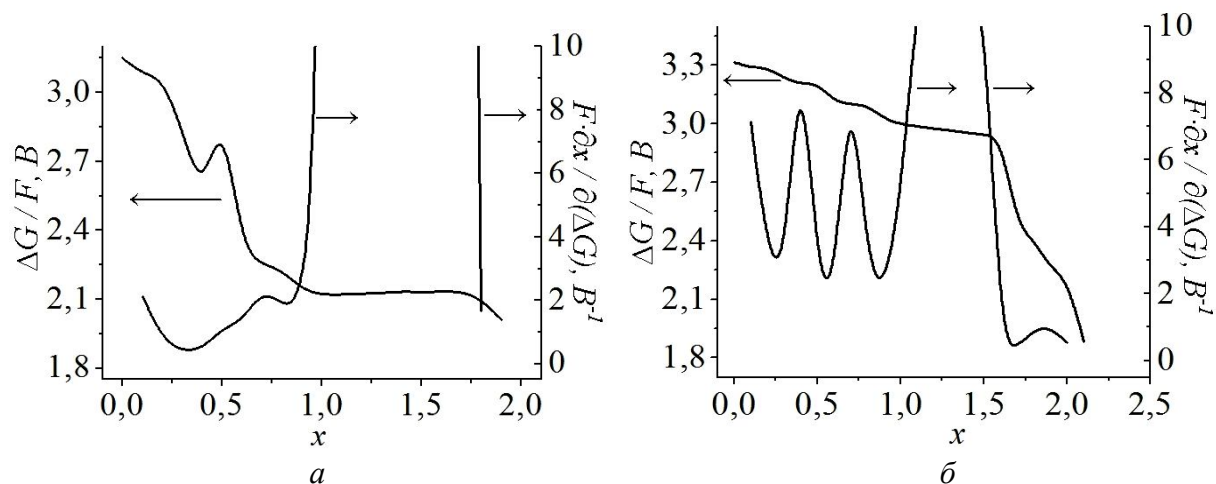


Рис. 12. Залежність зміни вільної частини ентальпії (енергії Гіббса) та диференціальної ємності електрохімічних чарунок від концентрації вкоріненого літію, виготовлених на основі вихідного (а) і лазерно-опроміненого ($E = 0,03$ Дж) (б) катодних матеріалів (анатаз).

Таблиця 6
Розрядні характеристики електрохімічних чарунок, виготовлених на основі рутилу марки "Duron R706" та TiO_2 (анатаз + рутил) марки "Degussa P25"

Енергія в імпульсі, Дж	Час опромінення, хв.	Рутил	Анатаз+Рутил
		Питома енергія, Вт·год./кг	Питома енергія, Вт·год./кг
0	0	523	1338
0,02	3	533	1072
0,02	5	464	719
0,02	7	632	656
0,03	3	676	1743
0,03	5	492	1099
0,03	7	608	704
0,04	3	580	941
0,04	5	735	1068
0,04	7	601	1018

Висновки

1. Встановлені закономірності зміни величини сталих ґратки нанодисперсного TiO_2 внаслідок лазерного опромінення. Методом Х-променевої аналізи показано, що збільшення енергії в імпульсі, як правило, призводить до їх зменшення.

2. Виявлено, що лазерне опромінення катодного матеріалу на основі TiO_2 призводить до зростання концентрації приповерхневих дефектів внаслідок появи градієнту термонапруг, про що свідчить значне уширення фононних мод B_{1g} і $E_g(3)$.

3. З'ясовані причини стабільності розрядної кривої та зростання розрядної ємності ЛДС на 45-47% при використанні в якості катоду лазерно-опроміненого TiO_2 . Вони пов'язані із формуванням додаткових "гостьових" позицій, оскільки внаслідок появи градієнту термонапруг точкові дефекти набувають енергії, достатньої для їх міграції на поверхню.

4. Трансформація діаграм Найквіста для досліджуваних систем під час зростання величини "гостьового" навантаження (зменшення дугової ділянки та розширення інтервалу частот, при яких спостерігається прямолінійна ділянка) обумовлена переходом від кінетичного до дифузійного контролю.

5. Встановлені оптимальні режими лазерного опромінення нанодисперсного TiO_2 (енергія в імпульсі $E = 0,02$ Дж, тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, тривалість опромінення 4,5 хв.), при яких питомі енергетичні характеристики ЛДС, сформованих на його основі, зростають на 40-45%.

6. Показано, що оптимальні експлуатаційні параметри має катодна речовина з нанодисперсного TiO_2 (середній розмір частинок < 25 нм) опроміненого протягом 5,5 хв. при енергії 0,04 Дж. Максимальне значення питомої ємності та питомої енергії, які досягаються при використанні такого катоду ЛДС становить 1171,60 А·год./кг та 2659,51 Вт·год./кг відповідно. З'ясовано кінетичні особливості перебігу електрохімічних процесів у даній системі, запропонована еквівалентна електрична схема,

яка дозволяє задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот та наведена фізична інтерпретація для кожного елемента схеми. Отримані залежності параметрів еквівалентної схеми від величини "гостьового" навантаження Li_xTiO_2 – електроду.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше запропонована і доведена ефективність лазерної модифікації нанодисперсного діоксиду титану для суттєвого покращення параметрів інтеркаляційного струмоутворення як катодів ЛДС.

2. Вперше виявлено, що лазерне опромінення (тривалість імпульсу $\tau = 15$ нс, частота слідування імпульсів $f = 28$ Гц, довжина хвилі $\lambda = 1,06$ мкм) нанодисперсного діоксиду титану призводить до зміни параметрів ґратки, зростання ступеня кристалізації аморфної фази в анатазі.

3. Вперше виявлено, що лазерне опромінення катодного матеріалу на основі TiO_2 призводить до зростання концентрації приповерхневих дефектів.

4. Вперше виявлено, що лазерне опромінення викликає зменшення опору стадії перенесення заряду.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропонований метод лазерної модифікації дозволяє отримувати катодні матеріали для літєвих джерел струму із високими енергетичними експлуатаційними характеристиками. Значення ємності та енергії кращих зразків становлять відповідно 1782 А·год./кг і 3809 Вт·год./кг.

2. Розроблений метод може бути використаний у промисловому виробництві катодних матеріалів для хемічних джерел струму, які володіють сталою розрядною напругою та тривалим часом розряду. За своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками вони суттєво перевищують відомі світові аналоги.

Література

1. **Структурні зміни нанодисперсного TiO_2** внаслідок лазерного опромінення / Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегін, І.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 773–776.
2. **Кінетичні характеристики процесу** електрохімічної інтеркаляції Li^+ в лазерно опроміненій TiO_2 / М.Я. Сегін, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Л.С. Яблонь, Л.М. Гуменюк // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2010. – Т. 47, № 5, – С. 4–8.
3. **Термодинамічні закономірності процесу** електрохімічного впровадження літію у вихідний та лазерно опроміненій нанодисперсний TiO_2 / М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, О.В. Морушко, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 1044–1048.

4. **Зміна структури нанодисперсного TiO_2** в полі дії лазерного випромінювання / М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко, Л.С. Яблонь, І.П. Яремій // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 222–227.
5. **Влияние лазерного облучения** на электрохимическую активность TiO_2 / Б.К. Остафійчук, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, М.Я. Сегин, Л.С. Яблонь // Электрохимическая энергетика. – 2010. – Т. 10, № 3. – С. 116–121.
6. **Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide** / V.V. Strelchuk, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, R.V. Ilnytskyu, V.O. Kotsyubynskyu, M.Ya. Segin, L.S. Yablon // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 309–313.
7. **Пат. 58507** (Україна), 2249/ЗУ/10. Спосіб лазерної модифікації властивостей електродного матеріалу для літєвого електрохімічного джерела струму / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Сегін М.Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 11.04.2011. Бюл. № 7.
8. **Пат. 58508** (Україна), 2263/ЗУ/10. Спосіб оптимізації властивостей електродного матеріалу / Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Ільницький Р.В., Сегін М.Я.; Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника. Опубл. 11.04.2011. Бюл. № 7.
9. **Ostafiychuk B.K.** Synthesis, properties and possibilities of the TiO_2 use in lithium electric energy sources / B.K. Ostafiychuk, I.F. Myronyuk, I.M. Budzulyak, R.V. Ilnytskyi, V.I. Mandzyuk, V.L. Chelyadyn, M.Ya. Sehin // New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation: 5th International Conference NEET'2007. – Zakopane, Poland, 2007. – P. 57.
10. **Остафійчук Б.К.** Властивості електрохімічних систем, сформованих на основі лазерно опроміненого пірогенного TiO_2 / Б.К. Остафійчук, Р.В. Ільницький, І.П. Будзуляк, М.Я. Сегін, Ю.В. Гавенчук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XII міжнародна конференція МКФТТПН-XII. – Івано-Франківськ, 2009. – Т. 1. – С. 334 – 335.
11. **Остафійчук Б.К.** Влияние лазерного облучения на электрохимические свойства ячеек, сформированных на основе TiO_2 / Б.К. Остафійчук, М.Я. Сегин, Р.В. Ильницький, И.И. Будзуляк, Я.Т. Соловко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы XI Международной конференции. – Новочеркасск, Россия, 2010 г. – С. 3 – 6.
12. **Остафійчук Б.К.** Структура та електрохімічна активність TiO_2 фірми “Aldrich” / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, І.М. Будзуляк, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Д.І. Попович, М.Я. Сегін // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТПН-XI. – Івано-Франківськ, 2007. – Т. 2. – С. 28 – 29.
13. **Остафійчук Б.К.** Влияние лазерного облучения на свойства катодного материала на основе TiO_2 / Б.К. Остафійчук, И.Ф. Миронюк, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, В.О. Коцюбинський, М.Я. Сегин // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы X Международной конференции. – Саратов, Россия, 2008 г. – С. 144 – 146.
14. **Остафійчук Б.К.** Структура и электрохимическая активность лазерно-облученного диоксида титана / Б.К. Остафійчук, И.М. Будзуляк, М.Я. Сегин, Р.В. Ильницький, Д.И. Попович // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: II Международная научно-технической конференция. – Плес, Россия, 2010 г. – С. 207.

Сегін М.Я. – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант освітньо-наукової лабораторії Фізико-технічного факультету.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Р.Ю. Петрусь

Створення та фотоелектричні властивості структур на основі багатокomпонентних халькогенідів

Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

Методами спрямованої кристалізації та хемічних транспортних реакцій удосконалено технології вирощування монокристалів InSe , In_2Se_3 та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$), визначено елементний склад, досліджено структуру та фізичні властивості отриманих монокристалів. Запропоновано нову технологію формування енергетичного бар'єру методом термообробки вирощених кристалів, і вперше створено випрямляючі фоточутливі гетероструктури $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$, $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$). Проаналізовано стаціонарні вольт-амперні характеристики і спектри відносної квантової ефективності вперше одержаних гетероструктур у природньому (а для $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ і в лінійно-поляризованому) випромінюванні. Показано, що в створених гетероструктурах спостерігається фоточутливість у широкій спектральній смузі, а за скісного падіння лінійно-поляризованого випромінювання виникає фотоплекроїзм. Уперше створено бар'єри Шотткі $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ та $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, які фоточутливі у широкому інтервалі енергій падаючих фотонів (1–3,8 еВ, 300 К). Аналіза спектрів фоточутливості створених структур дозволила визначити характер міжзонних оптичних переходів, висоту енергетичних бар'єрів і енергії міжзонних оптичних переходів кристалів In_2Se_3 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$). Запропоновано і вперше отримано методом електричного розряду точкові структури на основі монокристалів InSe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$). Досліджено стаціонарні вольт-амперні характеристики та фоточутливість структур $\text{TK}/n\text{-InSe}$, $\text{TK}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$). Виявлено широкосмуговий характер і екситонна особливість у спектрах фоточутливості структур $\text{TK}/n\text{-InSe}$. Зроблено висновок про можливість застосування нових структур як широкосмугових фотоперетворювачів оптичного випромінювання та у створенні приладів магнітної фотоелектроніки на основі твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Ключові слова: селеніди індію, напівпровідникові тверді розчини, спрямована кристалізація, хемічні транспортні реакції, фотоперетворюючі структури, бар'єри Шотткі, гетероструктури.

R. Yu. Petrus'

Fabrication and Photoelectric Properties of Structures on the basis of Multicomponent Chalcogenides

Lviv Polytechnic National University,
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine

The technology of crystal growth by directed crystallization and chemical transport reactions of InSe , In_2Se_3 single crystals and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) solid solutions crystals was improved. The crystal composition, structure and physical properties were investigated. The new technology of energy barrier fabrication by thermal air treatment of growth crystals was proposed. By the first time the $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$, $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) heterostructures with rectifying and photosensitive properties was fabricated. The current-voltage characteristics and spectra of photoconversion relative quantum efficiency for unpolarized and for $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ in linearly-polarized light of fabricated heterostructures was investigated. The wide-band photosensitivity and the photopleochroism spectral dependence for the oblique of incidence of linearly-polarized light in created heterojunctions is observed. By the first time fabricated $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$ and $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Schottky barriers photosensitive to incident photons in a wide energy region (1–3,8 eV, 300 K). The nature of the interband photoactive absorption is investigated. The values of the energy barrier height, the energy of interband optical transitions for In_2Se_3 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals was determined. The point structures on the InSe single crystals and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) solid solution crystals were fabricated by electric discharge method. The current-voltage characteristics and photosensitivity of created by the first time structures (Spot weld)/ $n\text{-InSe}$, (Spot weld)/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) was investigated. The energy band and energy position of exciton peculiarity of photosensitivity spectrum of obtained structures was discussed. The fabricated structures can be applied in wide-range photoconverters of optical radiation and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ solid solutions crystals in devices of magnetic photoelectronic.

Key words: indium selenides, semiconductor solid solutions, directed crystallization, chemical transport reactions, photoconverter, Schottky barrier, heterojunction.

Стаття постуила до редакції 21.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. Вирощування досконалих однорідних монокристалів із заданими і відтвореними властивостями – актуальна проблема напівпровідникового матеріалознавства. Значний практичний інтерес становлять такі напівпровідникові матеріали $A^{III}B^{VI}$ як $InSe$, In_2Se_3 та напівмагнітний напівпровідник $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

2. Широкопasmові фоточутливі поверхнево-бар'єрні структури на основі названих матеріалів – перспективні фотоперетворювачі внаслідок чутливості до оптичного випромінювання у широкому інтервалі (від інфрачервоного до ультрафіолетового) енергій світлових квантів, характеризуються достатньо високим коефіцієнтом корисної дії, прості і дешеві у виготовленні. Довгохвильовий край фоточутливості перетворювачів світла визначається, в основному, енергією міжзонних переходів фотоперетворюючого поглинаючого напівпровідника, а короткохвильовий – обмежується шириною забороненої зони матеріалу “вікна” за умови досконалого формування межі розділу фаз.

3. За літературними даними проведена аналіза діаграми стану системи $In-Se$ та фазової діаграми $CdTe-MnTe$, яка дозволила виявити: особливості вирощування монокристалів селенідів $InSe$, In_2Se_3 та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, їх кристалічної і зонної структури; особливості утворення власного оксиду $InSe$ та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, структури їх поверхонь, характерних розмірів, властивостей та технології одержання; гетероструктури (ГС) власний оксид/ $InSe$ та бар'єрів Шоттки $Me/InSe$.

$CdTe$ і $MnTe$ утворюють обмежений ряд твердих розчинів ($x \leq 0,77$). Стала кристалічної ґратки твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ змінюється лінійно зі зміною складу твердого розчину і може бути розрахована за законом Вегарда:

$$a_{0,CdMnTe} = (1-x) \cdot a_{0,CdTe} + x \cdot a_{0,MnTe} \quad (1)$$

лінійною інтерполяцією між значеннями сталих ґраток відповідних бінарних напівпровідників. Зміна ширини забороненої зони зі зміною вмісту мангану у першому наближенні також описується лінійною залежністю. Залежність ширини забороненої зони $Cd_{1-x}Mn_xTe$ від вмісту мангану визначається співвідношенням:

$$E_g(x) = (1,526 + 1,316 \cdot x) \text{ eV} \quad (300 \text{ K}) \quad (2)$$

4. Прямозонний напівпровідник $InSe$ гексагональної модифікації ($E_g = 1,25 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$) належить до групи сполук типу алмаза і тому може задовольнити вимоги щодо його застосування у високоефективних радіаційностійких фотоперетворювачах, які забезпечують високу квантову ефективність фотоперетворення природного і лінійно поляризованого випромінювань. Специфіка кристалічної будови $InSe$ – шаруватість за площиною (001). Це дозволяє методом розщеплення з монокристалічного

зливка одержувати достатньо тонкі і досить гнучкі платівки з дзеркально рівними і досконалими поверхнями. Площа такого сколу може сягати декількох квадратних сантиметрів.

Напівмагнітний напівпровідник телуриду кадмію-мангану ($Cd_{1-x}Mn_xTe$) привертає увагу дослідників тим, що дає змогу шляхом зміни відносного вмісту у ньому мангану змінювати його ширину забороненої зони. Крім того, атоми Mn вбудовуються у вузли кристалічної ґратки $CdTe$, не виходячи у міжвузловини, і утворюють „ідеальний” напівпровідниковий твердий розчин $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Унаслідок цього $Cd_{1-x}Mn_xTe$ перспективний для практичного використання в оптоелектронних і магнітоелектричних приладах.

Для забезпечення умов створення широкопasmових фотоперетворюючих структур, у роботі функцію «вікна» виконували широкозонні власні оксиди (Ох) $InSe$ або $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а також напівпрозорі плівки металів In та Al . Вибір In зумовлений намаганням мінімізувати термічний вплив на властивості напівпровідників у процесі створення структур, а вибір Al – наблизитись до промислової технології.

Роботу присвячено одержанню масивних монокристалів селенідів індію – $InSe$, In_2Se_3 ($A^{III}B^{VI}$) та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($A^{II}MnB^{VI}$), створенню фоточутливих структур на основі вирощених монокристалів та комплексному дослідженню їх електрофізичних та фотоелектричних властивостей.

Мета роботи – розвиток технологій вирощування монокристалів халькогенідів $InSe$, In_2Se_3 , багатокомпонентних твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, створення на їх основі різнотипних широкопasmових фотоперетворюючих поверхнево-бар'єрних структур та комплексне дослідження фізичних властивостей цих матеріалів і структур на предмет оцінки можливостей їх практичного використання.

Для цього необхідно було вирішити такі завдання:

1. Вирощування монокристалів $InSe$, In_2Se_3 , $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з використанням парофазного методу та методу спрямованої кристалізації.

2. Дослідження фізичних властивостей вирощених монокристалів.

3. Відпрацювання технології процесів термічного окиснення на повітрі монокристалів селеніду індію ($InSe$) та твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різним вмістом мангану для одержання високоякісних плівок власного оксиду для їх використання як елементів гетероструктур (ГС).

4. Відпрацювання процесів електричного розряду між тонкими дротинками (Ag , Pt) для створення точкових зварних контактів (надалі – ТК) до монокристалів селеніду індію ($InSe$) і твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,00-0,70$) та формування у такий спосіб фоточутливих точкових структур $TK_{Ag, Pt/n-InSe}$ та $TK_{Ag, Pt/Cd_{1-x}Mn_xTe}$.

5. Формування фоточутливих бар'єрів Шотткі In/In₂Se₃, Al/In₂Se₃ та In/Cd_{1-x}Mn_xTe, на основі монокристалів In₂Se₃ та магнітного твердого розчину Cd_{1-x}Mn_xTe з різним вмістом мангану.

6. Розроблення методики та формування фоточутливих гетероструктур *n*-Ox/*n*-InSe та Ox/Cd_{1-x}Mn_xTe (*x*=0,00–0,70) із використанням попередньо створених плівок власних оксидів.

7. Комплексне дослідження електро-фізичних та фотоелектричних властивостей створених різнотипних структур на селенідах індію InSe, In₂Se₃ та магнітних твердих розчинах Cd_{1-x}Mn_xTe (*x*=0,00–0,70).

Об'єкт дослідження – поверхнево-бар'єрні структури (площинні та точкові, бар'єри Шотткі) та окисні гетероструктури, які створені на основі халькогенідів InSe, In₂Se₃, та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe.

Предмет дослідження – фізичні властивості створених різними методами (окиснення поверхні, вакуумне осадження, електричний розряд між тонкими дротинками) поверхнево-бар'єрних структур на основі багатокомпонентних халькогенідів InSe, In₂Se₃ і магнітних твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe та фізичні явища в них.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження. Для досягнення мети та вирішення поставлених завдань у роботі проводилися експериментальні дослідження технологій вирощування (метод хемічних транспортних реакцій та метод спрямованої кристалізації) монокристалів InSe, In₂Se₃ і твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe.

Дослідження фізичних властивостей вирощених монокристалів базувалися на: аналізі температурних залежностей питомої електропровідності і коефіцієнта Холла (метод ефекту Холла); питомого опору (чотиризондовий метод), типу провідності (метод термо-ЕРС); структурних досліджень (метод X-променевої дифрактометрії); контролі елементного складу і гомогенності вирощених монокристалів (метод мікрозондової X-променевої аналізи).

Досліджено процеси формування поверхнево-бар'єрних структур (метод термічного окиснення монокристалічних платівок; метод електричного розряду; магнетронне та термічне вакуумне осадження).

Крім цього, досліджено поверхнево-бар'єрні структури (метод вольт-амперних характеристик) і спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоперетворення (методи фотоелектричної та оптичної спектроскопії).

Комп'ютерне моделювання і опрацювання результатів експериментів виконано за допомогою прикладних математичних пакетів.

II. Результати та обговорення

2.1. Вирощування монокристалів InSe, In₂Se₃, твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe та методики дослідження їх властивостей.

1. Цей розділ присвячено опису методик вирощування названих кристалів із парової фази – методом хемічних транспортних реакцій (ХТР) та методом спрямованої кристалізації з розтопів стехіометричного складу та опису методики досліджень кристалічної структури, елементного складу та ступеня гомогенності, електропровідності, ефекту Холла, одержання вольтамперних характеристик (ВАХ), визначення відносного квантового виходу фотоперетворення, коефіцієнта неідеальності ВАХ та струму насичення поверхнево-бар'єрних структур [1–26].

2. Основна особливість контролю процесу вирощування з парової фази полягала у використанні розробленого автором комп'ютерного регулятора температури, який дозволяв програмувати встановлювати та змінювати температуру нагрівача ростової установки під час ростового експерименту.

3. Концентрацію переносника NH₄I для вирощування монокристалів методом ХТР розраховували на основі рівняння стану ідеального газу та даних щодо об'єму ростової ампули. Найбільші за величиною парціальні тиски компонент, які вносять вагомий вклад у парову фазу, вибирали на основі аналізу складу парової фази. Розвинута технологія ХТР забезпечила одержання структурно досконалих однорідних монокристалів селенідів індію InSe, In₂Se₃ та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe і дозволяла проводити “вільний ріст” монокристалів без контакту зі стінками ростового контейнера за температур, значно нижчих, ніж температури топлення названих сполук. Описані [1–26] схеми температурних полів, реалізованих у процесі ростових експериментів, конструктивні особливості ростових ампул, способи їх приготування та проведення ростових експериментів.

2.2. Створення поверхнево-бар'єрних структур на основі селенідів індію, їх електрофізичні та фотоелектричні властивості.

1. У [1–26] описані технології виготовлення площинних фоточутливих ГС *n*-Ox/*n*-InSe, структур In/*n*-In₂Se₃, Al/*n*-In₂Se₃ та точкових ГС ТК_{Ag}/*n*-InSe, ТК_{Pt}/*n*-In₂Se₃ на основі селенідів індію *n*-InSe і *n*-In₂Se₃ та досліджено фоточутливість реалізованих поверхнево-бар'єрних структур.

2. Як вихідний матеріал для формування ГС використано тонкі (близько 50 нм) платівки монокристалічного *n*-InSe, одержані сколюванням на повітрі вирощених методом спрямованої кристалізації однорідних зливків *n*-InSe, а також платівки *n*-InSe, які вирощені методом ХТР. Концентрація вільних електронів вихідних платівок становила $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а холлівська рухливість уздовж шарів $\mu_1 \approx 150 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($T=300 \text{ К}$). Обидві

площини як сколених, так і отриманих методом ХТР платівок InSe дзеркально-рівні і не потребують механічної та хемічної підготовки для формування на їх основі ГС.

3. Відпрацьована технологія термообробки платівок n -InSe у нормальних атмосферних умовах дозволила одержати на їх поверхні тонкі ($h \approx 0,5$ мкм) плівки оксиду селеніду індію. Встановлено, що плівки Ох в усіх випадках відносяться до електронного типу провідності. Для створення омичних контактів до n -InSe і плівки оксиду використано чистий індій. У такий спосіб сформовано ГС n -Ох/ n -InSe із середніми розмірами близько $10 \times 10 \times 0,02$ мм. Розроблена технологія створення ГС із використанням плівок оксиду селеніду індію дала змогу значно здешевити та спростити технологічний процес, що важливо для упровадження в масове виробництво.

4. На однорідних монокристалічних платівках n -In₂Se₃ уперше створено інший тип поверхнево-бар'єрних fotocутливих структур – бар'єри Шотткі In/ n -In₂Se₃, Al/ n -In₂Se₃, які формували методом вакуумного термічного напилення напівпрозорого шару металу (In⁰, Al⁰) на свіжо-сколоту дзеркальну рівну поверхню (0001) In₂Se₃.

5. Уперше запропоновано і відпрацьовано технологію створення точкових контактів до монокристалічних платівок n -InSe із використанням техніки електричного розряду між тонкими (10–50 мкм) дротинками (Ag, Pt) у повітряному середовищі і в такий спосіб створено точкові ГС ТК_{Ag}/ n -InSe, ТК_{Pt}/ n -InSe. Стационарні ВАХ поверхнево-бар'єрних структур In/ n -In₂Se₃, Al/ n -In₂Se₃, ТК_{Ag}/ n -InSe та ТК_{Pt}/ n -InSe, виявили чітке випрямлення. Пропускний напрям відповідав прикладенню негативної полярності зовнішнього зміщення до платівки напівпровідника і у всіх випадках узгоджувався з полярністю їх фотоЕРС.

6. Під час освітлення оксидних структур n -Ох/ n -InSe світловим зондом ($d \approx 50$ мкм) природнього випромінювання у різних точках fotocутливої поверхні оксиду спостерігали фотovoltaїчний ефект, полярність якого відповідала напрямку випрямлення. Для кращих ГС фотоЕРС $U_{oc} \approx 20$ мВ, а фотострум короткого замикання $I_{sc} \approx 0,1$ мА. Максимальна вольтова fotocутливість ізотипних ГС n -Ох/ n -InSe за $T=300$ К дорівнювала $S_U^{max} \approx 500$ В/Вт. На рис. 1 зображено типові залежності спектрального розподілу відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ ГС n -Ох/ n -InSe. Значення стрімкості довгохвильового краю $S = \partial(\ln\eta)/\partial(\hbar\omega)$ становить приблизно 60 eV^{-1} , що відповідає прямим міжзонним переходам в InSe, а його значення $1,13 \text{ eV}$ – ширині забороненої зони InSe. За енергії фотонів $\hbar\omega > 1,2 \text{ eV}$ (освітлення з боку платівки InSe, крива 2 на рис. 1) настає різкий короткохвильовий спад fotocутливості ГС n -Ох/ n -InSe, що викликано швидким зростанням поглинання випромінювання в n -InSe, яке зумовлене увімкненням

механізму прямих міжзонних переходів. Це супроводжується швидким віддаленням зони фотогенерування пар від активної ділянки гетеропереходу, що і зумовлює спостережуваний різкий спад фотоструму. Якщо ГС n -Ох/ n -InSe освітлювати з боку плівки n -Ох, то відбувається збільшення напівширини спектра $\eta(\hbar\omega)$ від $\delta_{1/2} = 60 \text{ meV}$ до $\delta_{1/2} \approx 900 \text{ meV}$ (за товщини підкладок $h \approx 20\text{--}30$ мкм) і спектри $\eta(\hbar\omega)$ стають широкосмуговими. За цих умов максимальна fotocутливість ГС лежить у глибині інтервалу фундаментального поглинання InSe ($\hbar\omega_{max} \approx 1,55 \text{ eV}$).

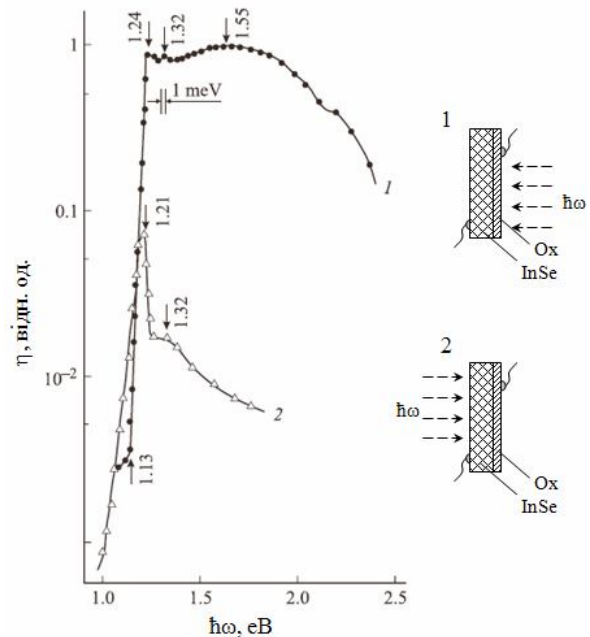


Рис. 1. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ гетероструктури n -Ох/ n -InSe за двох способів її освітлення: з боку плівки оксиду (1), з боку n -InSe (2), $T=300$ К. На вставці приведені конструктивні особливості гетероструктури та способи її освітлення.

7. На рис. 2 зображено типові залежності квантових ефективностей $\eta_{||}$, η_{\perp} фотоперетворення структур n -Ох/ n -InSe від кута падіння Θ лінійно поляризованого випромінювання (ЛПВ) на їх приймальну площину за умови, що $\hbar\omega = \text{const}$. Тут $\eta_{||}$ – відносна квантова ефективність фотоперетворення у разі, коли вектор електричного поля \vec{E} ЛПВ паралельний площині падіння променя, а η_{\perp} – коли вектор \vec{E} перпендикулярний площині падіння променя ЛПВ. У всьому інтервалі кутів падіння променя ЛПВ ($0 \leq \Theta \leq 90^\circ$) виконується співвідношення $\eta_{||} > \eta_{\perp}$ (рис. 2, а, б, криві 1 і 2). Під час освітлення ГС n -Ох/ n -InSe уздовж нормалі до приймальної площини (Ох), яка компланарна з площиною сколу (0001) InSe, коефіцієнт фотоплеохроїзму P дорівнює нулеві у всьому інтервалі fotocутливості. Це дозволяє зробити висновок, що природний фотоплеохроїзм у таких ГС відсутній, оскільки світло

розповсюджується вздовж ізотропного напрямку (001) шаруватого кристала InSe. Зі зростанням кута падіння Θ ЛПВ коефіцієнт наведеного фотоплекроїзму в структурах n -Ox/ n -InSe у короткохвильовому спектральному інтервалі ($\hbar\omega \geq 1,55$ eV) відповідає закономірності $P \propto \Theta^2$ (рис. 2, б, крива 4). Це дозволяє пов'язувати спостережуваний фотоплекроїзм з оптичними процесами на межі розділу фаз повітря/Ox InSe.

8. У структур з точковим контактом $\text{TK}_{\text{Pt, Ag}}/n$ -InSe максимальний фотовольтаїчний ефект спостерігається за умов безпосереднього освітлення точкового контакту світловим зондом ($d \approx 0,3$ мм), а точковий контакт у всіх отриманих структурах заряджається позитивно. Знак фотовольтаїчного ефекту узгоджується зі знаком прямого зміщення структури під час одержання ВАХ. Якщо світловий зонд виходить за межі точкового контакту, то фотовольтаїчний ефект практично зникає. Ця особливість дає підстави вважати, що активна ділянка такої структури локалізується в околі точкового контакту. Максимальна вольтова фоточутливість структур TK/n -InSe $S_U^{\text{max}} \approx 1500$ В/Вт ($T=300$ К). Висока фоточутливість точкових структур без вираженого короткохвильового спаду η спостерігається до $\hbar\omega \approx 3,8$ eV, що вказує на високу досконалість інтерфейсу в них. Напівширина $\delta_{1/2}$ спектрів $\eta(\hbar\omega)$ у точкових структурах TK/n -InSe становить 1,38 eV, що значно більше, ніж у площинних структурах Ox/InSe, де $\delta_{1/2} \approx 900$ меВ. Прояв особливостей у спектрах $\eta(\hbar\omega)$ за $\hbar\omega \approx 1,25$ eV, які пов'язані з екситонами, також є свідченням того, що розвинений у цій праці новий метод дозволяє формувати в InSe високо-ефективні ширококутові фотоперетворюючі

структури.

Фоточутливість бар'єрів Шотткі In/ n -In₂Se₃ та Al/ n -In₂Se₃ завжди більша під час освітлення з боку бар'єрного контакту, а максимальна вольтова фоточутливість в кращих структурах сягає $S_U^{\text{max}} \approx 500$ В/Вт за $T=300$ К.

На рис. 3 наведено типові спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ однієї із площинних структур на основі бар'єру Шотткі In/ n -In₂Se₃ за двох способів її освітлення. Характерно, що в довгохвильовому інтервалі ($\hbar\omega < 1,8$ eV) тип залежностей $\eta(\hbar\omega)$ за обох способів освітлення виявляється близьким. В інтервалі енергій фотонів $\hbar\omega \geq 1,8$ eV у разі освітлення структури з боку напівпровідника настає різкий короткохвильовий спад фоточутливості. Такий спад фоточутливості у процесі зростання енергії квантів $\hbar\omega$ викликаний віддаленням зони фотогенерації пар від активної ділянки структури на відстані, що перевищує довжину дифузійного зміщення носіїв заряду в In₂Se₃. Під час освітлення структури з боку бар'єрного контакту фотонами $\hbar\omega > 1,8$ eV фоточутливість, навпаки, починає знову різко зростати (до $\hbar\omega \approx 2$ eV), а надалі аж до $\hbar\omega \approx 3,8$ eV залишається на високому рівні (рис. 3, крива 1), так що спектр стає ширококутовим. Це свідчить про суттєво малий вплив поверхневої рекомбінації в отриманих бар'єрах In/ n -In₂Se₃ і високу ефективність збирання фотогенерованих пар. Спектри фоточутливості бар'єру Шотткі In/ n -In₂Se₃ у координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ і $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (рис. 4, криві 2 і 3) мають прямолінійні ділянки, які можна зв'язати з непрямим і прямим міжзонними оптичними переходами в In₂Se₃.

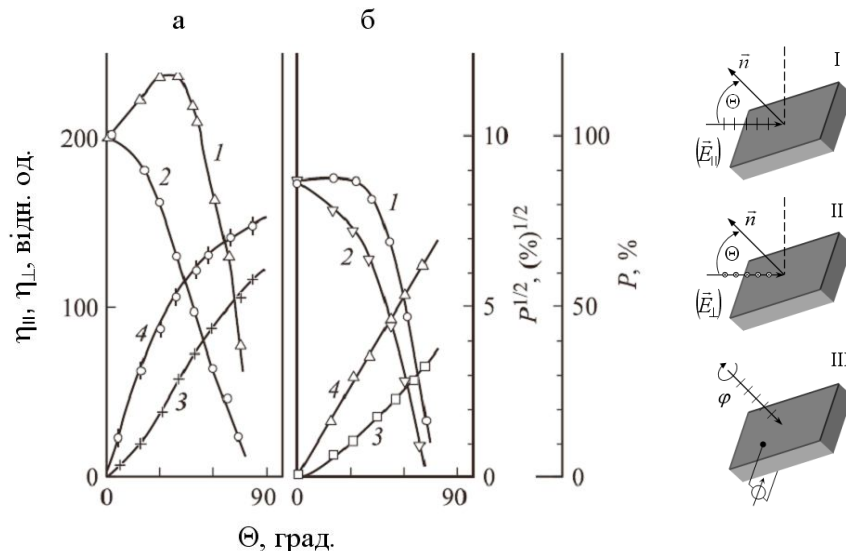


Рис. 2. Залежності відносних квантових ефективностей фотоперетворення η_{\parallel} (1), η_{\perp} (2) та коефіцієнта фотоплекроїзму P (3) і $P^{1/2}$ (4) від кута падіння лінійно поляризованого випромінювання на площину Ox гетероструктури n -Ox/ n -InSe за $T=300$ К у монохроматичному освітленні: $\hbar\omega=1,24$ eV (а) і 1,55 eV (б). На вставці приведені схеми освітлення гетероструктури за трьох орієнтацій площини поляризації ЛПВ по відношенню до площини падіння: паралельно площині падіння (I), перпендикулярно площині падіння (II), уздовж нормалі до площини Ox (III).

Ширина забороненої зони для непрямих переходів, яка отримана в результаті екстраполяції $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ (рис. 4, крива 2): $E_g^{\text{ind}} \approx 1,79$ еВ. Екстраполяція $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ (рис. 4, крива 3) дозволяє визначити значення ширини забороненої зони для прямих переходів: $E_g^{\text{d}} \approx 1,90$ еВ ($T=300$ К). Аналогічні закономірності спектрального розподілу фоточутливості спостерігали і для бар'єрів Al/*n*-In₂Se₃. Слід відзначити, що бар'єри Al/*n*-In₂Se₃ в умовах кімнатних температур відзначаються суттєвою стабільністю параметрів, бо не виявлено будь-яких ознак деградації фоточутливості протягом 3 років спостереження.

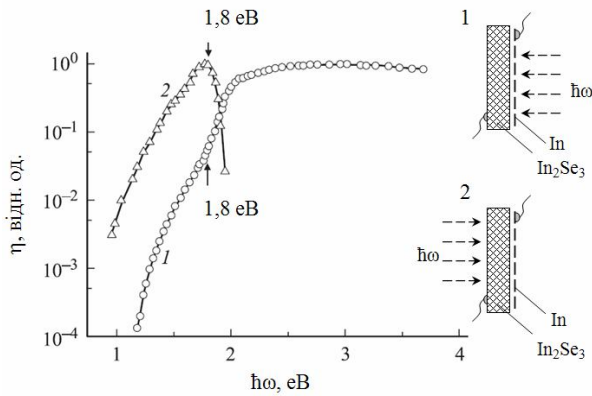


Рис. 3. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення структури In/*n*-In₂Se₃ за двох способів освітлення: з боку плівки індію (1) та з боку In₂Se₃ (2).

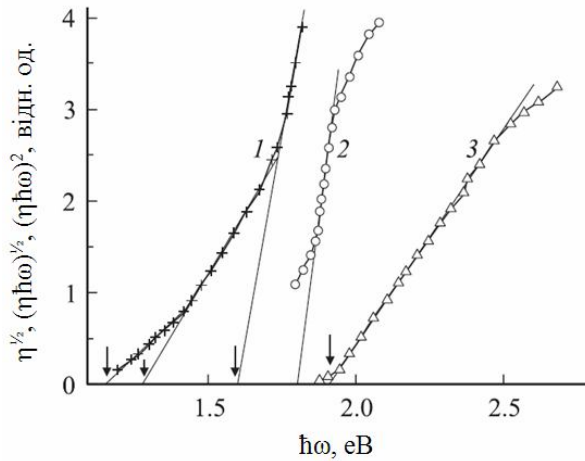


Рис. 4. Залежності $\eta^{1/2}=f(\hbar\omega)$ (1), $(\eta\hbar\omega)^{1/2}=f(\hbar\omega)$ (2) і $(\eta\hbar\omega)^2=f(\hbar\omega)$ (3) відносної квантової ефективності фотоперетворення структури In/*n*-In₂Se₃ за 300 К.

2.3. Створення поверхнево-бар'єрних структур на основі твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, їх електрофізичні та фотоелектричні властивості.

1. Для формування фоточутливих ГС на основі плоскопаралельних платівок твердого розчину Cd_{1-x}Mn_xTe ($h=2-4$ мм) з дзеркально-

рівною поверхнею, одержаних сколюванням, апробовано і використано технології, що розроблені для створення фоточутливих ГС на основі селенідів індію.

2. Дослідження стаціонарних ВАХ структур Ох/Cd_{1-x}Mn_xTe ($x=0,00-0,70$) показали, що запропонований режим термообробки платівок Cd_{1-x}Mn_xTe приводить до відтвореного отримання ГС з випрямними властивостями. Пропускний напрям ВАХ в усіх ГС Ох/Cd_{1-x}Mn_xTe відповідає прикладенню зовнішнього зміщення негативної полярності до плівки Ох. Типову стаціонарну ВАХ однієї з ГС Ох/Cd_{1-x}Mn_xTe зображено на рис. 5. Як видно з рис. 5, початкова ділянка прямої вітки ВАХ ($U < 1$ В) (рис. 5, а, крива 1) для отриманих структур відповідає діодному рівнянню $I=I_s \exp(eU/\beta kT-1)$, де струм насичення I_s у кращих структурах сягав 10^{-9} А, а фактор неідеальності дорівнював $\beta \approx 4,5-6$ ($T=300$ К). Це дозволяє стверджувати, що в отриманих ГС Ох/Cd_{1-x}Mn_xTe переважальним є тунельно-рекомбінаційний механізм перенесення заряду. В інтервалі напруг $U_R < 5$ В зворотного зміщення спостерігалася степенева залежність між струмом і напругою $I \sim U^m$ (рис. 5, б). За напруг зворотнього зміщення $U_R < 0,6$ В показник степеня $m \approx 0,35$, що зумовлено генераційними процесами в активній ділянці ГС. За $U_R > 0,6$ В показник m зростає і виявляється близьким до одиниці, що властиво механізму тунелювання носіїв заряду або ж струму, обмеженого просторовим зарядом у режимі насичення швидкості.

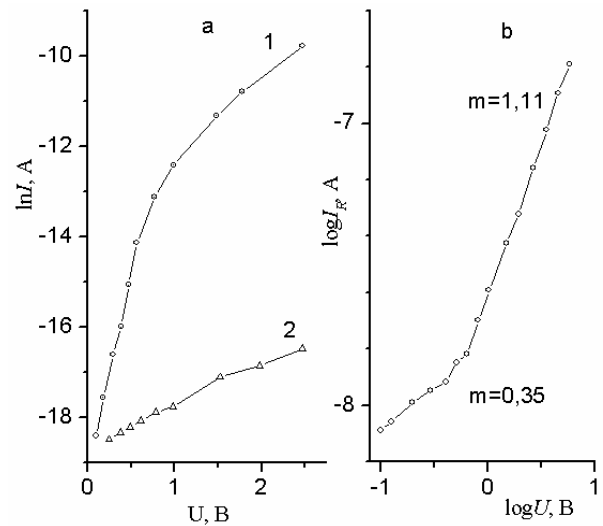


Рис. 5. Стаціонарна вольт-амперна характеристика гетероструктури Ох/Cd_{0,6}Mn_{0,4}Te (а) за різних зміщень: прямого (1) і зворотнього (2) та зворотна вітка ВАХ у подвійній логарифмічній шкалі (б) ($T=300$ К).

3. Із типових спектральних залежностей відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ для двох гетероструктур на монокристалах Cd_{1-x}Mn_xTe, що відрізняються

вмістом мангану ($x=0$ та $x=0,40$) (рис. 6, *a*) бачимо, що зі зростанням вмісту мангану спектри $\eta(\hbar\omega)$ та їх абсолютний максимум $\hbar\omega^m$ зміщуються у короткохвильову спектральну ділянку порівняно зі спектром $\eta(\hbar\omega)$ структури $Ox/CdTe$. Цей ефект пов'язаний із збільшенням ширини забороненої зони внаслідок зростання вмісту Mn у твердому розчині $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Екстраполяція лінійних ділянок залежності $(\eta\hbar\omega)^2=f(\hbar\omega)$ (рис. 6, *b*) дозволяє визначити енергію прямих міжзонних переходів у твердому розчині $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0$ і $x=0,40$): $E_g^{dir}=1,47$ і $2,2$ еВ відповідно ($T=300$ К).

4. Типові спектри відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ точкових ГС $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ із різним вмістом Mn у твердому розчині зображено на рис. 7. Довгохвильова компонента спектрів $\eta(\hbar\omega)$ ГС $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ сильно розширюється порівняно зі спектром $\eta(\hbar\omega)$ структур на кристалах p -CdTe (рис. 7, крива 1). За досягнення вмісту Mn $x\approx 0,60$ у спектрах $\eta(\hbar\omega)$ структур $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ спостерігається чіткий максимум, який добре корелює з відомим із вимірювань фотолюмінесценції максимумом (смуга С). Аналогічні спектральні закономірності спостерігали і для бар'єрів Шотткі $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$. Отже, вміст мангану в кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

контролює протяжність спектрального діяпазону високої fotocутливості площинних бар'єрів Шотткі $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$ і точкових ГС $TK_{Ag,Pt}/Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Типові значення одержаних електрофізичних та фотоелектричних параметрів досліджених структур $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ наведено в табл. 1. Як видно з табл. 1, площинним бар'єрам Шотткі і точковим ГС властиве чітке випрямлення (коефіцієнт K).

Пропускний напрям у цих структурах реалізується за від'ємної полярності зовнішнього зміщення на площинному індієвому чи точковому контактах для всіх вивчених складів твердого розчину. Типові значення напівширини ($\delta_{1/2}$) спектрів $\eta(\hbar\omega)$ кількісно характеризують спектральний діяпазон високої fotocутливості створених типів структур. Найбільше значення $\delta_{1/2} \approx 1,6$ еВ досягнуто у структурах на основі кристалів CdTe ($x=0$). Максимальної вольтової fotocутливості S_U^{max} досягнуто у структурах $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ та $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$, створених на монокристалах вмісту $x=0$ під час їх освітлення з боку індієвого і точкового контактів, відповідно. Збільшення вмісту мангану у $Cd_{1-x}Mn_xTe$ приводить до зменшення величини максимальної вольтової чутливості S_U^{max} названих структур.

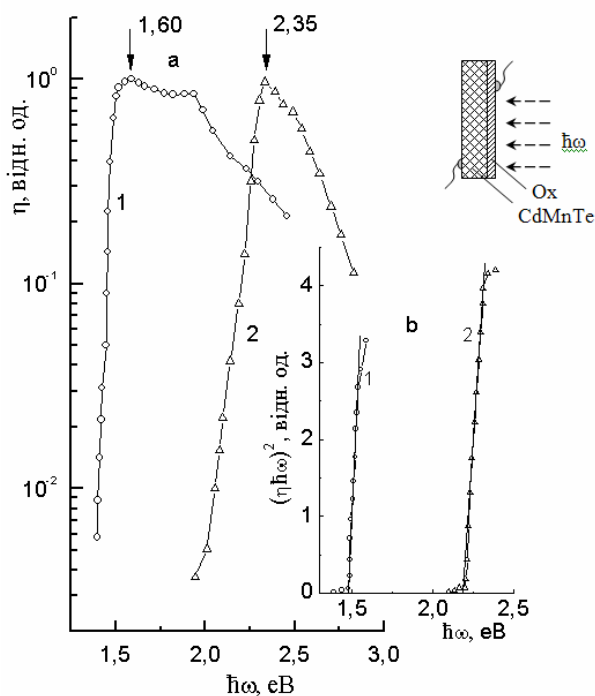


Рис. 6. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ гетероструктур $Ox/Cd_{1-x}Mn_xTe$ (*a*) та їх подання залежністю $(\eta\hbar\omega)^2=f(\hbar\omega)$ (*b*). Криві 1 відповідають значенню $x=0$, криві 2 – значенню $x=0,4$.

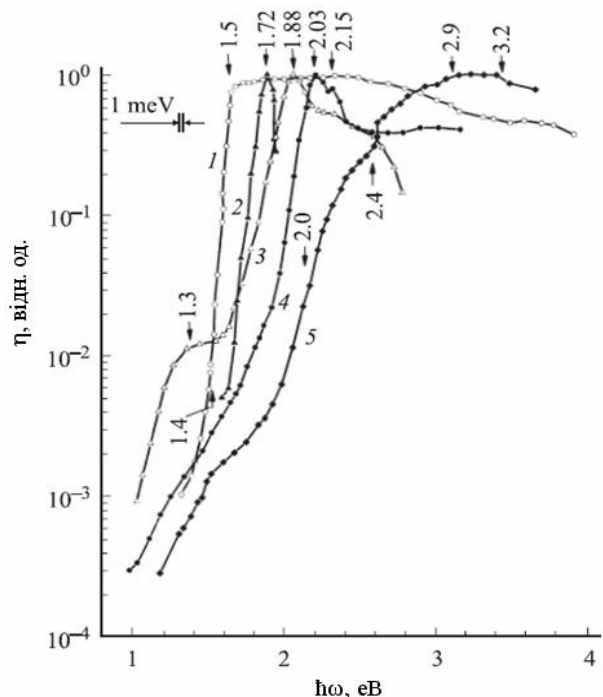


Рис. 7. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення точкових гетероструктур $TK_{Ag}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ для вмістів Mn $x=0$ (1); $x=0,35$ (2); $x=0,40$ (3); $x=0,50$ (4); $x=0,70$ (5), $T=300$ К) під час освітлення структури в околі точкового контакту.

Таблиця 1

Фізичні властивості бар'єрів Шотткі та точкових зварних гетероструктур на кристалах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з різним вмістом мангану за $T = 300$ К

Тип структури	x , % мол.	K ($U \cong 2B$)	R_0 , Ом	U_0 , В	$\hbar\omega^m$, еВ	$\delta_{1/2}$, еВ	S_U^{max} , В/Вт	E_g^{dir} , еВ	E_g^{ind} , еВ
In/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$	0	$2 \cdot 10^5$	10^5	0,5	1,5–2,5	1,55	1,5	1,44	
	0,35	10^2	10^8	0,7	1,78	0,1	5	1,65	
	0,40	15	10^9	0,4	2,0	1,2	10	1,77	
	0,50	10	10^{10}	0,7	1,0; 2,15	0,7	5	1,90	
	0,70	10	$3 \cdot 10^9$	0,3	3–3,5	>1,2	3	2,5	1,9
TK/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$	0	10^2	$3 \cdot 10^4$	0,3	1,5–2,4	1,60	200	1,44	
	0,35	50	$5 \cdot 10^8$	0,4	1,72	0,09	150	1,63	
	0,40	5	$2 \cdot 10^8$	0,5	1,88	0,58	120	1,77	
	0,50	2	$6 \cdot 10^8$	0,4	2,03; 2,15	0,25	5	1,94	
	0,70	5	$2 \cdot 10^8$	0,6	2,9–3,2	>1,2	3	2,5	1,9

Висновки

1. Розвинуто фізико-хімічні основи технології вирощування монокристалів багатокомпонентних халькогенідів методами хімічних транспортних реакцій та спрямованої кристалізації близьких до стехіометрії розтопів, вирощено гомогенні однофазні кристали селенідів індію InSe, In_2Se_3 та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$) високого ступеня однорідності.

2. Створено технологію отримання на поверхнях платівок природнього сколу моноселеніду індію n -InSe та твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$) тонких ($d \approx 0,5$ мкм) плівок власного оксиду (n -Ox), які характеризуються високим рівнем адгезії до підкладок n -InSe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$, а їх колір і товщина контролюються температурою і часом термообробки у повітряному середовищі.

3. Уперше за розробленою технологією термообробки платівок у повітряному середовищі, сформовано fotocутливі поверхнево-бар'єрні гетероструктури n -Ox/ n -InSe, Ox/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$), які характеризуються надійною відтворюваністю випрямних та фотоелектричних властивостей у широкому спектральному діапазоні.

4. Запропоновано і реалізовано нову технологію створення точкових зварних контактів (TK) до монокристалічних платівок n -InSe та твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$) із використанням техніки електричного розряду між дротинками (Ag або Pt) мікронних діаметрів (10–20 мкм). Уперше створено бар'єрні точкові структури $TK_{Ag,Pt}/n$ -InSe, $TK_{Ag,Pt}/Cd_{1-x}Mn_xTe$ з добре відтворюваними випрямними та фотовольтаїчними властивостями, які протягом 3 років спостереження не виявили будь-яких проявів деградаційних явищ.

5. Уперше створено поверхнево-бар'єрні структури In/ n - In_2Se_3 , Al/ n - In_2Se_3 та In/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$

на дзеркально-рівній поверхні свіжого сколу In_2Se_3 або твердого розчину $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$), які fotocутливі у широкому інтервалі енергій падаючих фотонів за 300 К. Для отриманих бар'єрів Шотткі в умовах кімнатних температур не виявлено жодних ознак деградації fotocутливості упродовж 3 років спостереження.

6. Комплексно досліджено електрофізичні та фотоелектричні властивості у природньому та лінійно-поляризованому випромінюваннях створених на основі селенідів індію n -InSe, n - In_2Se_3 гетероструктур n -Ox/ n -InSe; $TK_{Pt,Ag}/n$ -InSe та бар'єрів Шотткі In/ n - In_2Se_3 , Al/ n - In_2Se_3 . Визначено характер і енергії міжзонних оптичних переходів у кристалах In_2Se_3 .

7. Установлено, що вміст мангану в кристалах твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ контролює протяжність спектрального діапазону високої fotocутливості створених поверхнево-бар'єрних структур (In/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$) та точкових гетероструктур (TK/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$). На основі вперше отриманих спектрів фотоактивного поглинання різнотипних гетероструктур визначено характер міжзонних оптичних переходів і значення ширини забороненої зони кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x=0,00-0,70$) залежно від атомного складу твердого розчину. Показано, що спектри відносної квантової ефективності фотоперетворення $\eta(\hbar\omega)$ для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ близьких складів x схожі між собою і характеризуються надійною відтворюваністю.

8. Уперше доведено можливість застосування створених fotocутливих поверхнево-бар'єрних структур на основі вирощених багатокомпонентних халькогенідів InSe, In_2Se_3 та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ як високоефективних широкосмугових фотоперетворювачів оптичного випромінювання та в розробках приладів магнітної фотоелектроніки.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Розвинуто метод хемічних транспортних реакцій із програмованим встановленням температурних розподілів ростової установки для вирощування гомогенних монокристалів InSe , In_2Se_3 та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$).

2. Розвинуто фізико-хемічні основи технології отримання на поверхнях платівок природнього сколу моноселеніду індію $n\text{-InSe}$ та твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) високоякісних платівок власного оксиду ($n\text{-Ox}$). Уперше, з використанням розвинутої технології термообробки, одержано fotocутливі гетероструктури $n\text{-Ox}/n\text{-InSe}$ та $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) з надійною відтворюваністю фізичних властивостей.

3. Запропоновано і відпрацьовано технологію створення точкових зварних контактів (ТК) до монокристалічних платівок моноселеніду індію та твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x=0,00-0,70$) з використанням техніки електричного розряду між дротинками (Ag або Pt) мікрометричних діаметрів (10–20 мкм). Вперше створено бар'єрні точкові гетероструктури $\text{TK}_{\text{Ag,Pt}}/n\text{-InSe}$, $\text{TK}_{\text{Ag,Pt}}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з надійно відтворюваними випрямними та фотovoltaїчними властивостями.

4. На поверхнях свіжого сколу монокристалів In_2Se_3 та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ створено поверхнево-бар'єрні структури (бар'єри Шотткі) $\text{In}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\text{Al}/n\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та виявлено їх fotocутливість у спектральному інтервалі 1–4 еВ.

5. Вперше виявлено можливості застосування створених fotocутливих поверхнево-бар'єрних структур як високоефективних широкодіапазонних фотоперетворювачів оптичного випромінювання та в розробках приладів магнітної фотоелектроніки.

Практичне значення отриманих результатів

1. Створені нові технологічні засади для відтворюваного здійснення ростових процесів. Для цього розроблено і виготовлено комп'ютерний регулятор температури, який забезпечує керування температурною динамікою ростової установки (програмоване встановлення температурного розподілу нагрівача ростової установки, виведення її на режим росту, проведення росту та вихід з режиму росту) з можливістю задання швидкостей цих процесів та керованої зміни температурних розподілів нагрівача у процесі росту.

2. Розроблені та впроваджені нові технологічні процеси створення високоякісних плівок власного оксиду на поверхні платівок напівпровідників $n\text{-InSe}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для їх використання як елементів гетероструктур.

3. Запропоновані технологічні процеси та реалізовано fotocутливі гетероструктури $\text{Ox}/n\text{-InSe}$, $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на основі власних оксидів напівпровідників $n\text{-InSe}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

4. Запропоновано і відпрацьовано технологію створення точкових контактів до платівок $n\text{-InSe}$ та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з використанням техніки електричного розряду між тонкими дротинками срібла або платини та створено у такий спосіб гетероструктури $\text{TK}_{\text{Ag,Pt}}/\text{InSe}$, $\text{TK}_{\text{Ag,Pt}}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, fotocутливі у широкому діапазоні спектра.

5. Показано, що створені нові типи fotocутливих структур (оксидних, точкових, бар'єрів Шотткі) можуть знайти застосування як широкодіапазонні фотоперетворювачі оптичного випромінювання.

6. Подальше дослідження гетероструктур на твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ дозволить створити фотосенсиори нового покоління з можливим впливом на їх fotocутливість зовнішніх магнітних полів.

Література

1. **Фоточувствительность гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$** , полученных химическим поверхностным осаждением CdS / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь, П.Й. Шаповал, Р.Ю. Петрусь // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 3. – С. 335–337.
2. **Электрические свойства монокристаллов In_2Se_3 и фоточувствительность барьеров Шоттки $\text{Al}/\text{In}_2\text{Se}_3$** / И.В. Боднар, Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 9. – С. 1179–1182.
3. **Хімічне поверхневе осадження** тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI_2 / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев, О.І. Горбова // Журнал нанотехнологической физики – 2009. – Т. 1, №2 – С. 42–48.
4. **Фоточувствительность поверхностно-барьерных и точечных структур на монокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$** / Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, № 6. – С. 49–53.
5. **Плівки CdS** , одержані хімічним поверхневим осадженням: створення та властивості / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.О. Українець, А.М. Коструба, Р.Ю. Петрусь // Физика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №4. – С. 757–762.

6. **Создание и фотоэлектрические** свойства гетероструктур собственный окисел/ $Cd_xMn_{1-x}Te$ / Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков // Письма в журнал технической физики. – 2007. – Т. 33, № 24. – С. 24–31.
7. **Создание и свойства** точечных структур на монокристаллах n-InSe / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 10. – С. 1187–1189.
8. **Фотоэлектрические свойства** структур In/ In_2Se_3 / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 1. – С. 53–55.
9. **Гетерофотоэлементы** n-Ох/n-InSe: создание и свойства / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.О. Українець // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, № 11. – С. 1356–1360.
10. **Особливості деградації** поверхнево-бар'єрних структур метал-р-CdTe / В.О. Українець, Г.А. Ильчук, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.І. Лобойко // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Електроніка". – 2004. – № 482. – С. 80–85.
11. **Электрохимический синтез** тонких пленок CdS / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Ю.В. Рудь, О.И. Кунтый, Н.А. Українець, Б.А. Лукиянец, Р.Ю. Петрусь // Письма в журнал технической физики. – 2004. – Т. 30, № 15. – С. 19–24.
12. **Властивості поверхнево-бар'єрних** структур Me(In, Sn, Pb) – р-CdTe в області додатніх зміщень / В.О. Українець, Г.А. Ильчук, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь, С.Б. Харамбура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, №2. – С. 364–368.
13. **Кероване введення** кластерних включень в монокристалах CdTe в процесі парофазного росту методом хімічних транспортних реакцій / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, А.Б. Данилов, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь // Актуальні проблеми фізики напівпровідників: IV Міжнародна школа-конференція, 27–30 червня 2003 р. – Дрогобич, 2003. – С. 20.
14. **Фотоэлектрические явления** в барьерах Шоттки на основе выращенных методом химических транспортных реакций CdTe и ZnTe / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Р.Ю. Петрусь, Н.А. Українець // Фотоэлектрические явления в полупроводниках: материалы конференции, 20–21 апр. 2004 г. – Ташкент, 2004. – С. 12–13.
15. **Фотовольтаїчний ефект** в поверхнево-бар'єрних структурах на основі плівок CdS, створених електрохімічним методом / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Р.Ю. Петрусь, Н.А. Українець, І.О. Кунтый // II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 20–24 вересня 2004 р. – Чернівці–Вижниця, 2004. – С. 16.
16. **Фізичні властивості** електрохімічно синтезованих плівок кадмію сульфїду / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Н.А. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець, С.П. Дубельт // Актуальні проблеми фізики напівпровідників: V Міжнародна школа-конференція, 27–30 червня 2005 р. – Дрогобич, 2005. – С. 73.
17. **Photovoltaic effect** in structures on the basis of CdS films received by an electrochemical method / V. Kusnesh, G. Ilchuk, V. Ukrainets', R. Petrus' // Physics of disordered systems: 3-rd International conference, 18–21 September 2005. – Gdansk-Sobieszewo, Poland, 2005. – P. 60–61.
18. **Heterophotoelements** created by InSe oxidation / G.A. Ilchuk, V.V. Kusnezh, R. Yu. Petrus', V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', N.A. Ukrainets // Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation: 6th European Conference, 19–23 June 2006. – Lviv, Ukraine, 2006. – P. 217.
19. **Телуризація плівок кадмію** / Г.А. Ильчук, В.О. Українець, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж // П'ята відкрита наукова конференція проф.-викл. складу Ін-ту прикладної математики та фундаментальних наук, 5–6 жовтня 2006 р. – Львів, 2006. – С. 72.
20. **Відпал плівок кадмію** в атмосфері телуру та їх властивості / Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, В.О. Українець // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: Матеріали XI Міжнародної конференції, 7–12 травня 2007 р. – Т.1. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 132.
21. **Thermal synthesis** of CdTe films from elementary components / V. Kusnezh, G. Ilchuk, V. Ukrainets, R. Petrus', A. Danilov // 4-rd International workshop on functional and nanostructured materials, 2–5 September 2007. – Gdansk, Poland, 2007. – P. 140.
22. **Кусьнеж В.В.** Вплив відпалу на оптичні властивості тонких плівок $CdS_{\text{хім}}$ осаджених з різних солей кадмію / В.В. Кусьнеж, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев // Сьома відкрита наукова конференція проф.-викл. складу Ін-ту прикладної математики та фундаментальних наук, 13–14 листопада 2008 р. – Львів, 2008. – С. 74.
23. **Ильчук Г.А.** Електричні властивості монокристалів In_2Se_3 вирощених з парової фази / Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь // Восьма відкрита наукова конференція проф.-викл. складу Ін-ту прикладної математики та фундаментальних наук, 12–13 листопада 2009 р. – Львів, 2009. – С. 98.

24. **Chemical surface** deposition of CdS thin films from aqueous solutions / G. Il'chuk, V. Kusnezh, P. Shapoval, R. Petrus' // Joint Conferences on Advanced Materials, 6th Workshop on Functional and Nanostructured Materials, 10th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter, 27–30 September 2009. – Sulmona–L'Aquila, Italy, 2009. – P. 194–195.
25. **Фізичні властивості** гетероконтакту природній білок/CdS / Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, С.В. Лукашук, Р.Ю. Петрусь. // Фізичні методи в екології, біології та медицині: II міжнародна конференція, 2–6 вересня 2009 р. – Львів–Ворохта, 2010 р. – С. 70–71.
26. **Фоточутливість бар'єрів Шотткі** Al/In₂Se₃ / Г.А. Ільчук, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, В.В. Кусьнеж, В.О. Українець // Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології: Четверта міжнародна науково-практична конференція, 19–21 травня 2010 р. – Кременчук, 2010. – С. 27–28.

Петрусь Р.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри фізики.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 541.136

С.А. Галігузова

Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

На основі X-проміневих, мессбауерівських, імпедансних та електрохімічних досліджень здійснена комплексна аналіза чистих та цинк-заміщених літій-залізних шпінелей як катодів літєвих джерел струму. Встановлено зв'язок між модифікацією кристалічної структури і фазового складу шляхом синтезного легування Zn^{2+} та заданням електрохімічних властивостей нестехіометричних оксидів $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$. Показано, що надпорядкування в октаедрично скоординованій катйонній підсистемі зразків літєвого фериту сприяє зростанню максимального інтеркаляційного вкорінення Li^+ у незаповнені тетраедричні порожнини шпінелі, але унеможливує процес наступної деінтеркаляції літію через формування у процесі інтеркаляції нової фази.

Вихідні та цинк-заміщені літій-залізні шпінелі мають як йонні, так і електронні типи провідності, гартування зразків від температури синтезу сприяє зростанню електронної складової провідності. В електричному відношенні отримані матеріали представлені як мезоструктурне утворення сполучених між собою ділянок різного типу і значень провідності, а процес перенесення заряду є суперпозицією процесів перенесення заряду і маси в окремих ділянках і перехідних процесів на їх межах.

У результаті проведеного комплексу досліджень показано, що отримані літій-залізні шпінелі можуть бути застосовані у ролі катодних матеріалів первинних джерел струму з робочою напругою $\sim 2,0$ В високої питомої ємності та енергії.

Ключові слова: шпінель, катодний матеріал, провідність, літєві джерела струму.

S.A. Halihuzova

Physical and Chemical Processes of Electrochemical Intercalation of Li^+ in Zn-Deputized Lithium-Ferrous Spinel

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The complex analysis of pure and Zn-substituted lithium-iron spinels as cathodes of lithium power sources is carried out in thesis on the basis of X-ray structural, mossbauer, impedance and electrochemical researches. The connection is set between modification of crystalline structure and phase composition due to the synthesis alloying of Zn^{2+} and electrochemical properties of $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ nonstoichiometric oxides. It is shown that superequipping in the octahedral co-ordinated cation subsystem of lithium ferrit standards is instrumental in growth of maximal Li^+ intercalation introduction in unfilled tetraedral emptinesses of spinel, but does impossible the process of next deintercalation of lithium through the forming of new phase in the intercalation process.

Initial and Zn-substituted lithium-iron spinels own as ionic so electronic type of conductivity; the temper of standards from the temperature of synthesis is instrumental in growth of electronic component of conductivity. Materials obtained are presented in electrical ratio as mesostructural formation of the areas of different type and values of conductivity connected between itself, and a process of charge transference is superposition of processes of charge and mass transference in separate areas and transients processes at their boundaries.

It is shown as a result of the realised complex researches, that lithium-iron spinels obtained can be applied as cathode materials of primary current sources with working voltage $\sim 2,0$ V and high specific capacity and energy.

Key words: spinel, cathode material, conductivity, lithium current sources.

Стаття постуила до редакції 23.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Технологія хемічних джерел струму, а особливо акумуляторів, в останні роки здійснила гігантський стрибок від елементарних батарей на основі водних електролітів до сучасних мініатюрних елементів з літєвим анодом і органічними розчинами електролітів. Проте, виробництво таких джерел, що зумовлене всезростаючим попитом на них, вимагає все нових і нових компонент елементів для забезпечення всіх можливих типорозмірів та експлуатаційних параметрів цих пристроїв. Основна увага приділяється вдосконаленню параметрів позитивного електроду – катоду, яке здійснюється як шляхом підбору нових функціональних матеріалів, так і модифікацією та вдосконаленням існуючих і використовуваних речовин. Таким чином, пошук нових, дешевих та економічно безпечних катодних матеріалів, що мають стабільну структуру і характеристики протягом значного числа циклів «зарядки-розрядки» пристрою, є одним з основних завдань технології літєвих акумуляторів струму. Це завдання, зокрема, вдається вирішити шляхом модифікації оксидів металів літєм і реалізацією нового класу катодних матеріалів – літійованих оксидів. Найбільш вивченими під сучасну пору є літійований оксид кобальту LiCoO_2 та порівняно дешеві літій-марганцеві шпінелі $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, основним недоліком яких є необоротна втрата ємності при циклічних процесах внаслідок протікання бічних реакцій, а саме: розчинення катоду, що супроводжується збільшенням концентрації катіонів Mn^{2+} у розчині електроліту, яка зростає зі збільшенням числа циклів і залежить від природи і дисперсності електропровідної добавки – графіту – у складі активної маси позитивного електроду. Необхідно знайти такий катодний матеріал, який, за високого ступеня "гостьового" навантаження Li^+ , одночасно характеризувався стабільними значеннями розряд – зарядних характеристик за достатньо високих значень струмів обміну та значного числа циклів роботи.

Аналогічність структурної будови до літій-марганцевої шпінелі, доступність і дешевизна сировини та апробованість керамічної технології отримання дозволили запропонувати для використання у ролі катодно-активної інтеркаляційної матриці літій-залізну шпінель. Пілотажні дослідження показали достатньо високі експлуатаційні параметри елементів струму з літєвим анодом, органічним розчином електроліту та катодом на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Тому актуальним виявилось завдання дослідження зв'язку фізико-хімічних характеристик синтезно-модифікованих літій-залізних шпінелей та електрохімічних параметрів катодів літєвих джерел струму (ЛДС), що і стало причиною вибору теми дослідження.

Аналітичний огляд наявної наукової літератури, яка стосується принципів побудови фізико-хімічних джерел електричного струму, вибору елементів електрохімічної системи катод-електроліт-анод, містить основні контрольовані параметри роботи такої системи.

Особливу увагу приділено класифікації та характеристикам матеріалів позитивного електроду літєвих джерел струму – катоду, з'ясовано роль вибору катодно-активних речовин у формуванні надійного літєвого джерела струму з високими експлуатаційними характеристиками.

Найбільш поширений у сучасній промисловості катод літєвого джерела струму на основі літійованого оксиду кобальту, незважаючи на високу надійність, відтворюваність параметрів та поширеність, має цілу низку недоліків, серед яких найбільш вагомими є висока вартість, складна технологія синтезу та токсичність матеріалу, що створює передумови для пошуку більш придатних систем. В останні роки з'явилися публікації, де активно обговорюється можливість та техніко-наукові аспекти застосування у ролі катоду ЛДС літійованого оксиду марганцю із структурою шпінелі. Тим не менше, структура літій-марганцевої оксидної шпінелі містить значну частину йонів змінної валентності, що приводить до формування інших фаз у процесі інтеркаляції літію, а отже, і до нестабільності розрядної кривої ЛДС на основі катоду з LiMn_2O_4 .

Подібність структурної будови та попередні дослідження показали можливість побудови ЛДС з катодом на основі літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, а також необхідність вивчення процесів, що проходять у цій системі при літєвій електрохімічній інтеркаляції. Мотивовано можливість легування системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ йонами цинку для стабілізації заряд-розрядних процесів.

Об'єктом дослідження є чисті та Zn-заміщені літій-залізні шпінелі як катодні матеріали літєвих джерел струму.

Предметом дослідження є структура, фізико-хімічні властивості чистих та Zn-легованих літій-залізних шпінелей, а також електрохімічні характеристики літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

Мета дослідження: з'ясувати роль відхилень від катіонної стехіометрії та режимів синтезу у формуванні кристалічної структури, діелектричних властивостей літій-залізної шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) як катодно-активних речовин літєвих джерел струму.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Синтезувати системи чистої літій-залізної шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ та цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі нестехіометричного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ у квазірівновагових та нерівновагових умовах, дослідити вплив

катионного заміщення на фазовий склад та структуру отриманих систем.

2. Встановити механізми провідності нестехіометричних цинк-заміщених літій-залізних шпінельних оксидів та дослідити характер реалізації провідності у залежності від умов синтезної термообробки.
3. Вивчити основні фізико-хімічні та технологічні фактори, що впливають на контрольовані параметри первинних літійових хімічних джерел струму.
4. Встановити зв'язок електрохімічних та інтеркаляційних параметрів ЛДС із катодами на основі модифікованих систем з особливостями структури та мікроструктури катодно-активних шпінельних оксидів.
5. Дослідити вплив заміщення та умов термообробки на процеси перенесення заряду в електрохімічних чарунках системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – органічний електроліт – металічний літій та процеси інтеркаляції-деінтеркаляції літію у катодну речовину.

I. Експериментальна частина

1.1. Для розв'язання вказаних завдань дослідження застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів і методик, таких як технологічні прийоми синтезу та модифікації, електрохімічні дослідження, X-проміневий фазовий та X-проміневий структурний аналізи, мессбауерівська спектроскопія, спектроскопія електричного імпедансу, а також використано адекватні методи математичної обробки результатів експериментів, що дозволило забезпечити високу достовірність отриманих даних.

1.2. Зразки загального хімічного складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, де $y = 0, 0.1, 0.3, 0.6, 0.8, 1.0$ були синтезовані за керамічною технологією. Вихідними матеріалами для приготування шихти служили оксиди металів Fe_2O_3 , ZnO та гідроксид літію LiOH марки о.ч. Для забезпечення різних структурних форм літій-залізної шпінелі завершальне спікання проводилось двома способами. Зразки синтезувалися за температури 1473 К протягом 5 год., охолодження повільне, разом з пічкою (система 1) та гартування у воді (система 2).

1.3. Деталізовано методика проведення аналізу синтезованих речовин X-проміневим та мессбауерівським методами. X-проміневі дифрактограми отримані на приладі ДРОН-3 у геометрії Брегга-Брентано з використанням $\text{Cu}(K\alpha)$ випромінювання. Аналітична обробка X-проміневих структурних даних здійснювалась за методом Рітвельда.

1.4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} отримані на спектрометрі MS 1104EM. У ролі джерела γ -квантів застосовували Co^{57} у матриці хрому із активністю 100 мКю і діаметром активної плями 8 мм.

1.5. Розглянуто основні принципи математичної обробки експериментальних дифрактограм і мессбауерівських спектрів за допомогою універсальних пакетів програм FullProf та MossWin.

1.6. Вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик електрохімічної системи катод на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – органічний розчин електроліту – металічний літій здійснювалося за двоелектродною схемою. Електрохімічна чарунка збиралася у герметичному боксі, електролітом був обраний 1-молярний розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Розрядні криві зняті за допомогою спеціально сконструйованого приладу, електрохімічна інтеркаляція проводилася у гальваностатичному режимі за густини струму 20 мкА/см^2 .

1.7. Дослідження провідних та діелектричних властивостей зразків реалізовувались на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні частот 0,01 Гц – 100 кГц; при моделюванні використовували програмний пакет FRA-2.

II. Результати та обговорення

2.1. Результати комплексного дослідження чистої літій-залізної шпінелі як катодно-активної речовини.

На рис. 1 наведено розрядні гальваностатичні криві електрохімічних чарунок з катодами на основі синтезованих шпінелей. Напруга відкритого кола становила 3,1-3,2 В, робоча розрядна напруга коливалася у допустимих для практичного використання межах 2,0-2,2 В у широкому діапазоні навантаження літєм, що робило можливим створення 2-х-вольтового елемента струму з катодом на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$.

Питомі значення ємності та енергії при розряді чарунки до 1,5 В приведені у табл. 1. Значно вищі характеристики властиві для системи (1), гальваностатична крива чарунки з катодом на її основі має стабільний стан у ділянці робочих напруг.

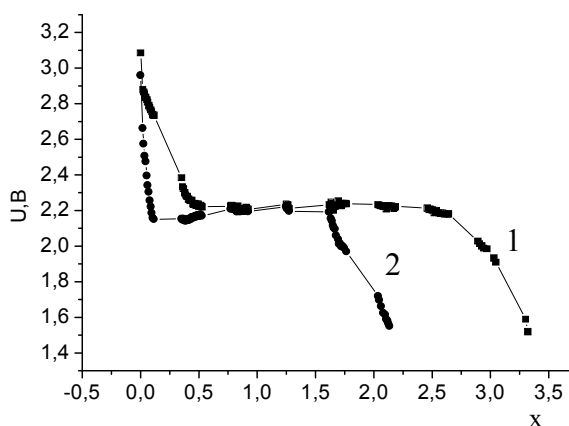


Рис. 1. Розрядні криві електрохімічної чарунки із катодами на основі: 1 – системи (1) (■); 2 – системи (2) (●).

X-промінева фазова аналіза показала на однофазність шпінельної структури отриманих систем (рис. 2). Структурні параметри зразків у залежності від умов синтезу приведені у табл. 2. У дужках вказані катіони, що займають октаедричні (В) позиції.

Розрахунок структурної будови підтверджує спостережуваний рядом дослідників розподіл катіонів літій-залізної шпінелі за підґратками: у тетрапозиціях знаходяться тільки катіони заліза (випадок так званої оберненої шпінелі), а всі йони літію розміщені у октапозиціях. На X-проміневій спектограмі системи (1) (рис. 2) спостерігається наявність додаткових інтенсивних піків у ділянці малих кутів дифракції. Ці рефлекси можна віднести до так званого надвпорядкування, а саме: вздовж кристалографічного напрямку (110) в октапідґратці катіони, валентність яких відріз-

няється більш, як на 2, закономірно розташовуються у співвідношенні 1:3 і просторова група O_h^4 -Fd3m понижується до O^4 -P4₃.

Порівняльні діаграми Нейквіста (рис. 3) приведені для питомих значень дійсної та уявної частини опору зразків за різних режимів термообробки, мають особливості, характерні для обидвох зразків. Так, високочастотну ділянку залежностей $\rho' \sim \rho''$ можна представити як суперпозицію дуг кількох півкіл. На цих частотах еквівалентною електричною схемою зразка є ряд послідовно включених RC-кіл, при цьому величина питомого опору ρ_i визначається як хорда дуги, що лежить на дійсній осі ρ' . Фізичними об'єктами, які формують такі компоненти розкладу твердотільної системи, можуть бути зерна мікроталічної структури та межі зерен полікристалу.

Таблиця 1

Розраховані питомі значення зразків двох систем під час розряду до 1,5 В

Зразок	Час розряду чарунки t, год.	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год./кг	Питома енергія E, Вт·год./кг
Система (1)	189,0	3,31	421,88	928,13
Система (2)	121,0	2,13	271,0	598,60

Таблиця 2

Структурні параметри літій-залізної шпінелі

Зразок	Катйонний розподіл $A_{тетра}[B]_{окта}O_4$	Стала ґратки (нм)	
		експериментальна	теоретична
Система (1)	$Fe_{1,0}[Li_{0,45}Fe_{1,54}]O_{4+\delta}$	0,8320±0,0013	0,8323
Система (2)	$Fe_{1,0}[Li_{0,44}Fe_{1,56}]O_{4+\delta}$	0,8323±0,0013	

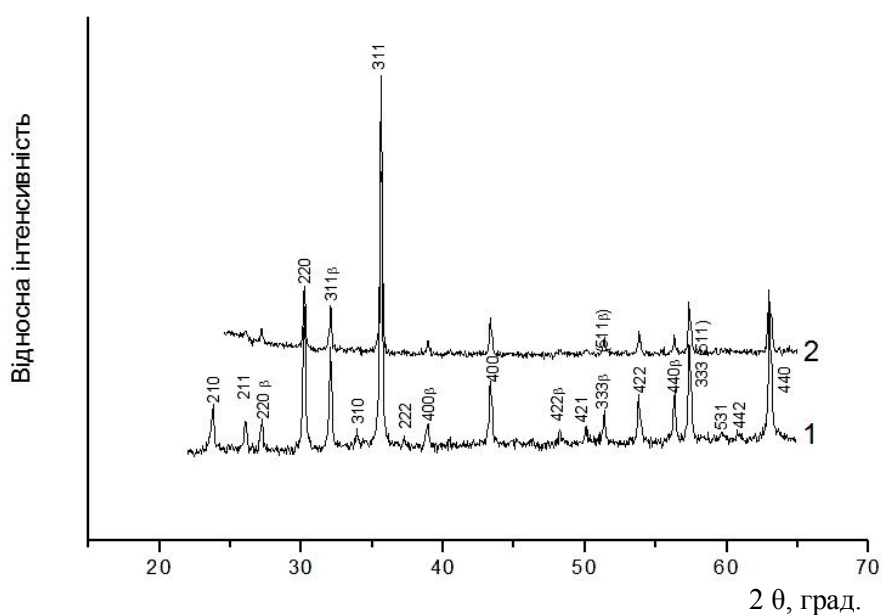


Рис. 2. Дифрактограми шпінелей типу $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, отриманих різними способами: 1 – повільне охолодження (система (1)); 2 – гартування у воді [система (2)].

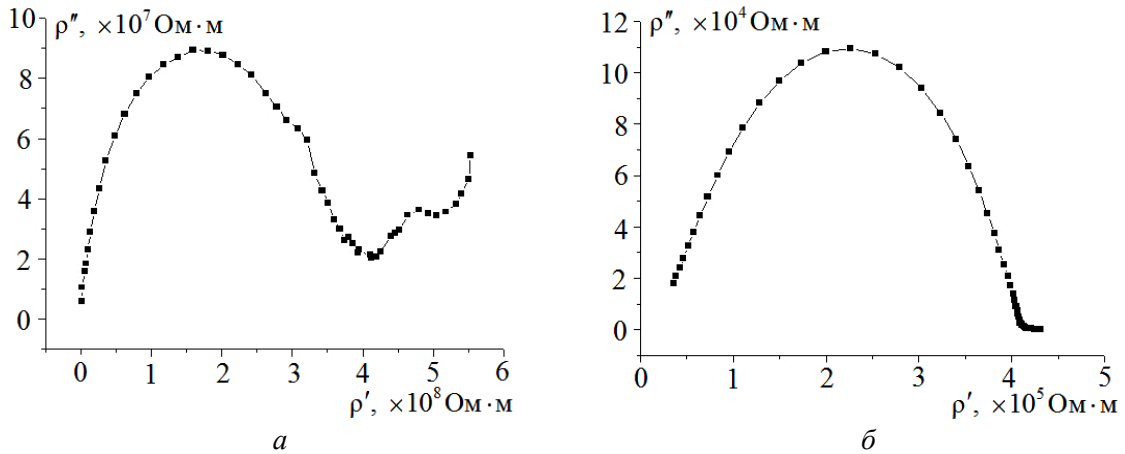


Рис. 3. Діаграми Нейквіста для питомих значень дійсної та уявної частини опору: *a* – система (1); *б* – система (2).

Таблиця 3

Питомі значення електричних параметрів компонент системи на постійному струмі

Компоненти	Система (1)		Система (2)	
	σ_i (Ом ⁻¹ ·м ⁻¹)	ϵ_i	σ_i (Ом ⁻¹ ·м ⁻¹)	ϵ_i
1	$5,35 \cdot 10^{-4}$		$4,52 \cdot 10^{-2}$	
2	$3,43 \cdot 10^{-5}$	1,4	$6,07 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^2$
3	$7,22 \cdot 10^{-6}$	11,7	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^3$
4	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$1,85 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,72 \cdot 10^2$
5	$9,79 \cdot 10^{-6}$	2,16	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^3$
6	-	-	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^4$

Для елементів розкладу височастотної частини імпедансних спектрів обчислено питомі значення провідності σ_i та діелектричних проникностей ϵ_i компонент електричної системи на постійному струмі (табл. 3). Перша компонента розкладу відповідає омичній частині опору (незалежній від частоти). Вище значення питомої електропровідності цієї компоненти зразка системи (2) свідчить про існування включень структури, між якими сформовано добрий електричний контакт і які мають провідність, подібну до металічної. Таким типом провідності можуть володіти певні ділянки на межі зерен, а при загартуванні від температури синтезу у цій ділянці формується порівняно високодисперсний стан, сформований за рахунок розтріскування кристалітів і зростання паралельної участі межі зерен у перенесенні заряду.

Для всіх систем характерна наявність йонної складової провідності, про що свідчать годографи у формі чітко вираженої поляризаційної вітки у низькочастотній ділянці діаграм, більш вираженої у зразку системи (1).

Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} зразка системи (1), до і після електрохімічної інтеркаляції, отримані за кімнатної температури, наведено на рис. 4 (результати розшифровки приведені в табл. 4).

За структурою спектр вихідного зразка складається із двох магнітних зєєманівських секстиплетів від йонів феруму у тетра- та октапозиціях та парамагнітного дублету ($S \sim 1,7\%$), із високим значенням $Q_s = 2,55-2,56$ мм/с утвореного від йонів Fe^{57} у низькоспіновому стані (Fe^{2+}) у октапозиціях.

Параметри розшифровки спектрів (табл. 4) свідчать про розподіл феруму за підґратками у співвідношенні $Fe_{окта} : Fe_{тетра} = 3:2$, що підтверджує катйонний розподіл, отриманий із даних Х-променевої дифракції. Проведено порівняння спектру від інтеркальованої катодної речовини (рис. 4, б; табл. 4) із вихідним спектром (рис. 4, а; табл. 4). Секстиплет №2 з $H_{эфф} = 49,30$ Тл, та інтегральною інтенсивністю $\sim 32\%$ за параметрами добре відповідає підспектру вихідного зразка, зумовленого атомами Fe^{3+} у тетрапозиціях. У порівнянні з вихідним зразком $H_{эфф}$ незначно зменшилось, зросли значення ізомерного зсуву ($I_s = 0,75$ мм/с), що, очевидно, спричинено зростанням долі ковалентної складової хемічного зв'язку. Секстиплетна лінія підспектру від йонів феруму в октапозиціях інтеркальованого зразка розщеплюється на 5 магнітних підспектрів, решту інтенсивності ($\sim 28,3\%$) перерозподілено на появу лінії квадрупольного дублету з параметрами $I_s = 0,52$ мм/с, $Q = 0,78$ мм/с. Оскільки інтенсивність

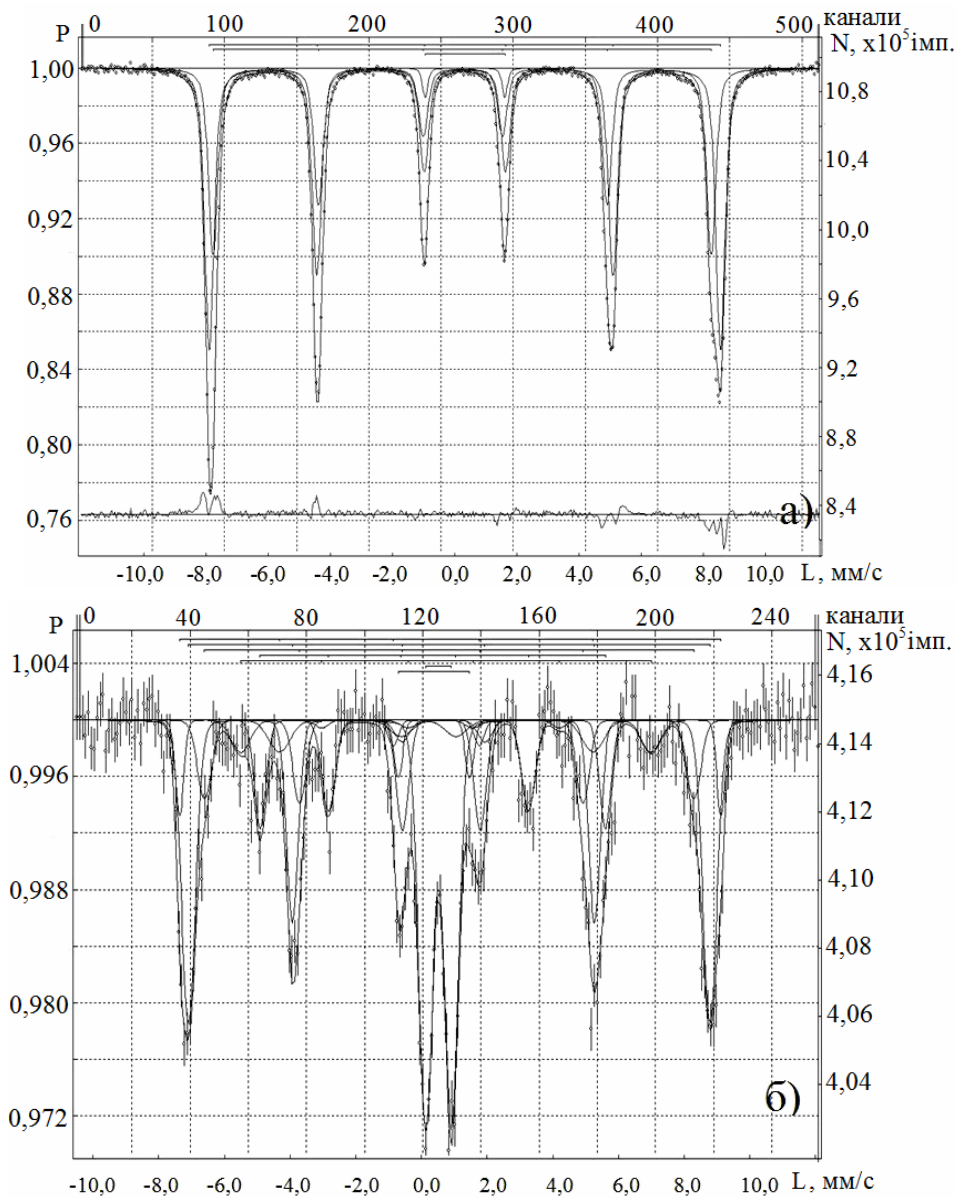


Рис. 4. Мессбауерівські спектри поглинання Fe^{57} від зразків літій-залізної шпінелі: а – системи (1); б – відпрацьованого катодного матеріалу.

Таблиця 4

Параметри розшифровки мессбауерівських спектрів систем (1) і (2): $H_{\text{ефф}}$ (Тл) – напруженість магнітного поля на ядрах Fe^{57} ; IS, мм/с – хемічний зсув відносно α -Fe; Q (мм/с) – квадрупольне розщеплення; W (мм/с) – ширина лінії

№ підспектра	1	2 (тетра)	3	4	5	6	7	Похибка
Система (1)								
S, %	59,21	39,12	1,68	-	-	-	-	$\pm 0,01$
$H_{\text{ефф}}$, Тл	51,04	49,74	-	-	-	-	-	$\pm 0,05$
IS, мм/с	0,34	0,26	0,34	-	-	-	-	$\pm 0,01$
Q, мм/с	0,001	-0,02	2,56	-	-	-	-	$\pm 0,01$
W, мм/с	0,36	0,36	0,20	-	-	-	-	$\pm 0,01$
Система (1) після інтеркаляції Li^+								
S, %	8,33	32,15	15,75	2,75	12,82	26,34	2,04	$\pm 0,01$
$H_{\text{ефф}}$, Тл	51,19	49,30	46,26	38,78	32,64	-	-	$\pm 0,05$
IS, мм/с	0,66	0,75	0,72	0,66	0,28	0,52	0,38	$\pm 0,01$
Q, мм/с	0,43	0,17	0,24	0,16	0,13	0,78	2,17	$\pm 0,01$
W, мм/с	0,29	0,51	0,51	0,68	0,41	0,51	0,31	$\pm 0,01$

квадрупольного дублету, ідентифікованого як підспектр Fe^{2+} , залишається незмінним, то це може служити підтвердженням інтеркаляції Li^+ тільки у тетрапідратку з наступним витісненням йонів Fe^{3+} (тетра) в октаедричну підсистему, а саме у незаповнені 16 с октаедричні позиції.

Незначне підсилення в інтеркальованому зразку низькоспінової дублетної лінії слід пов'язати з перехідними електронними процесами $Fe_{окта}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{окта}^{2+}$, у ході яких йон $Fe_{окта}^{3+}$ частково відновлюється.

2.2. Результати комплексного дослідження цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі як катодно-активної речовини ЛДС. Заміщення цинком дозволяє створити значну нестехіометрію і високу концентрацію дефектів при збереженні однофазності структури (до $y < 0,6$).

На рис. 5 представлено зміну сталої ґратки шпінелі у залежності від вмісту йонів Zn^{2+} . Зростання ступеня заміщення ($y > 0,3$) приводить до руйнування однофазної системи і випадання у процесі синтезу незначної кількості (до 6 %) фази $LiFeO_2$ з кубічною структурою (просторова група $Fm\bar{3}m$). Високий ступінь нестехіометрії у складі шихти ($y = 1,0$) веде до випадання вільного оксиду ZnO у великій кількості (до 15 %). Зміна параметра ґратки шпінелі від вмісту цинку в речовині приводить до майже лінійної залежності. Розрахована за співвідношенням Пуа теоретична залежність $a(y)$ теж є майже лінійною і добре співпадає із експериментом, що може свідчити про адекватні моделі розподілу катіонів за окта- та тетраедричними порожнинами гранецентрованої кубічної ґратки шпінелі, отримані X-проміневим методом.

Зростання параметра ґратки a зумовлене входженням більших за розміром йонів Zn^{2+}

(0,074 нм) у тетрапорожнини, тобто за рахунок деформації тетраедрів із оксигенних лігандів (йонний радіус Fe^{3+} становить 0,042 нм).

γ -спектри поглинання Fe^{57} обох серій режимів синтезу змінюються від упорядкованої магнітної структури з незначним парамагнітним дублетом при $y=0,0$ до структури з немагнітним впорядкуванням уже при $y=0,6$. Гартування веде до зменшення парціального вмісту парамагнітної фази. При ступені заміщення $y=0,6$ у системі (1) спостерігаються релаксаційні мессбауерівські спектри із практично неперервним розподілом надобмінних взаємодій. Прийнятний результат розшифровки (табл. 4) було отримано у випущенні неперервного розподілу величини квадрупольного розщеплення і відсутністю магнітвпорядкованої фази, що пояснюється додатковим руйнуванням оксигенних поліедрів при повільному охолодженні для забезпечення умови електронейтральності. Виділено три дублети із значеннями $Q_1=0,53$ мм/с $Q_2=1,24$ мм/с, $Q_3=2,12$ мм/с та відповідними ймовірностями $P_{Q1} = 79\%$, $P_{Q2} = 15\%$ $P_{Q3} = 6\%$, які відповідають існуванню феруму із проміжною валентністю $Fe^{2+...+3}$ до чітко Fe^{+3} .

Для системи (2) зберігаються залишки магнітвпорядкованої фази у порівнянні з негартованими значеннями магнітних ефективних полів на резонансних ядрах $H_{ef1}=11,5$ Тл, $H_{ef2}=15,0$ Тл, $H_{ef3}=17,0$ Тл, $H_{ef4}=21,5$ Тл, $H_{ef5}=26,0$ Тл, $H_{ef6}=30,0$ Тл із відповідними ймовірностями $P_{ef1}=11\%$, $P_{ef2}=9\%$, $P_{ef3}=12\%$, $P_{ef4}=26\%$, $P_{ef5}=15\%$, $P_{ef6}=27\%$. Це свідчить про порушення умови електронейтральності у результаті гетеро-валентного заміщення Zn^{2+} і наступного гартування.

Таким чином, із збільшенням кількості вкоріненого цинку з'являється декілька магнітвпорядкованих підспектрів, таких як в окта-, так і

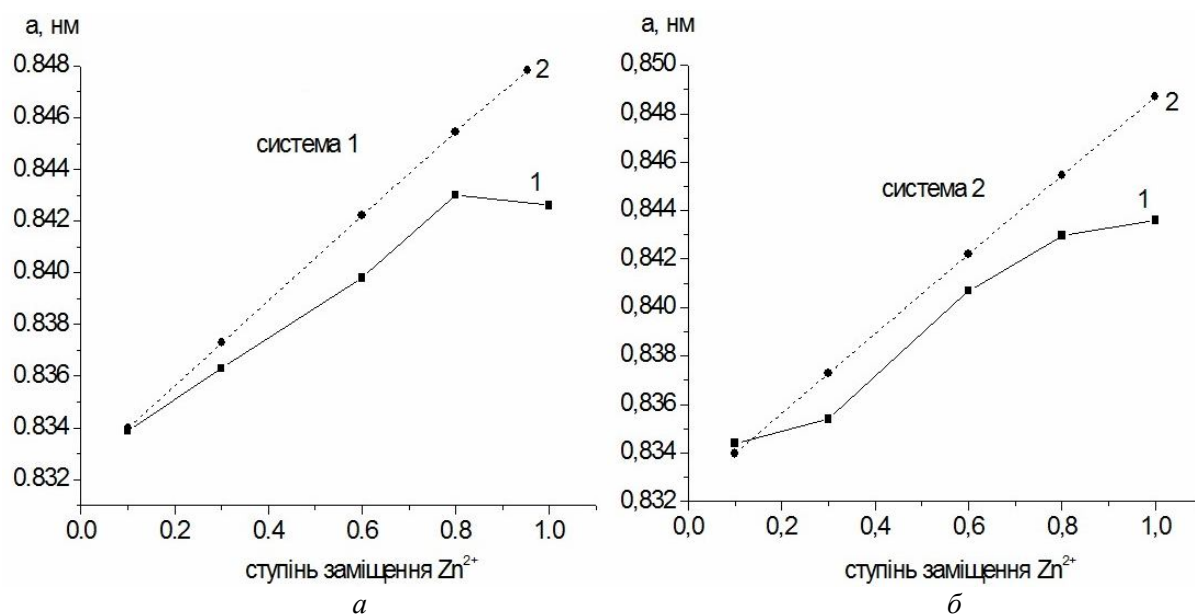


Рис. 5. Залежність сталої ґратки a шпінельної фази від вмісту йонів Zn^{2+} зразків системи (1) (а) та системи (2) (б): 1 – експеримент; 2 – теорія.

в тетрапідсистемах, викликаних різним оточенням феруму. Гартування приводить до зростання ступеня магнітного впорядкування. Така закономірність зберігається за високих ступенів вкорінення йонів цинку, які локалізуються у тетрапозиціях.

Розрядні криві, що отримані під час розряду електрохімічних чарунк з катодами на основі шпінелі складу $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, у залежності від ступеня заміщення цинком приведені на рис. 6. У табл. 5 приведені результати обчислення розрядних характеристик відповідних електрохімічних систем.

Усі системи відзначаються широкою розрядною ділянкою розрядної кривої із стабільним значенням робочої напруги. Аналіза розрядних кривих і їх співставлення з катйонним розподілом у шпінелі для цинк-заміщених літій-залізних оксидних систем показали на те, що

найвищими показниками властивостей характеризуються шпінелі, у яких, внаслідок заміщення, йони феруму витісняються із тетрапозицій, а забудова тетраедрично скоординованої підґратки здійснюється за рахунок катйонів цинку.

Діаграми Нейквіста від конденсаторних систем графітовий електрод – $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ – графітовий електрод показали, що для усіх зразків системи (1) характерна наявність йонної складової провідності, про що свідчать годографи у формі півкола і чітко вираженої поляризаційної вітки, яка прямує до нескінченности за низьких частот. Як приклад, приведено імпедансний спектр зразка $y=0,3$. Для системи (2) характерна сильна залежність вигляду діаграм Нейквіста від складу зразка. Для зразків серії (2) ($y=0,3$ та $y=1,0$) характерна омична провідність, про що свідчать годографи у формі одного чи декількох півкіл (рис. 7).

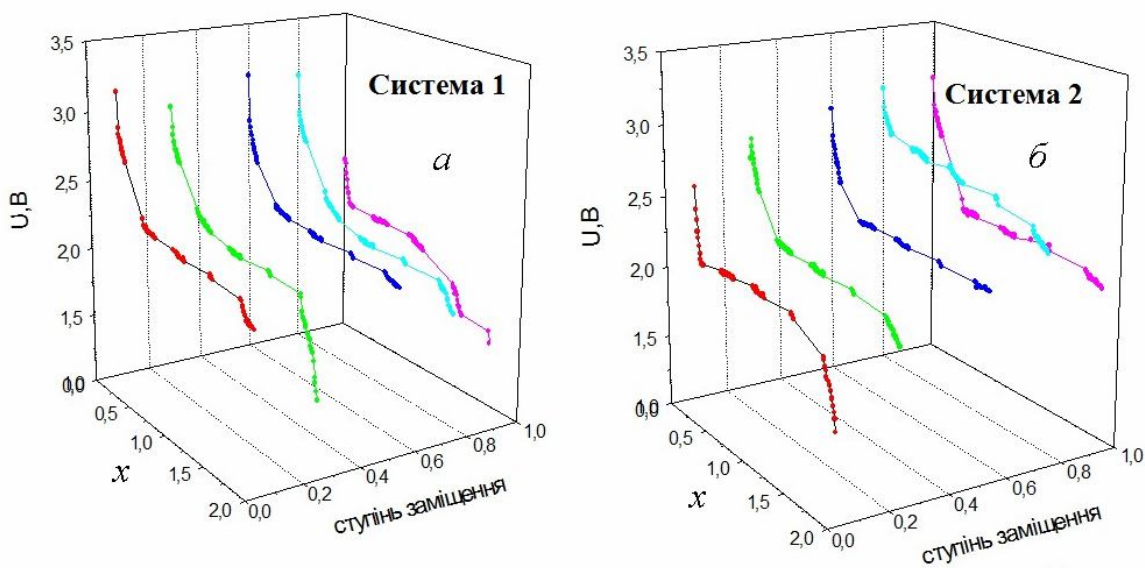


Рис. 6. Розрядні криві електрохімічної чарунки з катодами на основі Li – Fe-шпінелі, заміщеної йонами цинку: а – система (1); б – система (2) [x – «гостьове» навантаження йонами літію на формульну одиницю шпінелі].

Таблиця 5

Розрядні параметри електрохімічних чарунк на основі цинк-заміщеної літій-залізної шпінелі

Зразок	Час розрядки t, год.	«Гостьове» навантаження x (на формульну одиницю шпінелі)	Питома ємність C, А·год./кг	Питома енергія E, Вт·год./кг
Система (1)				
y=0.1	116,5	2,1	260,0	595,8
y=0.3	116,5	2,1	260,0	580,9
y=0.6	170,5	3,1	380,6	815,9
y=0.8	118,5	2,2	264,5	555,5
y=1.0	92,5	1,7	206,5	409,2
Система (2)				
y=0.1	99,5	1,8	222,1	447,5
y=0.3	121,0	2,2	270,1	603,4
y=0.6	189,5	3,4	422,9	938,2
y=0.8	236,0	4,3	526,8	1335,9
y=1.0	146,5	2,6	327,0	714,5

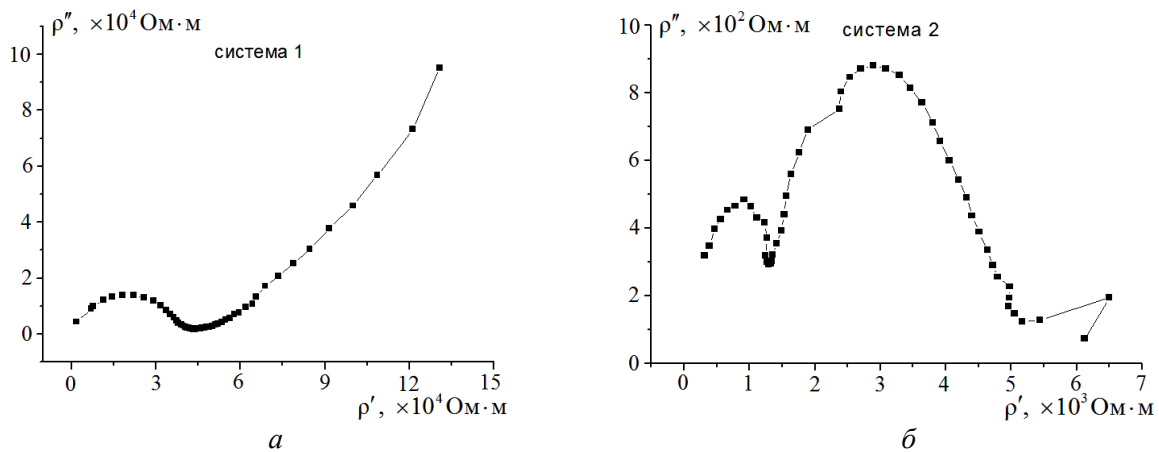


Рис. 7. Діаграми Нейквіста для питомих значень дійсної та уявної частини опору зразків $y=0,3$: а – система (1); б – система (2).

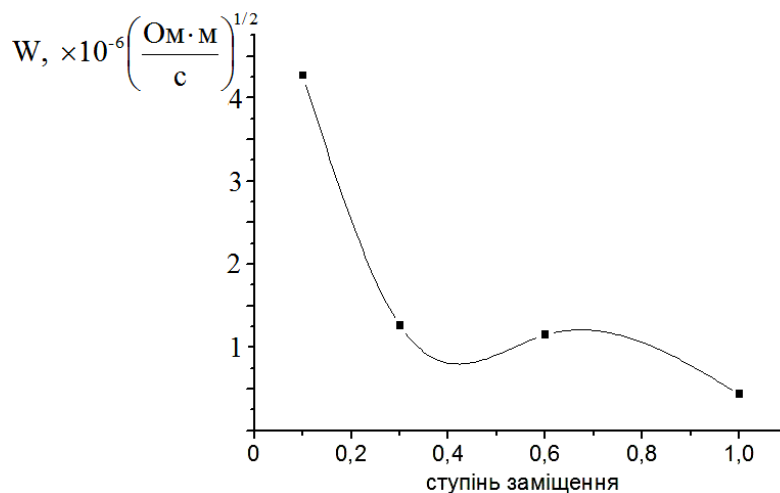


Рис. 8. Залежність коефіцієнта Варбурга від вмісту йонів Zn^{2+} (система 1).

На рис. 8 приведені значення параметра електрохімічної дифузії (елемента Варбурга) у залежності від складу зразка системи (1). В еквівалентній схемі зразків системи (2) елемент Варбурга присутній тільки у зразку із заміщенням $y = 0,1$. Можливо, у решти зразків йонна літєва провідність блокується за рахунок утворення перехідних ділянок та мікротріщин на межі фаз, утворених у процесі швидкого охолодження.

Значення параметра елемента Варбурга (W), пропорційного до коефіцієнта електрично стимульованої дифузії W , зменшується із зростанням вмісту цинку у зразках від $0,4 \cdot 10^{-5}$ до $0,410^{-6} (\text{Ом}\cdot\text{м}/\text{с})^{1/2}$ при зростанні вмісту цинку на формульну одиницю шпінелі від $y = 0,1$ до $y = 1,0$.

При цьому також спостерігається зростання питомих опорів на стадії електронного перенесення заряду практично у всіх виділених елементах еквівалентної схеми, якими, як було зазначено вище, можуть служити зерна фаз, межі зерен, міжфазні ділянки перехідного складу.

Таким чином, в електричному відношенні отриману речовину можна уявити як мезоструктурне утворення сполучених між собою ділянок різного типу і значень провідності, а процес перенесення заряду у цьому випадку є

суперпозицією процесів перенесення заряду і маси в окремих ділянках і перехідних процесів на їх межах.

Висновки

Комплексні структурні, електрофізичні та електрохімічні дослідження літій-залізних шпінелей показали, що:

1. Кристалічна структура та сприятливі енергетичні характеристики незаповнених катйонних позицій шпінельних оксидів стехіометричного ($Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$) та нестехіометричного ($Li_{0,5}Fe_{2,5-y}Zn_yO_4$) складів відкриває можливість до електрохімічної літєвої інтеркаляції у ці структури з “гостьовим” навантаженням Li^+ до $x = 3,1$ на формульну одиницю матриці “господаря”. Значна рухливість йонів літію у таких структурах визначає їх високі електрохімічні параметри, що створює передумови для виготовлення літєвого електрохімічного джерела струму з високими експлуатаційними характеристиками.

2. Структура ґратки літій-залізної шпінелі, синтезованої за керамічною технологією, визначається способом охолодження від температури синтезу. У повільно охолоджених зразках

спостерігається поява надструктурних впорядкувань катіонів в октаедрично-скоординованій підґратці шпінелі, яка проявляється у чергуванні катіонів у напрямку $\langle 110 \rangle$ кубічної ґратки у співвідношенні $\text{Fe}^{3+}:\text{Li}^+ = 3:1$.

3. Синтезне неізовалентне заміщення катіонів Fe^{3+} на Zn^{2+} повністю ліквідує надструктурне впорядкування і приводить до формування високодефектної шпінелі із локалізацією йонів Zn^{2+} у тетрапідґратці, причому стала ґратки, а отже і розмір незаповнених катіонних позицій, зростає із ступенем заміщення. У випадку квазірівновагового синтезу зразків ступінь інтеркаляції Li^+ зростає із заміщенням Zn^{2+} у межах існування однофазної шпінельної структури.

4. Синтезовані шпінельні структури можна представити як колоїдну систему просторових ділянок із різним значенням провідності та діелектричних параметрів, існування яких забезпечують системи зерен, меж зерен, а також мезоструктурні утворення у середині кристалітів, що проявляються у різних статистичних закономірностях заповнення катіонами окта- та тетрапозицій. Йонна провідність Li^+ під час заміщення $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ зменшується у зв'язку з утворенням додаткових меж розділу фаз під час гартування зразків, що створює перешкоди для напрямленої дифузії літію.

5. Літій-залізнi шпінелі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ є перспективними катодними матеріалами первинних літєвих джерел струму з робочою напругою $\sim 2,0\text{-}2,2$ В, здатними віддавати заряд 421 А-год./кг для системи (1) та 271 А-год./кг для системи (2) і накопиченою енергією 928 Вт-год./кг та 598 Вт-год./кг для системи (1) і (2) відповідно.

6. Високий ступінь синтезного легування катодної матриці цинком веде до збільшення питомих параметрів розрядних характеристик, проте утворення при цьому фази LiFeO_2 викликає двоступінчастий характер гальваностатичного режиму розряду джерела струму.

7. Електрохімічна інтеркаляція Li^+ здійснюється за таким механізмом: вкорінюючись у тетрапозиції, йони Li^+ витісняють з них йони Fe^{3+} у незайняті октаедричні позиції з утворенням стабільної фази типу кам'яної солі при граничному навантаженні $x \sim 1$. Подальша інтеркаляція здійснюється у новоутворену фазу та на межі розділу. Утворення нової інтеркаляційної стабільної фази унеможливає процес деінтеркаляції літію, а отже, і створення джерела зворотної дії.

8. Легування літій-залізнi шпінелі йонами Zn^{2+} , енергетично схильних тільки до тетраоточення лігандами, перешкоджає дифузійним процесам; вкорінені йони літію локалізуються у незаповнених вузлах тетрапідґратки і можуть бути деінтеркальовані із структури шпінелі у процесі заряду джерела струму.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше експериментально показано, що кристалічна будова та фізико-хімічні властивості стехіометричних керамічно-синтезованих літій-залізних оксидних шпінелей дозволяють ефективно використовувати їх у ролі катодного матеріалу літєвих джерел струму з робочою напругою $\sim 2,2$ В та питомою ємністю до 421 А-год./кг.

2. Вперше виявлено, що спосіб синтезу на його завершальному етапі суттєво впливає як на електричні властивості системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, так і на інтеркаляційні характеристики матеріалу по відношенню до електрохімічного вкорінення Li^+ . Гартування зразків від температури синтезу сприяє зростанню йонної складової провідності, але зменшує максимальне значення вкоріненого електрохімічним способом літію приблизно у 2 рази.

3. Вперше показано, що електропровідність систем $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$, синтезованих за керамічною технологією і охолоджених від температури синтезу за двома програмами, реалізується як за електронним обмінним, так і йонним механізми. Переважання того чи іншого механізму залежить від ступеня заміщення Zn і режиму синтезної термообробки.

4. Вперше запропоновано і показано адекватність еквівалентної електричної схеми електрохімічних чарунок з літєвим анодом, катодом на основі досліджуваних шпінельних оксидів та органічним електролітом. Змодельовано процес розряду літєвого джерела струму у гальваностатичному режимі. Показано вплив складу, способу синтезу матеріалу катоду та структурних утворень на характеристики компонент еквівалентної схеми. Виявлено зростання інтенсивності поляризаційної складової у процесі електрохімічної інтеркаляції літію у структуру модифікованої літій-залізнi шпінелі.

5. Вперше експериментально доведено, що електрохімічна інтеркаляція літію у шпінельний оксид здійснюється шляхом заповнення йонами літію кристалографічних порожнин з тетраедричним лігандним оточенням з наступним витісненням тетраедрично локалізованих йонів Fe^{3+} у незаповнені октаедричні позиції.

Практичне значення отриманих результатів

1. Запропоновано метод отримання катодного матеріалу для літій-йонних хімічних джерел струму, який має високі енергетичні та ємнісні характеристики.

2. Розроблено методику діагностики електрохімічних властивостей катодного матеріалу на основі аналізу їх провідних та діелектричних властивостей.

3. Отримано лабораторні зразки літєвих розрядну напругу, тривалий час розряду і високі хемічних джерел струму, які мають сталу експлуатаційні характеристики.

Література

1. **Гасюк І.М.** Катодні матеріали літєвих джерел струму на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ / І.М.Гасюк, І.М.Будзуляк, С.А.Галігузова, В.В.Угорчук, Л.С.Кайкан // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, №3. – С. 613-622.
2. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізни шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Металлофізика и новейшие технологи. – 2009. – Т. 32, №12. – С. 1719-1729.
3. **Остафійчук Б.К.** Структурні особливості гетеровалентно-заміщених $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ -шпінелей / Б.К. Остафійчук, І.М. Гасюк, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський, М.Я. Січка // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №3. – С. 479-487.
4. **Гасюк І.М.** Интеркаляционные процессы в лазерно облученном рутиле, модифицированном $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 / И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6, № 2. – С. 86-91.
5. **Гасюк І.М.** Мессбауерівське і рентгеноструктурне дослідження Mg -заміщених літій-залізних шпінелей / І.М. Гасюк, Л.С. Кайкан, С.А. Галігузова, П.П. Якубовський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута. – 2009. – Вип. 438. – С. 100-106.
6. **Пат. 81673** (Україна), МПК Н 01 М 4/24, Н 01 М 4/36, Н 01 М 4/52, С 01 G 49/02. Літій-іонний електричний акумулятор / Остафійчук Б.К., Гасюк І.М., Угорчук В.В., Галігузова С.А., Кайкан Л.С.; Прикарпатський національний у-т ім. В. Стефаника. Опубл. 25.01.08 – № а200511903.
7. **Гасюк І.М.** Про можливість застосування літій-залізної шпінелі в якості катодного матеріалу хімічного джерела струму / І.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: X міжнародна конференція МКФТТПН-Х. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 150-151.
8. **Галігузова С.А.** Нерівноважний синтез Zn -заміщених літій-залізних шпінелей / С.А. Галігузова, Л.С. Кайкан, І.П. Яремій, В.В. Бачук // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: X міжнародна конференція МКФТТПН-Х. – Івано-Франківськ, 2005. – Т. 2. – С. 176-177.
9. **Гасюк І.М.** Диэлектрические и интеркаляционные свойства цинкзамещенных шпинелидов / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морушко // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: IX международная конференция (Россия, Уфа 14-18 августа 2006). – Уфа, 2006. – С. 111-114.
10. **Гасюк І.М.** Использование модифицированной литий – железной шпинели в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, В.В. Угорчук, С.А. Галигузова // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: IX международная конференция (Россия, Уфа 14-18 августа 2006). – Уфа, 2006. – С. 98.
11. **Гасюк І.М.** Вплив температури спікання на провідні властивості системи $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: XI міжнародна конференція МКФТТП – XI. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 213-214.
12. **Гасюк І.М.** Применение литий-железных шпинелей в качестве катодных материалов ЛИТ / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова // XIV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием; Россия, Екатеринбург 10-14 сентября 2007). – Екатеринбург, 2007. – Т. 2. – С. 40.
13. **Гасюк І.М.** Синтезное модифицирование катодного материала ЛИТ на основе литий-железной шпинели / И.М. Гасюк, С.А. Галигузова, О.В. Морушко // VII Международная конференция “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетике” и X международная конференция “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Россия, Саратов 23–27 июня 2008). – Саратов, 2008. – С. 44-46.
14. **Гасюк І.М.** Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ у Zn - заміщені літій – залізни шпінелі / І.М. Гасюк, С.А. Галігузова, В.В. Мокляк // Современные проблемы физики металлов: Международная конференция Национальная академия наук Украины, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова (Украина, Киев 7-9 октября 2008). – Киев, 2008. – С. 172-173.

Галігузова С.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри будівництва Університету права імені Короля Данила Галицького.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 544.022.384+549.731.1

Т.Р. Татарчук

Механізм синтезу літійвмісних феритів, реакційна здатність та прогнозування властивостей

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Наведено теоретичні та експериментальні дослідження механізмів твердофазного синтезу літій-натрієвих та літій-цинкових феритів, що супроводжуються утворенням дефектних фаз та включають залучення антиструктури.

Прискорюючий вплив Na_2CO_3 на швидкість утворення шпінельного фериту літію пояснено поверхнево-активною дією натрій карбонату при вмісті його в суміші Fe_2O_3 та Li_2CO_3 8 % по Me^+ .

На основі X-проміневих досліджень, даних хемічної фазової аналізи встановлено кристалоквазіхемічний склад літій-цинкових феритів, який дає принципово нову інформацію про фізико-хемічні властивості (електричні, магнітні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.). Йони літію (при вмісті від 7,14 до 4,43 ат.%) стабілізують обернену структуру шпінелей, а йони цинку (при вмісті від 5,43 до 14,29 ат.%) посилюють її нормалізацію. Показано вплив катйонного розподілу в шпінельній ґратці на реакційну здатність та каталітичну активність феритів. Вперше встановлено взаємозв'язок магнітних та хемічних властивостей.

Встановлено, що механізм каталізу, відповідно до кристалоквазіхемічної моделі, включає утворення та анігіляцію антиструктури і електронно-діркових пар. Утворення вакансій експериментально спостерігалось при відновленні феритів в атмосфері карбон (II) оксиду.

Показано, що теоретичне прогнозування фізико-хемічних властивостей необхідне при використанні нових функціональних матеріалів, при цьому воно неможливе без точного кількісного врахування впливу дефектів кристалічної будови та домішок.

Ключові слова: шпінель, літій-натрієві ферити, літій-цинкові ферити, кристалоквазіхемічний склад, антиструктура, вакансія.

T.R. Tatarchuk

Mechanism of Synthesis of Lithiumcontaining Ferrites, Reactionary Ability and Properties Forecasting

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

It was considered theoretical and experimental investigation solid phase syntesis's mechanism of lithium-sodium and lithium-zinc ferrites, which accompanimented by formation defect phases and included enlisting of antistructure.

On the basis of x-ray investigation, dates of chemical phase analysis it is determined crystalquasychemical composition of lithium-zinc ferrites, which gives fundamentally new information about there physical-chemical characteristics (electrical, magnetic, optical, reactionary, catalytic activity etc.). Lithium (from 7,14 to 4,44 at.%) stabilize inverse spinel structure, but zinc (from 5,43 to 14,29 at.%) amplify there normalization.

It is shown the influence of cation distribution in spinel lattice on reactionary ability and catalytic activity of ferrites. For the first time it is determined correlation between magnetic and chemical properties.

The mechanism of catalysis, accordingly crystalquasichemical model, includes formation and annihilation antistructure and electron-hole pairs. It is experimental observe the formation of vacancies towards reduction of ferrites in the carbon (II) oxide atmosphere.

It is shown, that theoretical forecasting of physical and chemical properties are necessary in the use new functional materials; but it is impossible without exact quantitative taking into account the influence of defects of crystal building and admixture.

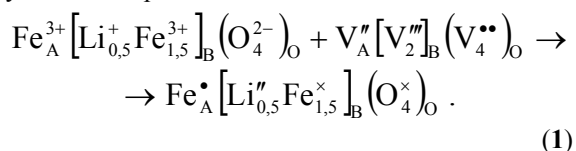
Key words: spinel, lithium-sodium ferrites, lithium-zinc ferrites, crystalquasichemical composition, antistructure, vacancy.

Стаття постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Серед матеріалів, необхідних для розвитку окремих галузей виробництва, важливе місце посідає такий суттєво відмінний клас неорганічних сполук як ферити, що відносяться до структурного типу шпінелі. Особливий інтерес викликають літійвмісні ферити, які належать до важливих магнітних матеріалів і широко використовуються в сучасній електроніці. Проте до останнього часу була достатньо розроблена тільки фізика магнітних матеріалів, включаючи ферити, тоді як хемії практично не існувало, якщо не враховувати окремих робіт емпіричного і напівемпіричного характеру.

Проведено критичний огляд основних теоретичних та експериментальних робіт, присвячених дослідженню шпінельних феритів у системах Li-Fe-O, Li-Na-Fe-O, Li-Zn-Fe-O, Zn-Fe-O, Na-Fe-O. Викладено основні уявлення про кристалохемічні особливості будови, хемічний зв'язок феритів-шпінелей (по методу валентних зв'язків, методу молекулярних орбіталей, теорії кристалічного поля), розглянуто природу магнетизму та електропровідність феритів. Наводиться метод Пуа, який представляє особливий інтерес для хемії твердого тіла, оскільки дозволяє визначити параметр ґратки в залежності від значення міжатомних відстаней. Значна увага приділена висвітленню кристалоквазіхемічної моделі в хемії твердого тіла, яка виступає основою для пояснення всіх процесів та фізико-хемічних властивостей. На відміну від квазіхемії, де дефекти розглядаються без врахування кристалічної структури та її координаційних поліедрів, кристалоквазіхемічний метод базується на вченні про кристалічну будову речовини. Кристалоквазіхемія дає принципово нові можливості при вивченні реакційної здатності та каталізу, при дослідженні фізичних властивостей кристалів, особливо магнітних, електричних та оптичних. Для отримання кристалоквазіхемічного складу фериту шпінельної структури необхідно антиструктуру шпінелі сумістити з кристалохемічними складовими:



У даному записі:

“•” означає надлишковий позитивний заряд;

“'” – надлишковий негативний заряд;

“x” – ефективний нульовий заряд. Вакансії в тетраедричній підґратці позначаються V_A'' , в октаедричній – V_B^m , у підґратці кисню – $V_O^{\bullet\bullet}$.

Проаналізовано наявні в літературі дані про реакційну здатність шпінельних феритів і показано, що вона мало досліджена, зокрема при вивченні каталітичних властивостей чітко не вказується механізм каталізу, а саме природа активних центрів адсорбції, а хемічні властивості не вивчалися зовсім. У літературі приділено багато уваги методам прогнозування, які на сьогодні є дещо застарілими і потребують більш сучасного підходу до пояснення фізико-хемічних властивостей і створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

Відомо, що більшість хемічних властивостей матеріалів, їх реакційна здатність, каталітична активність визначаються дефектами того чи іншого типу, які властиві всім без винятку твердим тілам. Тому дослідження проблем, пов'язаних з аналізом дефектів у кристалах, залишаються актуальними у хемії твердого тіла. У той же час, багато питань про вплив природи і концентрації дефектів на властивості неорганічних речовин залишаються нез'ясованими.

Не дослідженим є механізм і кінетика синтезу літійвмісних феритів особливо на стадії зародження і формування шпінельних фаз, що є досить важливим для встановлення основних закономірностей протікання твердофазних реакцій у широкому інтервалі температур.

Для розуміння природи хемічних взаємодій літійвмісних феритів необхідне знання їх кристалічної структури, оскільки ряд важливих властивостей можна пояснити, встановивши розподіл йонів по тетра- та октаедричних кристалографічних позиціях шпінельної ґратки. Крім того, розподіл катіонів металів використовується при розробці та прогнозуванні властивостей нових багатокомпонентних феритів з необхідними для практичного застосування функціями.

Дискусійним залишається питання з'ясування природи та зарядності так званих дефектних активних центрів адсорбції з рідкого та газоподібного середовищ. При цьому літійвмісні

ферити зі структурою шпінелі можуть бути використані в якості модельних каталітичних систем для дослідження ролі дефектів у каталітичних процесах. Вивчення реакційної здатності, загальних закономірностей та механізму хемічних реакцій за участю дефектів – необхідна теоретична основа для проведення регульованих синтезів.

Актуальним є питання вивчення взаємодії у системі «тверде – рідке» в плані накопичення експериментальних даних по встановленню закономірностей поведінки літійвмісних феритів у кислих та лужних середовищах, що визначатиме умови та галузі їх додаткового використання. При цьому залучення принципово нового у хемії твердого тіла кристалоквазіхемічного методу до аналізу стехіометричних та нестехіометричних кристалів дозволяє розглянути реальну природу дефектів, що, в свою чергу, є основою для дослідження механізму реакцій в системах «тверде-тверде», «тверде-рідина», «тверде-газ» і значно сприяє прогресу в хемічній науці.

Тому дослідження, спрямовані на з'ясування вищезгаданих питань (встановлення взаємозв'язку хемічних властивостей літійвмісних феритів з їх фізичними, з'ясування впливу природи активних центрів поверхні і характеру дефектів кристалічної структури, прогнозування властивостей нових функціональних матеріалів) є на сьогодні актуальними.

Мета і завдання дослідження. *Мета роботи* – на основі комплексу теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтувати механізм синтезу літійвмісних шпінельних феритів, встановити квазіструктурний склад та природу дефектів для вияву їх впливу на каталітичну активність, реакційну здатність та на основі кристалоквазіхемічної моделі спрогнозувати властивості кристалічних речовин шпінельної структури. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести синтез твердих розчинів літій-натрієвих $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$) та літій-цинкових $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) феритів, встановити межі існування шпінельних фаз;
- дослідити та обґрунтувати вплив домішки натрій карбонату на механізм синтезу літійєвих феритів;
- встановити кристалохемічні параметри та кристалоквазіхемічний склад літій-цинкових та літій-натрієвих феритів;
- дослідити їх каталітичні властивості на модельній реакції окиснення карбон (II) оксиду та хемічні властивості на прикладі реакцій розчинення в кислоті та лузі;
- встановити механізм перетворень під час нагрівання літійвмісних феритів в атмосфері чадного газу (CO);
- на основі кристалоквазіхемічного підходу спрогнозувати фізико-хемічні властивості

твердих кристалічних неорганічних речовин;

- проаналізувати експериментальні та розрахункові дані і розробити рекомендації для практичного застосування результатів проведених досліджень.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження – тверді розчини літій-натрієвих та літій-цинкових феритів.

Предмет дослідження – механізм синтезу, кристалоквазіхемічний склад, реакційна здатність літійвмісних шпінельних феритів.

Наведені експериментальні методики твердофазного напівсолевого синтезу літійвмісних феритів, хемічної фазової аналізи, X-проміневого методу аналізи, хроматографічного вимірювання поверхні, вимірювання намагніченості насичення, каталітичного дослідження шпінельних феритів, атомно-абсорбційної спектроскопометрії та фотоколориметричної аналізи.

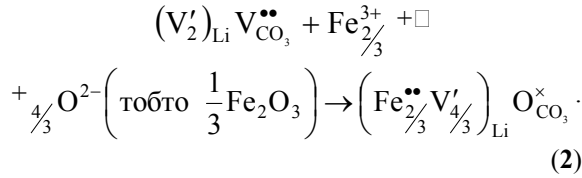
Методи дослідження. У роботі використовувався комплекс теоретичних та експериментальних методів дослідження, а саме: метод кристалоквазіхемії, метод Пуа, гравіметрія, волюмометрія, титриметрія, X-промінева аналіза, метод визначення каталітичної активності, хроматографічний метод, вимірювання намагніченості насичення, атомно-абсорбційна спектроскопометрія, фотоколориметричний метод, статистичні методи обробки результатів експериментів.

II. Результати та обговорення

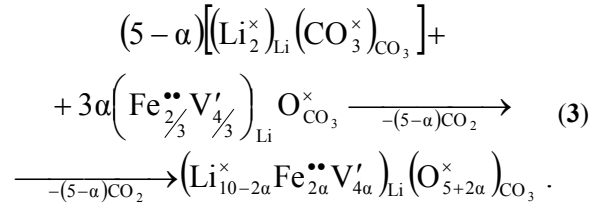
2.1. Кристалохемія та квазіструктурні дослідження літій-натрієвих та літій-цинкових феритів. У цій частині роботи наведені результати експериментальних досліджень феритоутворення у системах Li-Fe-O, Li-Na-Fe-O за різних температур у залежності від кількісних співвідношень карбонату літію і гематиту, а також з позицій кристалоквазіхемії розглянуто механізми реакцій.

У системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ для невеликих концентрацій карбонату у вихідній суміші при підвищенні температури від 673 до 773 К швидкість реакції зростає в меншій мірі, ніж при підвищенні температури від 773 до 873 К. Зміна швидкості реакції з переходом від 873 до 973 К також призводить до порівняно невеликого збільшення швидкості процесу. Особливо сильний вплив на швидкість феритизації здійснює невелика концентрація Li_2CO_3 (2 – 5%). При 973 К зміна концентрації літій карбонату призводить до пропорційної зміни швидкості реакції. Встановлено, що Li_2CO_3 без Fe_2O_3 не розкладається навіть за 973 К, в той час як у суміші з Fe_2O_3 карбонат починає взаємодіяти з виділенням CO_2 за 673 К.

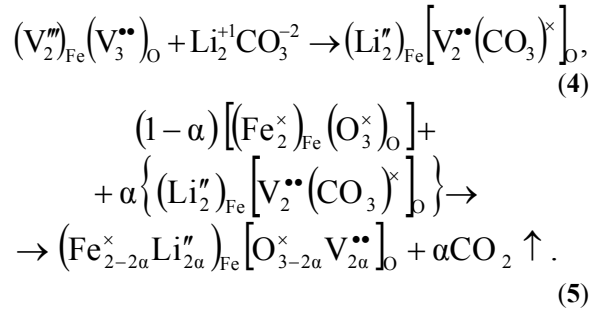
Враховуючи виявлену послідовність утворення продуктів у системі Li–Fe–O (ромбічний ферит Li_5FeO_4 , ортоферит LiFeO_2 , шпінельний ферит $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$), механізм реакцій пояснено з використанням кристалоквазіхімічного методу, в основу якого покладено поверхневі взаємодії одного компонента реакції (матриці) з іншим, перетвореним у його структуру (кластером). Зокрема, схема рівнянь, які пояснюють, як гематит (кластер), перетворений у структуру матриці (карбонату літію) запишеться так:



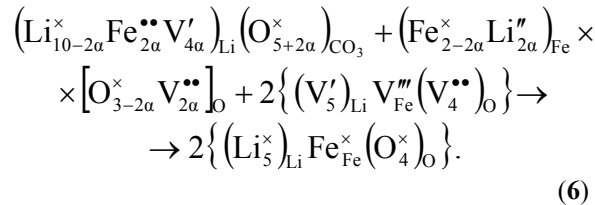
На поверхні карбонату літію відбуватиметься утворення дефектної фази за реакцією:



Дефектну фазу гематиту запишемо так:

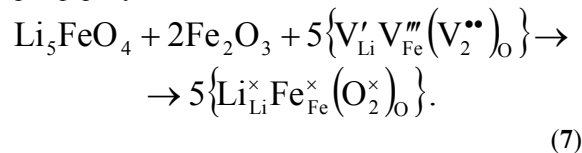


Утворені дві дефектні фази – карбонат літію із катйонними вакансіями та гематит з аніонними вакансіями є нестійкими і мають високу реакційну здатність. Тому взаємодія між ними починається за низьких температур і призводить до утворення ромбічного фериту:

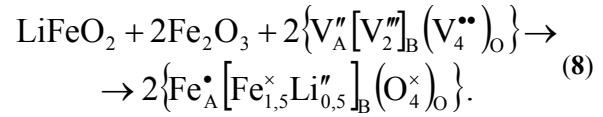


Даний процес супроводжується анігіляцією антиструктур карбонату та гематиту і народженням антиструктури фериту.

Схема дифузійного механізму утворення ортофериту така:



Шпінельний магнітний ферит, який утворюється з ортофериту та гематиту, записується так:



Цей процес супроводжується анігіляцією антиструктур гематиту та ортофериту і виникненням антишпінеліду, резонанс якого з кристалохімічною формулою дозволяє записати кристалоквазіхімічний склад.

На рис. 1 наведені результати дослідів по вивченню впливу карбонату натрію на механізм синтезу літійового фериту за температури 673 K в атмосфері сухого очищеного повітря. Встановлено, що перша добавка 0,01 моля натрію сповільнює швидкість реакції приблизно вдвічі. Подальше додавання Na_2CO_3 призводить до різкого збільшення швидкості процесу. Якщо при $x = 0,04$ реакція закінчується за 1 год., то без Na_2CO_3 ($x = 0$) ступінь феритизації становить тільки 25% за цей 1 час. Подальше додавання Na_2CO_3 зменшує швидкість взаємодії, що пояснюється суттєвим зниженням концентрації Li_2CO_3 в суміші. Проведені теоретичні розрахунки кількості молей, що вносяться окремо карбонатами натрію та літію, довели, що в основному ступінь феритизації визначається розкладом Li_2CO_3 . Проте присутність в реакційній суміші Na_2CO_3 , який практично не розкладається, різко збільшує швидкість розкладу Li_2CO_3 . Така прискорююча дія натрій карбонату (при вмісті йонів натрію в кількості 8 % від загального вмісту Me^+) пояснюється його впливом як поверхнево-активної речовини на збільшення активності гематиту. Встановлено, що незначні домішки карбонату натрію збільшують швидкість утворення ортоферитної фази, а це необхідно для запобігання високотемпературного гідролізу, що, в свою чергу, стабілізує хімічний склад та технологічні умови виробництва.

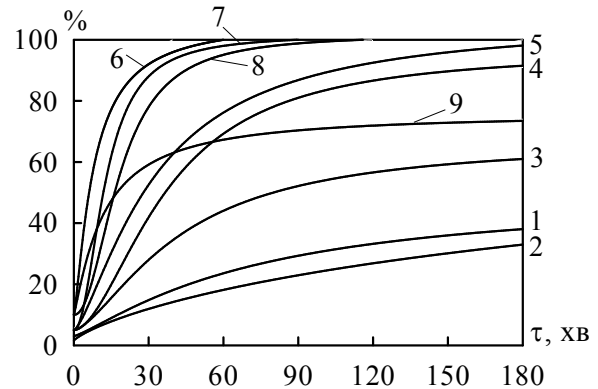


Рис. 1. Вплив натрій карбонату на феритизацію в суміші $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ за 673 K (1 – $x=0$; 2 – $x=0,01$; 3 – $x=0,02$; 4 – $x=0,032$; 5 – $x=0,036$; 6 – $x=0,04$; 7 – $x=0,05$; 8 – $x=0,06$; 9 – $x=0,22$).

Під час дослідження системи Li-Zn-Fe-O отримані тверді розчини загальної формули $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$, де $0 \leq y \leq 1$ (з кроком 0,1), хемічна та X-промінева аналіза яких підтвердила їх однофазність (структура шпінелі). Встановлено зміну параметра елементарної чарунки шпінелей в залежності від хемічного складу (рис. 2). Лінії АВ і СД – теоретично розраховані значення a за умови або тільки оберненої, або тільки нормальної структури (без зміни ступеня обернення) при зміні тільки хемічного складу. Лінія АД (крискована) – розраховані значення параметра чарунки при ідеальному розподілі катіонів у кристалічній ґратці, тобто, зміна хемічного складу тягне за собою пропорційну зміну ступеня обернення. Проте експериментально отримані дані не співпадають з теоретично розрахованими. Видно, що суцільна крива АД перетинається з прямою АД в точці К (тут катіони у шпінельній структурі локалізовані у підґратках згідно ідеального розподілу), а до і після неї спостерігаються відхилення в бік оберненості та нормалізації структури шпінельних літій-цинкових феритів.

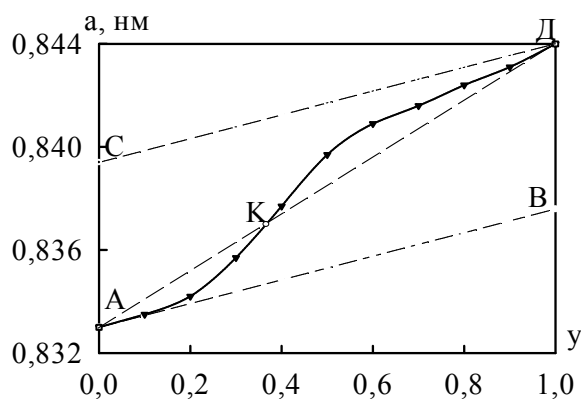


Рис. 2. Зміна періоду ґратки шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$ в залежності від параметра y .

При $y \leq 0,37$ спостерігається значна кількість йонів літію, тому вони, володіючи більшою спорідненістю до октаедричних позицій, будуть знаходитись в В-положеннях, а після $y = 0,37$ починає зростати кількість йонів Zn^{2+} , тому вони, займаючи А-позиції, сприятимуть переходу деякої частини йонів літію в тетраедри. Але, оскільки ступінь окиснення літію +1, разом з ним в тетраедри буде переходити така ж кількість йонів Fe^{3+} (в такому випадку виконуватиметься рівність $2Me^{2+} = Me^{+} + Me^{3+}$).

На рис. 3 зображені залежності тетраедричної (α) та октаедричної (β) відстаней від хемічного складу. Зростання тетраедричної відстані пояснюється заміщенням Fe_A йонами Zn^{2+} , відповідно ступінь обернення зменшується, а аніонний параметр збільшується (рис. 4). Одночасно перехід Fe^{3+} в октаедричні позиції призводить до зменшення октаедричної відстані β ,

хоча в точці $y = 0,1$ з'являються йони Zn^{2+} в октаедрах і це призводить до початкового зростання β . Тобто, параметр елементарної чарунки, головним чином, залежить від тетраедричної відстані.

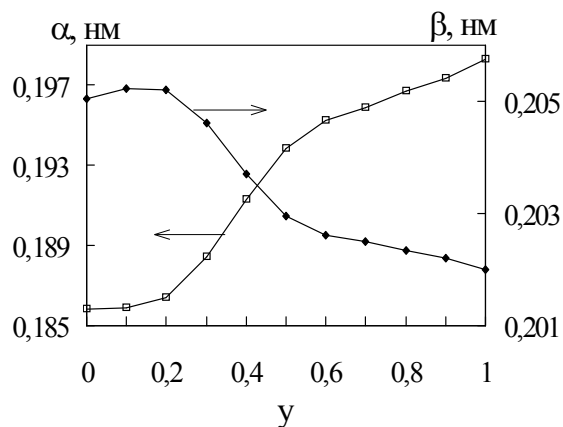


Рис. 3. Тетраедричні (α) та октаедричні (β) йонно-атомні відстані шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$.

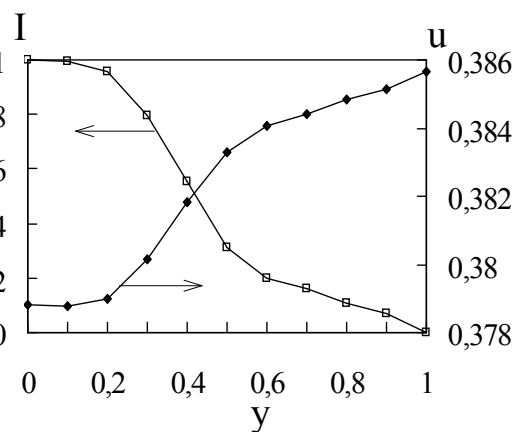


Рис. 4. Ступінь обернення (I) та аніонний параметр (u) шпінелей в системі $Zn_yLi_{0,5-0,5y}Fe_{2,5-0,5y}O_4$.

Кристалоквазіхемічний склад твердих розчинів літій-цинкових феритів (табл. 1) дає нову важливу інформацію: дані про донори та акцептори, їх кристалографічні позиції, що значною мірою визначає фізичні та хемічні властивості матеріалів. Видно, що із збільшенням y концентрація донорів та акцепторів зменшується. За допомогою кристалоквазіхемічних рівнянь пояснено механізм поверхневих взаємодій, реакцій утворення та природу дефектів літій-цинкових феритів.

Із зміною хемічного складу феритів при збільшенні вмісту йонів цинку відбувається зміна й кутів хемічного зв'язку (рис. 5): кут тетраедричний катіон-оксиген-октаедричний катіон зменшується ($\angle AOB = 123,77^\circ \dots 121,33^\circ$), а кут октаедр-аніон-октаедр – збільшується ($\angle BOB = 91,79^\circ \dots 95,09^\circ$). Куги в значній мірі визначають магнітні властивості шпінелей,

Кристалоквазіхімічний склад твердих розчинів $y\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \cdot (1-y)\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

Значення y	Кристалоквазіхімічний склад
0	$\text{Fe}_A^\bullet [\text{Li}_{0,5}'' \text{Fe}_{1,5}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,1	$(\text{Zn}_{0,01}^\times \text{Fe}_{0,99}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,09} \text{Li}''_{0,45} \text{Fe}_{1,46}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,2	$(\text{Zn}_{0,04}^\times \text{Fe}_{0,96}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,16} \text{Li}''_{0,40} \text{Fe}_{1,44}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,3	$(\text{Zn}_{0,21}^\times \text{Fe}_{0,79}^\bullet)_A [\text{Zn}'_{0,09} \text{Li}''_{0,35} \text{Fe}_{1,56}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,4	$(\text{Zn}_{0,40}^\times \text{Li}'_{0,03} \text{Fe}_{0,57}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,27} \text{Fe}_{1,73}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,5	$(\text{Zn}_{0,50}^\times \text{Li}'_{0,09} \text{Fe}_{0,41}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,16} \text{Fe}_{1,84}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,6	$(\text{Zn}_{0,60}^\times \text{Li}'_{0,10} \text{Fe}_{0,30}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,10} \text{Fe}_{1,90}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,7	$(\text{Zn}_{0,70}^\times \text{Li}'_{0,07} \text{Fe}_{0,23}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,08} \text{Fe}_{1,92}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,8	$(\text{Zn}_{0,80}^\times \text{Li}'_{0,05} \text{Fe}_{0,15}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,05} \text{Fe}_{1,95}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
0,9	$(\text{Zn}_{0,90}^\times \text{Li}'_{0,02} \text{Fe}_{0,08}^\bullet)_A [\text{Li}''_{0,03} \text{Fe}_{1,97}^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$
1,0	$\text{Zn}_A^\times [\text{Fe}_2^\times]_B (\text{O}_4^\times)_O$

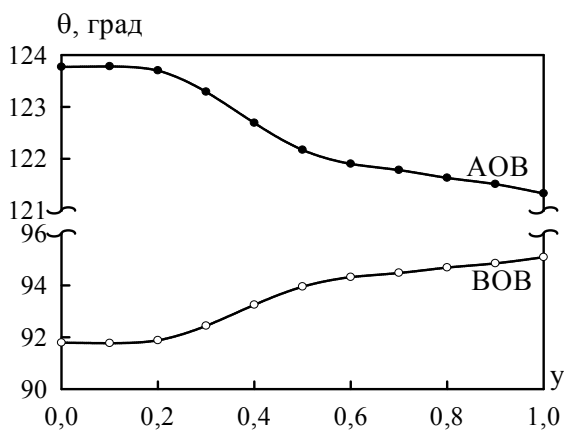


Рис. 5. Кути хемічного зв'язку в шпінельних твердих розчинах (А – тетраедричний катйон, В – октаедричний катйон, О – кисисен).

впливаючи на антиферомагнітний обмін. Чим більший кут хемічного зв'язку в одній підґратці, тим сильніше проявляється антиферомагнітна взаємодія. Експериментальними дослідженнями в роботі показано, що це впливатиме не тільки на магнітні властивості, але і на реакційну здатність феритів, викликаючи послаблення їх активності в реакціях за участю магніточутливих реагентів (парамагнітних молекул O_2 , йонів H^+ та ін.).

2.2. Антиструктурний електронно-дірковий механізм каталізу на стехіометричних шпінелях та їх складових частинах. Ця частина

роботи присвячена дослідженню каталітичних властивостей систем Li-Fe-Na-O та Li-Zn-Fe-O з метою вияву впливу дефектів кристалічної ґратки на їх реакційну здатність та встановлення природи активних центрів каталізу.

Досліджено, що каталітичні властивості змішаних оксидів не є адитивними величинами властивостей індивідуальних оксидів феруму (III) та цинку. Зміни активностей каталізаторів на рис. 6 – 8 позначено ділянками I, II, III, IV. Подібність кривих для зразків (за різних температур) свідчить про те, що перебіг реакції окиснення карбон (II) оксиду відбувається на досліджуваних каталізаторах за однаковим механізмом. Вивчення впливу вмісту йонів металу (Zn^{2+}) на каталітичну активність літій-цинкових феритів показало, що помітна каталітична активність спостерігається за 873 К при стехіометричному співвідношенні CO і O_2 на зразку $\text{Li}_{0,05}\text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$. При інших мольних співвідношеннях CO та O_2 (3:1, 1:1) каталітична активність зменшується, що можна пояснити нерівноцінною адсорбцією CO чи O_2 , а отже, блокуванням активних центрів поверхні. З цих даних видно, що поява тетраедричного цинку ($y=0,1$) підвищує швидкість реакції, але подальше збільшення призводить до сповільнення реакції (спричинене йонами Zn^{2+} , розташованими в октаедричних позиціях).

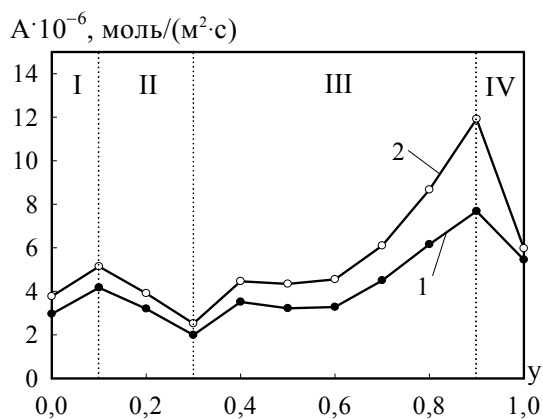


Рис. 6. Питома активність твердих розчинів $Zn_{\gamma}Li_{0,5-0,5\gamma}Fe_{2,5-0,5\gamma}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=3:1$ за температури: 1 – 773 К; 2 – 873 К.

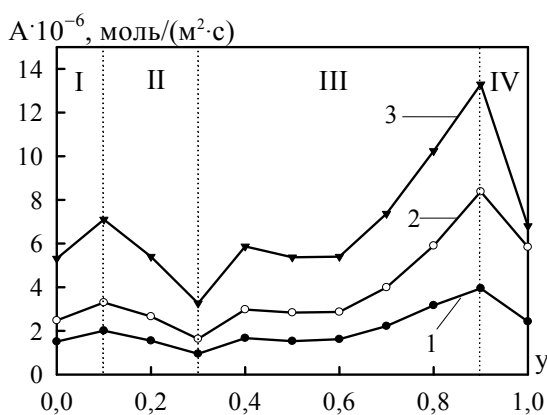


Рис. 7. Питома активність твердих розчинів $Zn_{\gamma}Li_{0,5-0,5\gamma}Fe_{2,5-0,5\gamma}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=2:1$ за температури: 1 – 673 К; 2 – 773 К; 3 – 873 К.

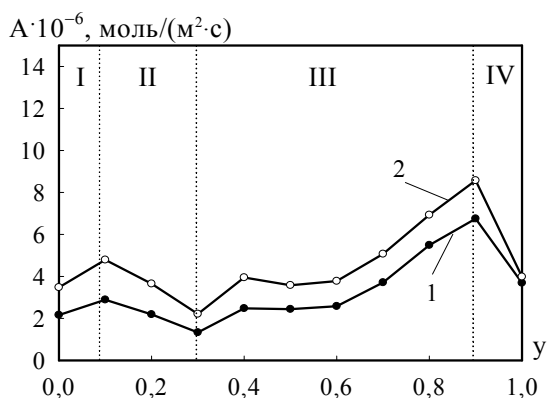


Рис. 8. Питома активність твердих розчинів $Zn_{\gamma}Li_{0,5-0,5\gamma}Fe_{2,5-0,5\gamma}O_4$ за співвідношенням $CO:O_2=1:1$ за температури: 1 – 773 К; 2 – 873 К.

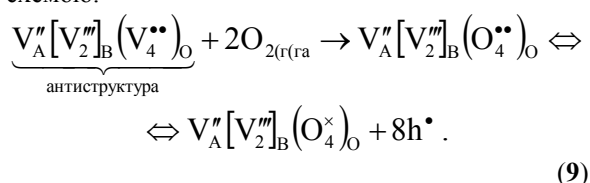
Встановлено, що зразок із вмістом Zn^{2+} 0,9 моль виявляє найвищу каталітичну активність. Одночасна присутність йонів літію та цинку в тетраедричній координації підвищує каталітичну активність. При $y=1$ йонів Li_A немає, тому швидкість реакції спадає.

Вперше в роботі показано зв'язок магнітних та хемічних властивостей феритів. Максимум намагніченості фериту ($y=0,3$) спричиняє мінімум

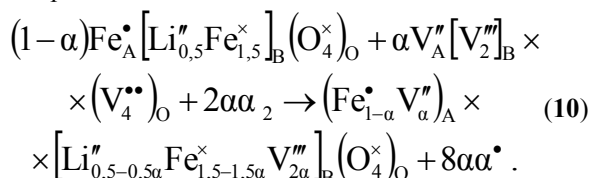
його реакційної здатності, що пояснюється утримуванням магнітним полем фериту парамагнітних молекул кисню та зменшенням поверхневої рухливості останнього.

Застосовуючи кристалоквазіхімічний підхід до пояснення механізму каталізу на досліджуваних зразках твердих розчинів феритів, розглядаються два варіанти адсорбційних процесів CO та O_2 на поверхні каталізатора: утворення катйонних та аніонних вакансій (механізм А) та утворення вкоріненого кисню та вкоріненого металу (механізм Б).

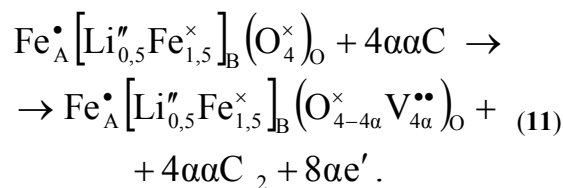
Згідно із механізмом А першим етапом процесу буде адсорбція O_2 та CO на активних центрах поверхні. Кисень, як акцептор електронів, адсорбуючись на поверхні фериту, зумовлює виникнення діркової провідності за схемою:



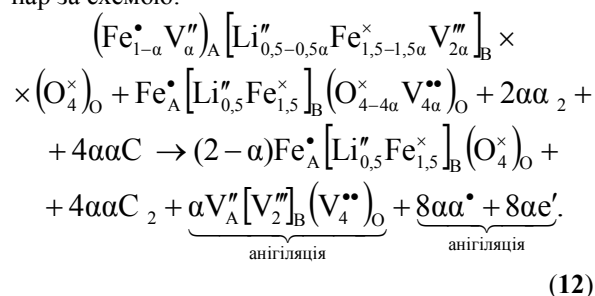
При цьому в структурі шпінелі виникають катйонні вакансії в тетраедричній та октаедричній підґратках за схемою:



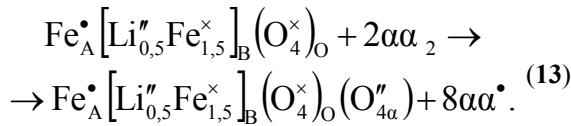
Молекули CO , виступаючи донорами негативного заряду, адсорбуються на акцепторних дефектах. У результаті такої взаємодії виникає електронна провідність та з'являються вакансії в аніонній підґратці (решітковий кисень бере участь в реакції окиснення); каталізатор переходить у дефектний стан за схемою:



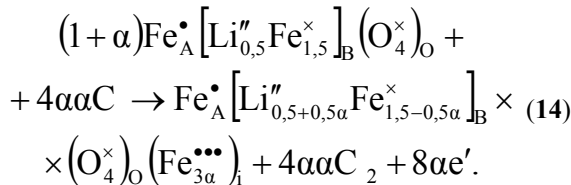
Наступною стадією механізму каталізу є взаємодія дефектних структур, яка повертає каталізатор у вихідний стан, анігіляція антиструктури шпінелі та дірково-електронних пар за схемою:



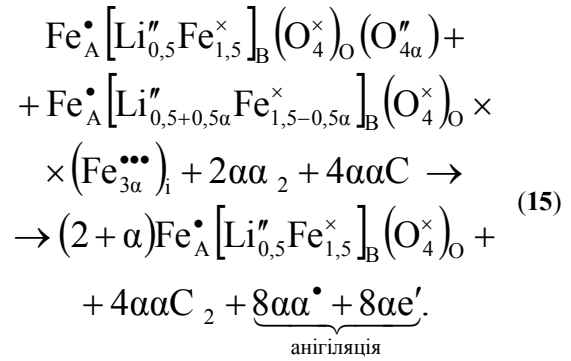
Згідно із механізмом Б першою стадією є адсорбція кисню на поверхні фериту з наступним вкоріненням у кристалічну ґратку за схемою:



Адсорбція CO призводить до виникнення дефектів – вкорінений метал. Виходячи з умовних йонних радіусів літію та феруму (III) ($r_{\text{Li}^+} = 0,068$ нм, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,067$ нм) цілком логічним буде вкорінення йону з меншим радіусом (тобто Fe^{3+}) за схемою:



Десорбція утвореного CO_2 з поверхні каталізатора переводить останній у початковий стан і відбувається анігіляція дірково-електронних пар за схемою:



2.3. Кристалоквазіхімічний механізм розчинення літійвмісних феритів та їх складових частин, встановлення природи активних центрів. Проводилось дослідження хемічних властивостей шляхом розчинення літійвмісних феритів та гематиту, як основного феритоутворюючого компоненту, та ZnO у кислоті та лузі різної концентрації. Аналіза отриманих розчинів на вміст йонів цинку та феруму (III) проводилася атомно-абсорбційною спектrophотометрією та фотоколориметричним методом відповідно (рис. 9, 10).

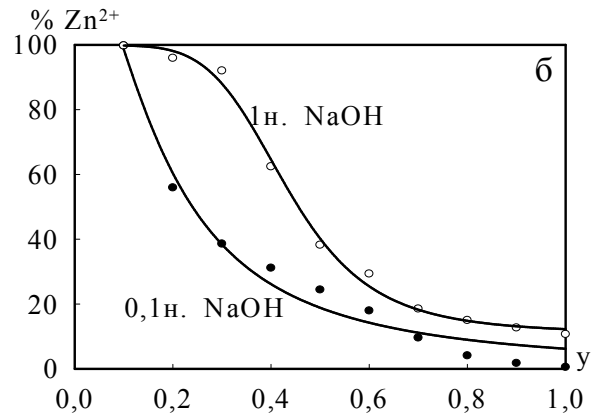
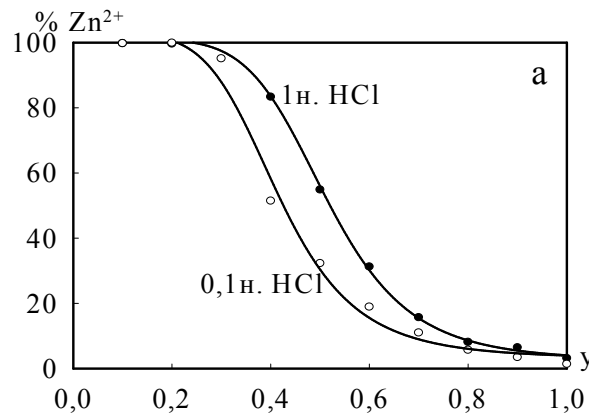


Рис. 9. Залежність виходу йонів Zn^{2+} з кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ під час їх розчинення в HCl (а) та NaOH (б) ($T = 300$ К).

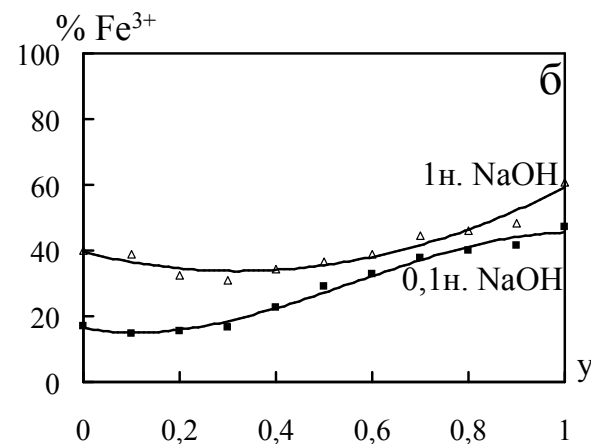
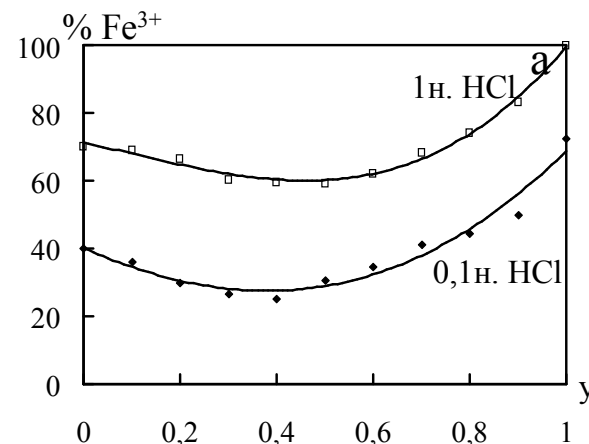
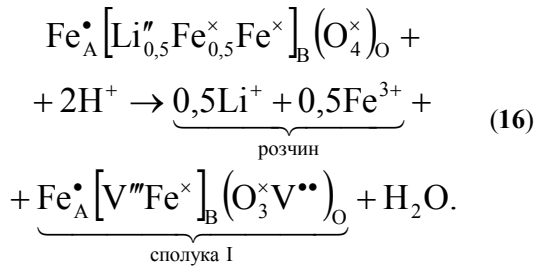


Рис. 10. Залежність виходу йонів Fe^{3+} з кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ під час їх розчинення в HCl (а) та NaOH (б) ($T = 300$ К).

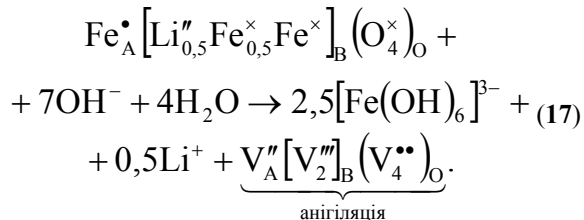
Експериментально встановлено, що під час розчинення твердих розчинів літій-цинкових феритів з $y \leq 0,3$ всі йони Zn^{2+} покидають кристалічну ґратку і переходять у розчин, що пояснюється їх відчуженням до октаедричних позицій та малою кількістю в тетрадрах. При $y > 0,3$ вміст йонів цинку поступово зростає, причому ці йони займають вже вигідні для них тетраедричні позиції, тому ймовірність виходу їх з кристалічної ґратки фериту зменшується. Поведінка йонів Fe^{3+} в кислому та лужному середовищах пояснюється впливом на них магнітного поля фериту: зменшення його магнітних властивостей сприяє більшій розчинності. Діамагнітні йони Zn^{2+} вплив магнітного поля фериту на собі не відчувають.

До пояснення механізму взаємодії феритів з кислотою та лугом застосовано кристалоквазіхімічну модель в хемії твердого тіла. Відповідно до неї під час розчинення, наприклад, літійового фериту в кислоті йони гідрогену H^+ адсорбуються на октаедричному літію Li_B'' , який має надлишок носіїв негативного заряду, взаємодіють з киснем шпінельної ґратки і утворюють воду та аніонні вакансії; йони металів залишають кристалічну ґратку, утворюючи катйонні вакансії:



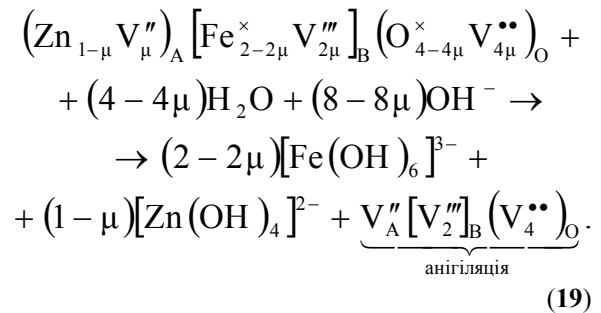
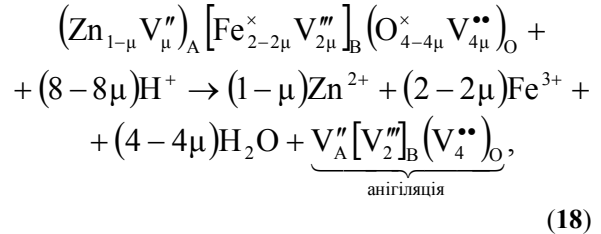
Сполука I – це $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ шпінельної структури, подальше розчинення якого супроводжується переходом йонів феруму (III) в розчин.

Під час розчинення в NaOH йони гідроксилу адсорбуватимуться на тетраедричних йонах Fe_A^\bullet , які першими покидають кристалічну ґратку фериту, утворюючи тетраедричні катйонні вакансії, і переходять в розчин луґу у вигляді гідратованих комплексів:



Реакційна здатність цинкового фериту $Zn_A^\times [Fe_2^\times]_B (O_4^\times)_O$ пояснена наявністю антиструктури як основної складової його кристалічної ґратки; при цьому чітко спостерігаються активні центри процесу адсорбції: донорами електронів

виступатимуть тетраедричні та октаедричні катйонні вакансії, а акцепторами – аніонні вакансії. Відповідно до цього механізм розчинення в кислоті пояснюється адсорбцією йонів H^+ на катйонних вакансіях, а в лузі – адсорбцією OH^- йонів на акцепторних дефектах – вакансіях у позиції кисню:



2.6. Наукові основи прогнозування фізико-хімічних властивостей твердих кристалічних неорганічних речовин. На основі експериментальних досліджень та методу кристалоквазіхімії спрогнозовано властивості неорганічних сполук. Зокрема розглянуто вплив донорних та акцепторних домішок на природу дефектів, а, отже, і на фізико-хімічні властивості гематиту та цинкового фериту. На основі кристалоквазіхімічних рівнянь показано, що при введенні донорних домішок (наприклад, Li_2O , MgO) виникає електронна провідність, сполука стає напівпровідником n-типу; акцепторні домішки (Cr_2O_3 , TiO_2) викликають провідність p-типу. Утворені дефекти створюватимуть активні центри адсорбції, наявність яких змінюватиме властивості кристалів (електричні, магнітні, оптичні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.). Спрогнозовано вплив нестехіометрії при синтезі твердих неорганічних кристалічних речовин на напівпровідникові властивості сполук зі структурою шпінелі. Показано електронні процеси окиснення шпінельних сполук, що повністю підтверджується експериментом.

Отже, кристалоквазіхімічна модель дає змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією. Кристалоквазіхімічний метод може бути застосований для будь-яких металоксидів при розробці енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій у гетерогенних системах: «тверде – тверде», «тверде – газ», «тверде – рідина».

Висновки

1. Встановлено принципово новий механізм взаємодії феритоутворюючих металоксидів феруму (III) та цинку з карбонатами натрію та літію, суть якого полягає у виявленні природи та концентрації дефектів, утворенні дефектних фаз, через які здійснюється процес феритоутворення (в системі $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ процес відбувається за рахунок утворення дефектних фаз карбонату з катйонними вакансіями і гематиту з аніонними вакансіями).

2. Досліджено вплив карбонату натрію на процеси феритизації в реакції карбонату літію з гематитом. Встановлено, що початкове введення Na_2CO_3 у ферит $\text{Li}_{0,5-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$ з кроком 0,125) зменшує швидкість реакції, але подальше його додавання прискорює процес, максимум якого припадає на $x = 0,04$ (8,00% по Me^+). Відбувається утворення ортоферитної фази, яка стабілізує умови одержання літєвих феритів.

3. Розглянуто квазіструктурний механізм поверхневих взаємодій та реакцій утворення літій-цинкових феритів $\text{Zn}_y\text{Li}_{0,5-0,5y}\text{Fe}_{2,5-0,5y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$ з кроком 0,1). Вперше показано, що утворення феритів здійснюється через поверхневий дефектний стан, природа якого на основі кристалоквазіхімічного методу встановлена в роботі.

4. Методами X-променевої спектроскопії та на основі методу Пуа розраховані кристалохімічні параметри (період чарунки, міжатомні відстані, кути хемічного зв'язку, ступінь обернення та аніонний параметр) та встановлені квазіструктурні формули твердих розчинів у системі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$. Показано, що йони літію стабілізують оберненість шпінелі, а йони цинку посилюють її нормалізацію.

5. Встановлено природу та концентрацію активних центрів адсорбційно-хімічних процесів під час каталітичного окиснення карбон (II) оксиду на літійвмісних феритах. Вміст $1,43 \div 4,26$ ат.% Zn^{2+} створює додаткові дефекти в октаедричній підґратці – йони цинку з надлишком негативного заряду Zn_B'' , збільшення концентрації яких зменшує швидкість каталітичного окиснення CO (за температур 673 – 873 K) майже вдвічі. Вміст йонів Li^+ у межах $0,71 \div 4,29$ ат.% призводить до появи Li'_A – йонів літію в тетраедричних позиціях шпінельної кристалічної структури, зменшення концентрації яких призводить до стрімкого підвищення каталітичної активності фериту (при одночасній наявності Zn_A^x). Збільшення мольного вмісту йонів натрію у літій-натрієвих феритах до 0,250 моль (до межі існування шпінельного розчину) збільшує каталітичну активність при надлишку карбон (II)

оксиду в реакційній суміші, що пояснюється утворенням додаткових реакціоздатних аніонних вакансій V_O'' .

6. Встановлено, що адсорбція газів O_2 та CO спричиняє виникнення наступних дефектів: катйонних вакансій V_A'' , V_B''' (або вкоріненого кисню O_i'') та аніонних вакансій V_O'' (або вкоріненого металу Fe_i'''). Каталіз здійснюється через дефектний стан металоксидів, які потім переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів. Показано, що при відновленні феритів процес починається з утворення фази металічного феруму і супроводжується карбонілоутворенням та реакцією Будуара. Остання сповільнюється присутністю літію, а йони цинку прискорюють її. Швидкість відновлення феритів узгоджується з анігіляційною теорією каталізу: збільшення швидкості утворення аніонних вакансій збільшує швидкість утворення та анігіляцію антиструктур і електронно-діркових пар.

7. Досліджено хемічні властивості літій-натрієвих та літій-цинкових феритів: розглянуто механізм адсорбції в системах «шпінель – кисле середовище», «шпінель – лужне середовище», виявлена природа активних центрів. На основі результатів атомно-адсорбційних, фотоколориметричних досліджень та з застосуванням квазіструктурного механізму вперше описані реакції процесів у системі «тверде-рідке» і показано, що йони водню адсорбуються на донорних рівнях, йони гідроксилу – на акцепторних. Початкове розчинення феритів призводить до утворення антиструктури, подальше – до руйнування кристалічної ґратки і переходу катйонів (Li^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} та Na^+) у розчин.

8. Вперше на основі експериментальних даних встановлено, що тетраедричний літій і тетраедричний цинк прискорюють реакцію окиснення монооксиду вуглецю, посилення намагніченості сповільнює швидкість реакції. Дані пояснено донорно-акцепторними властивостями фериту та магнітною взаємодією його з парамагнітними молекулами кисню.

9. На основі кристалоквазіхімічної теорії пояснено процеси, які протікають в системах «тверде – тверде», «тверде – газ», «тверде – рідина» (на прикладі літій-натрієвих та літій-цинкових феритів), вперше встановлений зв'язок між фізичними (електричними та магнітними), хемічними властивостями та кристалічною структурою твердих тіл типу шпінелі (на основі розподілу катйонів у кристалографічних підґратках), спрогнозовано можливі механізми впливу донорних та акцепторних домішок на властивості та природу активних центрів у шпінельних феритах.

Наукова новизна отриманих результатів

На основі виконаних експериментальних та теоретичних досліджень отримано такі наукові результати:

1) пояснено механізм синтезу літійвмісних феритів з позицій утворення дефектних фаз та експериментально обґрунтований вплив домішки карбонату натрію на даний процес;

2) вперше встановлено кристалоквазіхімічний склад та концентрацію точкових дефектів у шпінельних літійвмісних феритах, що дає принципово нову інформацію про їх фізико-хімічні властивості, механізм синтезу, реакційну здатність та щодо прогнозування;

3) на основі квазіструктурного методу обґрунтований анігіляційний механізм каталізу, зміст якого полягає в тому, що в процесі утворення дефектів виникають антиструктура та електронно-діркові пари, які анігілюють;

4) вперше визначено кристалохімічні параметри літій-цинкових феритів: період ґратки, міжатомні відстані, кути хімічного зв'язку, ступінь обернення та аніонний параметр; виведено рівняння залежності параметра елементарної чарунки як функції хімічного складу шпінелей та ступеня обернення;

5) виявлено взаємозв'язок електричних,

магнітних та хімічних властивостей шпінельних феритів;

б) запропонована кристалоквазіхімічна модель аналізу структури кристалічних речовин дозволяє глибше розглянути природу дефектних систем, спрогнозувати їх фізико-хімічні властивості, що може бути використано для поглиблення наукових основ хемії твердого тіла.

Практичне значення отриманих результатів

Полягає у використанні результатів роботи для вдосконалення існуючих та розробки нових технологій одержання феритів, каталізаторів, металокерамічних композицій. Дослідження механізму адсорбції має практичне значення у зв'язку з розробкою високоефективних енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах: «тверде – тверде», «тверде – рідина», «тверде–газ». Показана перспективність проведення досліджень реакційної здатності літійвмісних феритів, що визначає їх галузі практичного застосування. Дані про каталітичні властивості систем Li–Zn–Fe–O та Li–Na–Fe–O можуть бути використані при розробці та експлуатації модифікованих залізовмісних каталізаторів.

Література

1. Татарчук Т.Р., Янішевська О.П. Квазіструктурний механізм та природа дефектів при утворенні цинкового фериту // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С.41 – 44.
2. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Феритизація в системі $Li_2CO_3 - Fe_2O_3$ та вплив Na_2CO_3 на механізм процесу // Доповіді Національної Академії наук України. – 2003. – № 12. – С.126 – 130.
3. Татарчук Т.Р., Бойко Г.Д., Лісняк С.С., Процький Д.В., Оринчук Н.Б. Кристалоквазіхімічне дослідження впливу домішок на реакційну здатність гематиту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – № 4. – С.716 – 719.
4. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Одержання літійового фериту. Вплив домішки карбонату натрію // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 1. – С.9 – 12.
5. Кебало Г.І., Лісняк С.С., Татарчук Т.Р. Механізм реакцій у системі гематит - карбонат літію // Український хімічний журнал. – 2004. – Т.70, № 4. – С.88 – 91.
6. Татарчук Т.Р., Перкатуєк І.Й., Лісняк С.С. Антиструктура як основа кристалоквазіхімічних досліджень шпінельних феритів // Вісник Прикарпатського університету. Серія „Хімія”. – 2002. – № 2. – С.12 – 23.
7. Лісняк С.С., Татарчук Т.Р., Семанів Н.Б. Природа дефектів у фериті цинку при введенні донорно-акцепторних домішок металоксидів // Вісник Прикарпатського університету. Серія „Хімія”. – 2004. – № 4. – С.8 – 12.
8. Татарчук Т.Р., Вилка І.Я. Дослідження механізму утворення феритів літію та впливу домішок карбонату натрію // Тез. доп. Міжнарод. наук. конф. студентів та молодих вчених „ПОЛІТ – 2002”. – Київ. – 2002. – С.155.
9. Татарчук Т.Р., Янішевська О.П. Квазіструктурний механізм та природа дефектів при утворенні цинкового фериту // Тез. доп. Всеукр. наук.– техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і хімічна технологія – 2002”. – Дніпропетровськ. – 2002. – С. 50 – 51.
10. Татарчук Т.Р., Семанів Н.Б. Кристалоквазіхімічні дослідження впливу домішок на природу дефектів та властивості цинкового фериту // Тез. доп. Всеукр. наук.– техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і хімічна технологія – 2002”. – Дніпропетровськ. – 2002. – С. 49 – 50.

11. **Татарчук Т.Р., Михайлюк Р.В., Петляк А.Ю.** Кристалоквазіхімічні електронні процеси окиснення та відновлення магнетиту // Тез. доп. Всеукр. конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2002. – С.83 – 84.
12. **Лісняк С.С., Татарчук Т.Р.** Механізм взаємодії гематиту з карбонатом літію та вплив натрію на феритоутворення // Тез. доп. звітн. наук. конф. Прикарпатського університету ім.В.Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2003. – С.3.
13. **Татарчук Т.Р.** Кристалоквазіхімічний механізм утворення літій-цинкового фериту, прогнозування властивостей // Тез. доп. звітн. наук. конф. Прикарпатського університету ім.В.Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2003. – С.4.
14. **Татарчук Т.Р., Оринчук Н.Б., Процький Д.В.** Донорно-акцепторні домішки в гематиті та їх вплив на його реакційну здатність // Тез. доп. Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2003. – С.75 – 76.
15. **Татарчук Т.Р., Кедик М.В., Янішевська О.П.** Нестехіометрія, донорно-акцепторні напівпровідникові та хімічні властивості сполук типу шпінелі // Тез. доп. Міжнарод. наук.-техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ. – 2003. – С.70 – 71.
16. **Татарчук Т.Р., Янішевська О.П.** Механізм поверхневих взаємодій та реакцій утворення літій – цинкового фериту, прогнозування властивостей // Тез. доп. Міжнарод. наук.-техн. конф. студентів та аспірантів „Хімія і сучасні технології”. – Дніпропетровськ. – 2003. – С.68 – 69.
17. **Татарчук Т.Р.** Кристалоквазіхімічний механізм каталізу на літій-цинкових феритах // Тез.доп. V Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів „Сучасні проблеми хімії”. – Київ. – 2004. – С.52.
18. **Татарчук Т.Р.** Координаційноквазіхімічне прогнозування, синтез та каталітичні властивості літій-цинкових феритів // Тез. доп. XVI Української конференції з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. – Ужгород. – 2004. – С.148 – 149.
19. **Татарчук Т.Р., Лісняк С.С.** Механізм взаємодії літій-цинкових феритів з соляною кислотою та гідроксидом натрію // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції „Наука і освіта – 2005”. – т.70. Хімія.– Дніпропетровськ. – 2005. – С.47 – 48.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

В.В. Прокопів (мол.)

Дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: prk@tvnet.if.ua

Розроблена модель квазіхімічних реакцій утворення власних точкових дефектів у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки у припущенні утворення двократно йонізованих дефектів за Шотткі. Одержано аналітичні вирази для визначення концентрації дірок (p), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи квазіхімічних реакцій їх утворення (K) і парціальний тиск пари телуру (P_{Te_2}). Встановлено залежності концентрацій вільних носіїв заряду та переважаючих точкових дефектів від технологічних факторів: температури підкладки (T_{II}), температури випаровування (T_D), парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}).

Автор висловлює подяку професору Фреїку Д.М. за постановку завдання та обговорення результатів дослідження.

Ключові слова: тонкі плівки, станум телурид, точкові дефекти, квазіхімічні рівняння.

V. V. Prokopiv (Jr.)

Defect Formation in Tin Telluride Thin Films at Growing from Vapor Phase

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: prk@tvnet.if.ua

The model of quasichemical reactions for formation of own point defects in tin telluride films at growing from vapor phase by hot-wall method under assumption of double-ionizing Schottky defects. Formulas for determining the concentrations of holes (p), vacancies of tin $[V_{Sn}^{2-}]$ and tellurium $[V_{Te}^{2+}]$ through constants of quasichemical reactions of their formation K and partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}). There are receive the dependences of both the free carriers concentration and prevailing defects from technological factors, as substrate temperature (T_S), control of temperature evaporation (T_E), partial vapor pressure of tellurium (P_{Te_2}).

Key words: thin films, tin telluride, point defects, quasichemical equation.

Стаття постуила до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Плівки сполук $A^{IV}B^{VI}$ – перспективні матеріали для детекторів і джерел інфрачервоного діапазону оптичного спектра випромінювання і термоелектричних приладів.

Основним фактором, що визначає робочі характеристики приладових структур є дефекти кристалічної будови базового матеріалу, які в свою чергу визначаються технологічними

факторами процесу вирощування. Під сучасну пору недостатньо вивчена природа атомних дефектів у тонкоплівковому матеріалі [1]. Так, зокрема, під час вивчення процесів дефектоутворення у плівках сполук $A^{IV}B^{VI}$ виникає необхідність в одночасному врахуванні більш широкого спектра зарядових станів власних точкових дефектів [2]. Наукова сторона питання потребує належної систематизації експериментальних результатів та їх теоретичного обґрунтування. Таким чином, проблеми, що

пов'язані з дослідженням дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду і розробкою фізичних основ керування їх видом та концентрацією за умов вирощування, є актуальними. Їх розв'язання може відкрити нові можливості ефективного використання халькогенідів пльомбуму і стануму в мікрооптоелектроніці.

Мета роботи полягала в аналізі переважаючих дефектів у плівках SnTe, вирощених із парової фази, встановлення залежності їх концентрацій від технологічних факторів для вибору оптимальних умов технологічного процесу.

I. Вплив технологічних факторів методу гарячої стінки на електричні параметри плівок SnTe

Тонкі плівки вирощували із парової фази методом гарячої стінки на монокристалічних підкладках із BaF₂, сколотих по площині (111) [3].

При дослідженні епітаксійних плівок станум телуриду встановлено діркову провідність матеріалу для всіх температурних режимів вирощування (рис. 1). Це пов'язано із повним зміщенням на *T*-*x*-діаграмі Sn-Te ділянки гомогенності в сторону телуру. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок (рис. 1, а).

Епітаксійні плівки, що одержані за оптимальних температур осадження ($T_{II} = 570$ К) мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19}$ см⁻³) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1$ м²В⁻¹с⁻¹ при 300 К).

Підвищення температури випаровування наважки до $T_B = 710$ - 898 К за сталої температури осадження ($T_{II} = 610$ К) призводить до збільшення концентрації дірок (рис. 1, б).

Тиск стануму за температур випаровування SnTe дуже малий ($P_{Sn} < 10^{-10}$ Па). Тому, у процесах осадження плівок SnTe металічна компонента суттєвої ролі відігравати не може. На формування атомної дефектної структури плівок впливатиме телур, який є у парі поряд із молекулами станум телуриду та їх димерами.

II. Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази

Припустимо, що під час вирощування плівок станум телуриду з парової фази методом гарячої стінки утворюються двократно йонізовані дефекти за Шотткі (вакансії стануму V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+}).

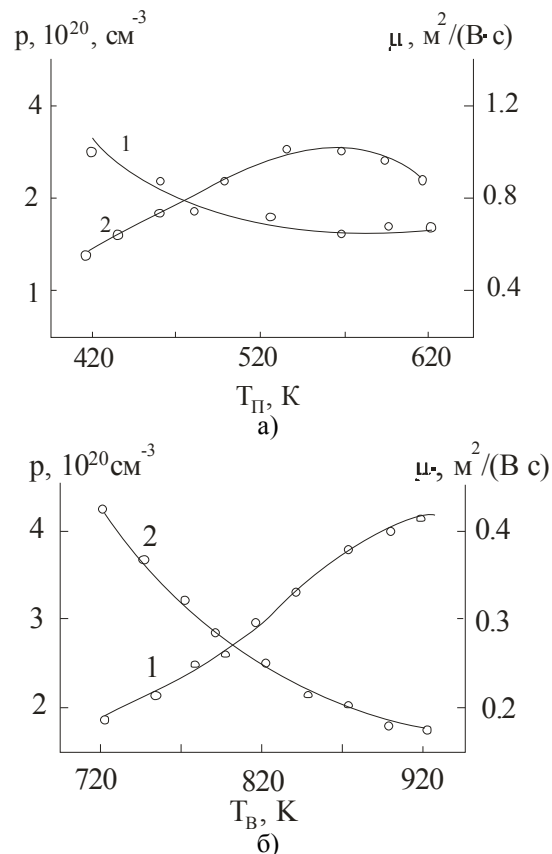


Рис. 1. Залежність концентрації дірок p (1) і рухливості μ (2) у плівках станум телуриду від: а) температури осадження T_{II} (температура випаровування $T_B = 810$ К); б) температури випаровування T_B (температура осадження $T_{II} = 610$ К) [1].

Згідно Крегеру [4], процес дефектоутворення можна описати системою квазіхімічних реакцій, наведених у таблиці. Тут $K = K_0 \exp(-\Delta H/kT)$ – константа рівноваги реакції, де K_0 – перед-експоненційний множник, що мало залежать від температури; ΔH – ентальпія реакції; P_{Te_2} – парціальний тиск пари телуру; e^- – електрон; h^+ – дірка; n і p – концентрації електронів і дірок відповідно; "S" – тверде тіло; "V" – пара. Метод квазіхімічних реакцій був успішно застосований для опису процесів дефектоутворення у кристалах SnTe в роботах [5–7].

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі, (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної V_{Sn}^0 металічної вакансії, (III)-(IV) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (V) описує збудження власної провідності. Реакція (VI) описує сублимацію твердого станум телуриду із розкладом на компоненти. (VII) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(V) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки T_{II} , а реакція (VI) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B .

Квазіхімічні реакції утворення власних точкових дефектів у плівках станум телуриду вирощених з парової фази методом гарячої стінки

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см ⁻³ , Па)	ΔH , еВ	Літе- ратура
I	"0" = $V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \cdot 10^{48}$	2,38	[8]
II	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, V} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \cdot 10^{17}$	-0,38	[8]
III	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[7]
IV	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \cdot 10^{32} \cdot T^3$	0,02	[7]
V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \cdot 10^{31} \cdot T^3$	0,18	[7]
VI	$SnTe^S = Sn^S + \frac{1}{2} Te_2^V$	$K_{SnTe} = P_{Te_2}^{1/2}$	$1,75 \cdot 10^7$	1,53	[8]
VII	$2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$				

Система рівнянь (I)–(VII) (табл.) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій K_a , K_b , K_i , K_S , $K_{Te_2, V}$, K_{SnTe} . Знайдемо концентрацію дірок, розв'язуючи систему рівнянь (I)–(VII). Для цього з рівнянь (I)–(VI) знайдемо вирази для вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ через константи рівноваги і концентрацію дірок:

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (1)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (2)$$

Підставляємо одержані вирази в рівняння електронейтральності (VII), при цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (3)$$

Тут

$$A = 2K'_a K_S (K_{Te_2, V} K_i^2 K_{SnTe})^{-1};$$

$$B = 1; \quad C = K_i; \quad (4)$$

$$D = 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}.$$

Холлівську концентрацію дірок p_X знайдемо з виразу:

$$p_X = p - K_i / p. \quad (5)$$

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки T_{II} , температури

випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} наведено на рис. 2-5. Як видно з рис. 2-5, з підвищенням температури підкладки T_{II} за сталої температури випаровування T_B концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 2). Розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках $SnTe$ вакансії телуру V_{Te}^{2+} утворюються у незначних кількостях (на графіках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в основному концентрацією вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$.

Підвищення температури випаровування T_B за сталої температури підкладки T_n призводить до зростання концентрації дірок (рис. 3). Концентрації вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$ і електронів n при цьому спадає, а концентрації вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ зростає.

Зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за сталих температур підкладки T_{II} і випаровування T_B при малих значеннях тиску телуру ($P_{Te_2} < 10^{-3}$ Па) не впливає на концентрацію носіїв струму і дефектів (рис. 4 і 5). Подальше ж збільшення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} призводить до зростання концентрації дірок p та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і спадання концентрації електронів n та вакансій

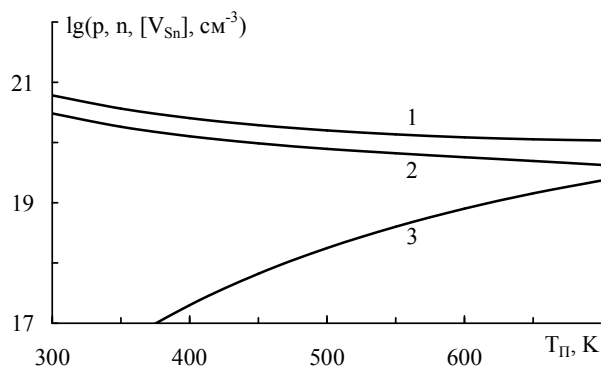


Рис. 2. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від температури підкладки $T_{П}$ за температури випаровування $T_B = 800$ К.

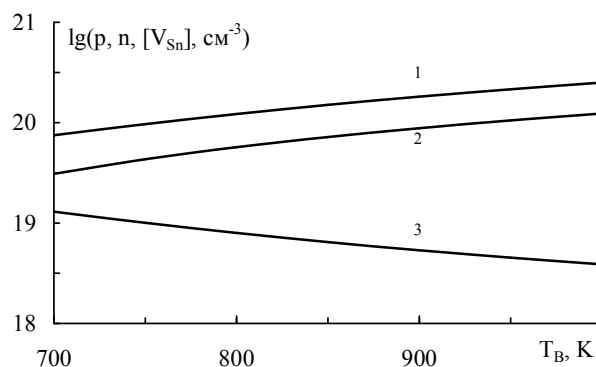


Рис. 3. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від температури випаровування T_B за температури підкладки $T_{П} = 600$ К.

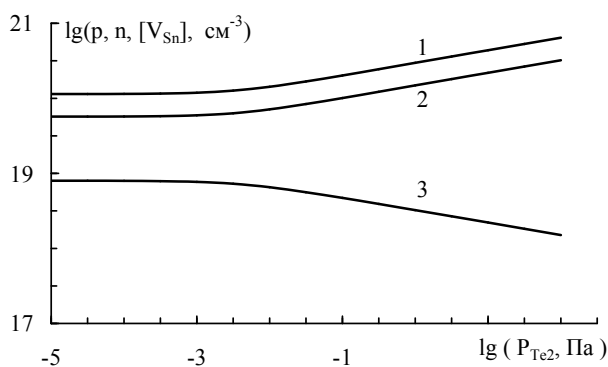


Рис. 4. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за температури випаровування $T_B = 1000$ К і температури підкладки $T_{П} = 400$ К.

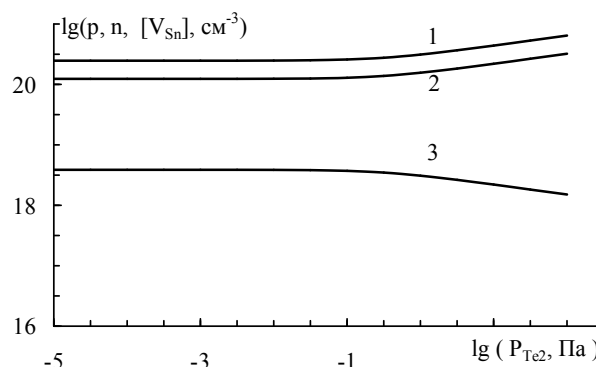


Рис. 5. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3) та вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) у плівках станум телуриду від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру за температури випаровування $T_B = 800$ К і температури підкладки $T_{П} = 400$ К.

телуру $[V_{Te}^{2+}]$. Причому, ділянка, де концентрації носіїв струму і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру, розширюється із збільшенням температури випаровування T_B (рис. 4 і 5). Це пояснюється тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела тиск телуру в системі визначається температурою випаровування T_B (рівняння VI, табл.).

Висновки

На основі моделювання процесів дефектоутворення у плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази методом гарячої стінки квазіхімічними реакціями одержано аналітичні вирази залежностей концентрації дірок (p), вакансій стануму $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ від технологічних факторів: температури підкладки ($T_{П}$), температури випаровування (T_B) та парціального тиску пари телуру (P_{Te_2}).

Література

1. **Кристалохімія і термодинаміка** дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – 164 с.
2. **Фізико-хімічні проблеми** напівпровідникового матеріалознавства. Том II. Тонкі плівки $A^{IV}B^{VI}$ / Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, О.Л. Соколов, Б.С. Дзундза, Г.Я. Гургула / За заг. ред. Дмитра Фреїка. – Івано-Франківськ: Плай ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2009. – 296 с.

3. **Фреїк Д.М.** Физика и технология полупроводниковых пленок / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. – Львов: Вища школа, 1988. – 152 с.
4. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. – Москва: Мир, 1969. – 654 с.
5. **Фреїк Д.М.** Кристалохімія власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, В.В. Борик, Я.І. Дроняк. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 4. – С. 543–548.
6. **Фреїк Д.М.** Квазіхімічний опис нестехіометрії телуриду олова / Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 2. – С. 223–227.
7. **Прокопів В.В.** Квазіхімічний опис власних атомних дефектів телуриду олова / В.В. Прокопів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 281–284.
8. **Зломанов В.П.** Собственные и примесные дефекты в соединениях группы $A^{IV}B^{VI}$ / В.П. Зломанов, А.М. Гаськов // Рост полупроводниковых кристаллов и пленок: Новые методики, легирование, критерии функциональной пригодности материалов. Новосибирск, Ч.П. – 1984, – С. 116–133.

Прокопів В.В. (мол.) – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

УДК 519.24/27:543/545

Г.О. Сіренко¹, Л.Я. Мідак¹, О.Г. Сіренко²

Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка НАНУ,

вул. Тимирязєвська, 1, м. Київ, 01014, Україна

Приведені основні означення кореляційної аналізи, розрахункові формули коефіцієнта лінійної множинної кореляції, розглянуто процедури одержання рівнянь регресії та приклади застосування кореляційної аналізи в хемічній технології.

Ключові слова: кореляція, значущість, лінійний зв'язок, коефіцієнт кореляції, математична обробка результатів, хемія, хемічна технологія.

H.O. Sirenko¹, L.Ya. Midak¹, O.H. Sirenko²

Methods of Linear Plural Correlation and Regression in Chemical Materials Science

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²M.M. Gryshko National Botanic Garden NASU,

1, Timiryazevska Str., Kyiv, 01014, Ukraine

Basic determinations of cross-correlation analysis and calculation formulas of coefficient of linear plural correlation are resulted; procedures of receipt of equalizations of regression and the examples of application of cross-correlation analyses in chemical technology are considered.

Key words: correlation, meaningfulness, linear link, coefficient of correlation, mathematical treatment of results, chemistry, chemical technology.

Стаття постуила до редакції 28.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

Метою більшості досліджень в хемії та хемічній технології є вирішення складних багатофакторних експериментальних завдань, які пов'язані зі встановленням надійних лінійних і нелінійних зв'язків між випадковими величинами, пошуком оптимальних рішень якості матеріалів та оптимальних умов проведення хеміко-технологічних процесів.

Існують два різних підходи до вирішення таких завдань. Традиційні методи досліджень в хемії та хемічній технології пов'язані з «пасивним» експериментом, який потребує значних витрат часу та фінансів. У такому експерименті вирішенню екстремальних завдань передуює всебічне дослідження механізму процесу

та властивостей речовини. «Пасивний» експеримент пов'язаний з почерговим варіюванням окремих змінних при сталих значеннях інших. Базуючись на результатах такого дослідження, можна створити теорію процесу, за допомогою якої можна вирішувати експериментальні завдання. Але точність і надійність таких результатів низька. Та й системи, які належить описати теоретично та оптимізувати є багатофакторними, багаторівневими та виявляються настільки складними, що не підлягають теоретичному вивченню у прийнятні терміни. Окрім того, у більшості випадків завдання вирішуються експериментально при неповному знанні механізмів процесів та явищ. Методологія знаходження таких рішень залишається неформалізованою.

У другому методі використовують теорію «активного» експерименту, що дозволяє вибрати оптимальну стратегію дослідження при неповних знаннях про об'єкт дослідження та багатофакторному завданні. При цьому на кожному етапі дослідження використовують математичне планування експерименту. Математичне планування експерименту базується на загальнометодичних концепціях: дисперсійної аналізи; регресійної аналізи; кореляційної аналізи; рандомізації (надання випадкового характеру реалізації дослідів та їх повторень); послідовного експерименту; оптимального використання факторного простору; компактності інформації; статистичних оцінок тощо.

Мета роботи полягала в узагальненні, систематизації матеріалу для створення навчально-методичного посібника «Математичні методи в хемії та хемічній технології», розділу «Кореляційна аналіза: методи лінійної множинної кореляції та регресії» для студентів спеціальності «Хемія» освітньо-кваліфікаційних рівнів магістра та спеціаліста.

I. Теоретична частина

Теоретичні основи кореляційної та регресійної аналізи викладено в [1–26].

1. У випадку k-змінних рівняння множинної регресії у натуральній шкалі має вигляд:

$$\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = b_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + \dots + b_ix_i + \dots + b_kx_k, \quad (1)$$

де $\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ – умовне середнє значення залежної величини y_1 , яке відповідає певним значенням незалежних величин $x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k$.

2. Проведемо процедуру нормування: перейдемо до нової випадкової нормалізованої змінної t_i :

$$\left. \begin{aligned} t_i &= \frac{y_j - \bar{y}_i}{S_{y_i}}; \\ t_j &= \frac{x_j - \bar{x}_i}{S_{x_i}}; \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

тоді, всі величини y_i та всі їх залежності знайдуть вираження у стандартній шкалі.

3. Таким чином, рівняння регресії (1) в нормованому вигляді набуде форми:

$$\bar{t}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \beta_2t_2 + \beta_3t_3 + \dots + \beta_it_i + \dots + \beta_kt_k, \quad (3)$$

де $\bar{t}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ – умовне середнє значення нормованої (стандартної) залежної величини t_1 , яке відповідає певним значенням нормованих незалежних величин $t_2, t_3, \dots, t_i, \dots, t_k$; $t_2, t_3, \dots, t_i, \dots, t_k$ – значення нормованих (стандартних) незалежних величин $y_2, y_3, \dots, y_i, \dots, y_k$; $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_i, \dots, \beta_k$ – нормовані (стандартні) коефіцієнти множинної регресії за рівнянням (3).

4. Нормовані (стандартні) коефіцієнти множинної регресії визначимо за системою лінійних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2} &= \beta_2r_{22} + \beta_3r_{32} + \beta_4r_{42} + \dots + \beta_i r_{i2} + \dots + \beta_k r_{k2} \\ r_{1,3} &= \beta_2r_{23} + \beta_3r_{33} + \beta_4r_{43} + \dots + \beta_i r_{i3} + \dots + \beta_k r_{k3} \\ r_{1,4} &= \beta_2r_{24} + \beta_3r_{34} + \beta_4r_{44} + \dots + \beta_i r_{i4} + \dots + \beta_k r_{k4} \\ &\dots \\ &\dots \\ r_{1,i} &= \beta_2r_{2i} + \beta_3r_{3i} + \beta_4r_{4i} + \dots + \beta_i r_{ii} + \dots + \beta_k r_{ki} \\ &\dots \\ &\dots \\ r_{1,k} &= \beta_2r_{2k} + \beta_3r_{3k} + \beta_4r_{4k} + \dots + \beta_i r_{ik} + \dots + \beta_k r_{kk}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

де $r_{12}, r_{13}, r_{14}, \dots, r_{1i}, \dots, r_{1k}, \dots, r_{22}, r_{33}, r_{ii}, r_{32}, r_{42}, r_{23}, r_{43}, \dots, r_{ik}, \dots, r_{kk}$ – коефіцієнти парної лінійної кореляції між змінними $y_1 \sim x_2$; $y_1 \sim x_3$; $x_2 \sim x_3$; $x_2 \sim x_4$; \dots ; $x_i \sim x_j$; $x_i \sim x_k$; \dots ; $x_k \sim x_k$.

5. Щільність зв'язку змінної y_1 із сукупністю змінних $x_2, x_3, \dots, x_i, \dots, x_k$ у випадку лінійної множинної кореляції визначається за коефіцієнтом множинної кореляції:

$$r_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \sqrt{\beta_2r_{12} + \beta_3r_{13} + \dots + \beta_i r_{1i} + \dots + \beta_k r_{1k}}. \quad (5)$$

6. Коефіцієнт множинної кореляції після корекції (врахування числа коефіцієнтів рівняння (1) – числа параметрів рівняння регресії в натуральній шкалі дорівнює:

$$\bar{r}_1(2,3,\dots,i,\dots,k) = \sqrt{1 - [1 - r_1^2(2,3,\dots,i,\dots,k)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-k}\right)}, \quad (6)$$

де N – число спостережень;

k – число параметрів (коефіцієнтів) математичної моделі (1).

7. Розрахунок коефіцієнтів математичної моделі (1) в натуральній шкалі:

$$b_i = \beta_1 \frac{S_{y1}}{S_i}, \text{ де } i = 2, 3, \dots, i, \dots, k; \quad (7)$$

$$b_1 = \bar{y}_1 - [b_2\bar{x}_2 + b_3\bar{x}_3 + \dots + b_i\bar{x}_i + \dots + b_k\bar{x}_k], \quad (8)$$

де $\bar{y}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_k$ – середнє значення відповідних величин.

8. Оцінка середньої квадратичної помилки розрахунку величини $\bar{y}_1(2,3,\dots,i,\dots,k)$ в рівнянні моделі (1) дорівнює:

$$\delta_{y1} = \sqrt{S^2(y_1)} = S(y_1) \sqrt{[1 - \bar{r}_1^2(2,3,\dots,i,\dots,k)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-2}\right)}. \quad (9)$$

II. Числовий приклад

В основі цього розділу покладений числовий приклад, взятий з [24].

Середнє значення та середні квадратичні

відхилення границі міцності зразків алюмінієвого стопу АМг6 (N = 26 топів) та концентрації основних інгредієнтів Mg, Fe, Si у цьому стопі приведені в табл. 1. Визначимо коефіцієнти моделі (1) у натуральній скалі (емпіричної регресії) для границі міцності стопу (y_1) як функції від концентрації основних інгредієнтів: Mg (x_2), Fe (x_3), Si (x_4) та коефіцієнт множинної кореляції.

1. Розрахунок коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij} між границею міцності стопу y_1 та концентраціями первнів x_2, x_3, x_4 (Mg, Fe, Si) зведені у табл. 2 (у загальному вигляді) та у табл. 3 (у числових значеннях).

2. За формулою (1) рівняння емпіричної регресії в натуральній скалі для даного прикладу має вигляд:

$$\bar{y}_1(2,3,4) = b_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4. \quad (10)$$

3. За формулою (3) у нормованій скалі рівняння (10) набуває вигляду:

$$\bar{t}_1(2,3,4) = \beta_2t_2 + \beta_3t_3 + \beta_4t_4. \quad (11)$$

4. Знайдемо коефіцієнти $\beta_2, \beta_3, \beta_4$, розв'язуючи систему лінійних рівнянь:

$$\left. \begin{aligned} r_{1,2} &= \beta_2r_{22} + \beta_3r_{32} + \beta_4r_{42}; \\ r_{1,3} &= \beta_2r_{23} + \beta_3r_{33} + \beta_4r_{43}; \\ r_{1,4} &= \beta_2r_{24} + \beta_3r_{34} + \beta_4r_{44}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Таблиця 1

Статистичні характеристики границі міцності та концентрацій Mg, Fe, Si в алюмінієвому стопі АМг6

Випадкова величина	Натуральне позначення	Розмірність	Кодоване позначення	Середня \bar{y}_1, \bar{x}_i	Середнє квадратичне відхилення S_i
границя міцності	σ_b	МПа	y_1	359,7079	5,8860
концентрація Mg	C (Mg)	%	x_2	6,34	0,1136
концентрація Fe	C (Fe)	%	x_3	0,30	0,0200
концентрація Si	C (Si)	%	x_4	0,22	0,0500

Таблиця 2

Матриця вибірових коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij}

Випадкова величина	Коефіцієнт парної кореляції			
	$y_1 [\sigma_b]$	$x_2 [C (Mg)]$	$x_3 [C (Fe)]$	$x_4 [C (Si)]$
$y_1 [\sigma_b]$	r_{11}	r_{12}	r_{13}	r_{14}
$x_2 [C (Mg)]$	r_{21}	r_{22}	r_{23}	r_{24}
$x_3 [C (Fe)]$	r_{31}	r_{32}	r_{33}	r_{34}
$x_4 [C (Si)]$	r_{41}	r_{42}	r_{43}	r_{44}

Таблиця 3

Значення вибірових коефіцієнтів парних кореляцій r_{ij} між границею міцності та концентраціями Mg, Fe, Si

Випадкова величина	Коефіцієнт парної кореляції			
	$y_1 [\sigma_b]$	$x_2 [C (Mg)]$	$x_3 [C (Fe)]$	$x_4 [C (Si)]$
$y_1 [\sigma_b]$	1	0,5352	-0,4273	-0,2659
$x_2 [C (Mg)]$	0,5352	1	-0,4286	-0,6458
$x_3 [C (Fe)]$	-0,4273	-0,4286	1	0,6154
$x_4 [C (Si)]$	-0,2659	-0,6458	0,6154	1

5. Для системи лінійних рівнянь (12) знайдемо визначники:

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \Gamma_{22} & \Gamma_{32} & \Gamma_{42} \\ \Gamma_{23} & \Gamma_{33} & \Gamma_{43} \\ \Gamma_{24} & \Gamma_{34} & \Gamma_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -0,4286 & -0,6458 \\ -0,4286 & 1 & 0,6154 \\ -0,6458 & 0,6154 & 1 \end{vmatrix} = +0,3611; \quad (13)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} \Gamma_{12} & \Gamma_{32} & \Gamma_{42} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{33} & \Gamma_{43} \\ \Gamma_{14} & \Gamma_{34} & \Gamma_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0,5352 & -0,4286 & -0,6458 \\ -0,4273 & 1 & 0,6154 \\ -0,2659 & 0,6154 & 1 \end{vmatrix} = +0,2176; \quad (14)$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} \Gamma_{22} & \Gamma_{12} & \Gamma_{42} \\ \Gamma_{23} & \Gamma_{13} & \Gamma_{43} \\ \Gamma_{24} & \Gamma_{14} & \Gamma_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0,5352 & -0,6458 \\ -0,4286 & -0,4273 & 0,6154 \\ -0,6458 & -0,2659 & 1 \end{vmatrix} = -0,1424; \quad (15)$$

$$\Delta_4 = \begin{vmatrix} \Gamma_{22} & \Gamma_{32} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{23} & \Gamma_{33} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{24} & \Gamma_{34} & \Gamma_{14} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -0,4286 & 0,5352 \\ -0,4286 & 1 & -0,4273 \\ -0,6458 & 0,6154 & -0,2659 \end{vmatrix} = +0,1320. \quad (16)$$

6. Тоді коефіцієнти рівняння (12) будуть дорівнювати:

$$\left\{ \begin{aligned} \beta_2 &= \frac{\Delta_2}{\Delta_0} = \frac{+0,2176}{+0,3611} = +0,6026; & (17) \\ \beta_3 &= \frac{\Delta_3}{\Delta_0} = \frac{-0,1424}{+0,3611} = -0,3944; & (18) \\ \beta_4 &= \frac{\Delta_4}{\Delta_0} = \frac{+0,1320}{+0,3611} = +0,3655. & (19) \end{aligned} \right.$$

7. Рівняння (11) у нормованій скалі набуває вигляду:

$$\bar{t}_1(2,3,4) = 0,6026t_2 - 0,3944t_3 + 0,3655t_4. \quad (20)$$

8. Розрахунок коефіцієнтів моделі (10) у натуральній скалі за формулами (7), (8), (21)–(23) та табл. 1 привів до таких результатів:

$$b_2 = \beta_2 \frac{S_{y1}}{S_2} = 0,6026 \frac{5,8860}{0,1136} = 31,2227; \quad (21)$$

$$b_3 = \beta_3 \frac{S_{y1}}{S_3} = (-0,3944) \frac{5,8860}{0,0200} = -116,0719; \quad (22)$$

$$b_4 = \beta_4 \frac{S_{y1}}{S_4} = 0,3655 \frac{5,8860}{0,0500} = 43,0267. \quad (23)$$

$$b_1 = \bar{y}_1 - [b_2\bar{x}_2 + b_3\bar{x}_3 + b_4\bar{x}_4] = 359,7079 - [31,2227 \cdot 6,34 - 116,0719 \cdot 0,30 + 43,0267 \cdot 0,22] = 187,1117. \quad (24)$$

Тоді модель (10) буде мати вигляд:

$$\bar{y}_1(2,3,4) = 187,1117 + 31,2227x_2 - 116,0719x_3 + 43,0267x_4.$$

9. Рівняння залежності границі міцності алюмінієвого стопу АМг6 від концентрації основних компонентів у натуральній скалі та у натуральному позначенні має вигляд:

$$\sigma_B = 187,1117 + 31,2227 \cdot C(\text{Mg}) - 116,0719 \cdot C(\text{Fe}) + 43,0267 \cdot C(\text{Si}). \quad (25)$$

10. За формулою (5) множинний коефіцієнт кореляції:

$$r_1(2,3,4) = \sqrt{\beta_2 r_{12} + \beta_3 r_{13} + \beta_4 r_{14}} = \sqrt{0,6026 \cdot 0,5352 + (-0,3944) \cdot (-0,4273) + 0,3655 \cdot (-0,2659)} = 0,62758. \quad (26)$$

11. Коефіцієнт множинної кореляції після корекції – врахування числа параметрів рівняння (10) $k = 4$; числа експериментів $N = 26$ – за рівнянням (6) дорівнює:

$$\bar{r}_1(2,3,4) = \sqrt{1 - [1 - r_1^2(2,3,4)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-k}\right)} = \sqrt{1 - [1 - 0,62758^2] \cdot \left(\frac{26-1}{26-4}\right)} = 0,55785.$$

12. Оцінка середньої квадратичної помилки під час розрахунку границі міцності зразка алюмінієвого стопу АМг6 за рівнянням моделі (1) у натуральній скалі за (9) становить:

$$\delta_{y1} = S(y_1) \sqrt{[1 - \bar{r}_1^2(2,3,4)] \cdot \left(\frac{N-1}{N-2}\right)} = 5,8860 \sqrt{[1 - 0,55785^2] \cdot \left(\frac{26-1}{26-2}\right)} = 4,9858 \text{ МПа}. \quad (28)$$

13. Висунемо нульову гіпотезу H_0 відносно генерального множинного коефіцієнта кореляції $\rho_1(2,3,4)$, оцінкою якого є вибірковий множинний коефіцієнт кореляції $r_1(2,3,4)$, розрахований за формулою (5):

$$H_0: \left. \begin{array}{l} \rho_1(2,3,4) = 0 \\ \uparrow \\ r_1(2,3,4) \neq 0 \end{array} \right\} \quad (29)$$

14. Перевірка нульової гіпотези H_0 (29) за критичним значенням коефіцієнта кореляції, за критерієм Стьюдента та z-перетворенням Фішера привела до таких результатів:

1) за критичним значенням коефіцієнта кореляції [1, 16]:

- для $\alpha=0,05$ $|r_1(2,3,4)|=0,62758 >$
 $> r_{кр.} \{q=1-0,05/2=0,975; f=N-2=24\}=0,3882$ [16];

- для $\alpha=0,01$ $|r_1(2,3,4)|=0,62758 >$
 $> r_{кр.} \{q=1-0,01/2=0,995; f=N-2=24\}=0,4958$ [16],

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза відкидається. Тоді стверджуємо, що за $r_{кр.}$ між границею міцності стопу АМг6 та концентраціями основних компонентів С(Мg), С(Fe) та С(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому **ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_1(r)_{0,05} = \frac{|r_1(2,3,4)|}{r_{кр}(\alpha=0,05)} = \frac{0,62758}{0,3882} = 1,6166 > 1;$

- для $\alpha=0,01$
 $\xi_1(r)_{0,01} = \frac{|r_1(2,3,4)|}{r_{кр}(\alpha=0,01)} = \frac{0,62758}{0,4958} = 1,2658 > 1,$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_2(r)_{0,05} = \frac{r_{кр}(\alpha=0,05)}{|r_1(2,3,4)|} = \frac{0,3882}{0,62758} = 0,6186 < 1;$

- для $\alpha=0,01$
 $\xi_2(r)_{0,01} = \frac{r_{кр}(\alpha=0,01)}{|r_1(2,3,4)|} = \frac{0,4958}{0,62758} = 0,7900 < 1;$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за $r_{кр.}$:

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_{12}(r)_{0,05} = \xi_1(r)_{0,05} + \xi_2(r)_{0,05} = 1,6166 + 0,6186 = 2,2352;$
- для $\alpha=0,01$
 $\xi_{12}(r)_{0,01} = \xi_1(r)_{0,01} + \xi_2(r)_{0,01} = 1,2658 + 0,7900 = 2,0558;$

2) за критерієм Стьюдента [16, 24]:

- для $\alpha=0,05$

$$|t_p| = \frac{|r_1(2,3,4)|}{\sqrt{1-r_1^2(2,3,4)}} \sqrt{N-2} = \frac{0,62758}{\sqrt{1-0,62758^2}} \times \sqrt{26-2} = 3,9490 > t_T \{q=1-0,05/2=0,975, (36)$$

$$f = N-2 = 26-2 = 24\} = 2,064$$
 [16];

- для $\alpha=0,01$ $|t_p| = 3,9490 >$
 $> t_T \{q=1-0,01/2=0,995; f=24\} = 2,797$ [16],

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за t-критерієм між границею міцності стопу АМг6 та концентраціями основних компонентів С(Мg), С(Fe) та С(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому **ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_1(t)_{0,05} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,05)} = \frac{3,9490}{2,064} = 1,9133 > 1;$

- для $\alpha=0,01$
 $\xi_1(t)_{0,01} = \frac{|t_p|}{t_T(\alpha=0,01)} = \frac{3,9490}{2,797} = 1,4119 > 1,$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_2(t)_{0,05} = \frac{t_T(\alpha=0,05)}{|t_p|} = \frac{2,064}{3,9490} = 0,5227 < 1;$

- для $\alpha=0,01$
 $\xi_2(t)_{0,01} = \frac{t_T(\alpha=0,01)}{|t_p|} = \frac{2,797}{3,9490} = 0,7083 < 1;$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного+нелінійного) за t-критерієм Стьюдента:

- для $\alpha=0,05$
 $\xi_{12}(t)_{0,05} = \xi_1(t)_{0,05} + \xi_2(t)_{0,05} = 1,9133 + 0,5227 = 2,4360;$
- для $\alpha=0,01$
 $\xi_{12}(t)_{0,01} = \xi_1(t)_{0,01} + \xi_2(t)_{0,01} = 1,4119 + 0,7083 = 2,1202;$

3) за Z-перетворенням Фішера [16, 24]:

- для $\alpha=0,05$
 $|z_p| = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_1(2,3,4)}{1-r_1(2,3,4)} = \frac{1}{2} \ln \frac{1+0,62758}{1-0,62758} = 0,7374 > [(z_T \{q=1-\alpha/2=1-0,05/2=0,975\} = 1,96 [24]) \cdot (\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = \frac{1}{\sqrt{26-3}} = 0,2085) = 0,4087];$

- для $\alpha=0,01$ $|z_p| = 0,7374 >$
 $> [z_{\tau} \{q=0,995\} = 2,58 [24]] \cdot (\sigma_z = 0,2085) = 0,5379$,

(43) тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ при рівнях значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ нульова гіпотеза H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за Z-перетворенням Фішера між границею міцності стопу АМг6 та концентраціями основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок, при цьому **ступінь лінійності множинного зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_1(z)_{0,05} = \frac{|z_p|}{[z_{\tau}(q=0,975) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,7374}{0,4087} = 1,8043 > 1;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_1(z)_{0,01} = \frac{|z_p|}{[z_{\tau}(q=0,995) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,7374}{0,5379} = 1,3709 > 1,$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_2(z)_{0,05} = \frac{[z_{\tau}(q=0,975) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,4087}{0,7374} = 0,5542 < 1;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_2(z)_{0,01} = \frac{[z_{\tau}(q=0,995) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,5379}{0,7374} = 0,7295 < 1;$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за z-перетворенням Фішера:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_{12}(z)_{0,05} = \xi_1(z)_{0,05} + \xi_2(z)_{0,05} = 1,8043 + 0,5542 = 2,3585;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_{12}(z)_{0,01} = \xi_1(z)_{0,01} + \xi_2(z)_{0,01} = 1,3709 + 0,7295 = 2,1004.$$

15. Висунемо нульову гіпотезу H_0 відносно генерального множинного коефіцієнта кореляції $\bar{\rho}_{1(2,3,4)}$, оцінкою якого є вибірковий множинний коефіцієнт кореляції $r_{1(2,3,4)}$, підданий корекції за рівнянням (6) з врахування числа параметрів рівняння (60): $k=4$ та числа спостережень $N=26$:

$$H_0: \left. \begin{array}{l} \bar{\rho}_{1(2,3,4)} = 0 \\ \uparrow \\ \bar{r}_{1(2,3,4)} \neq 0 \end{array} \right\} \quad (48)$$

16. Здійснено перевірку нульової гіпотези H_0 ' (48) за процедурою (30)–(47):

1) за критичним значенням коефіцієнта кореляції [1, 16]:

- для $\alpha=0,05$ $|\bar{r}_1(2,3,4)| = 0,5579 >$
 $> r_{кр.} \{q=0,975; f=24\} = 0,3882 [16];$ (49)

- для $\alpha=0,01$ $|\bar{r}_1(2,3,4)| = 0,5579 >$
 $> r_{кр.} \{q=0,995; f=24\} = 0,4958 [16];$ (50)

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за $r_{кр.}$ між σ_b та концентраціями основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому **ступінь лінійності зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_1(\bar{r})_{0,05} = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{r_{кр.}(\alpha=0,05)} = \frac{0,5579}{0,3882} = 1,4372 > 1;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_1(\bar{r})_{0,01} = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{r_{кр.}(\alpha=0,01)} = \frac{0,5579}{0,4958} = 1,1253 > 1,$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_2(\bar{r})_{0,05} = \frac{r_{кр.}(\alpha=0,05)}{|\bar{r}_1(2,3,4)|} = \frac{0,3882}{0,5579} = 0,6958 < 1;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_2(\bar{r})_{0,01} = \frac{r_{кр.}(\alpha=0,01)}{|\bar{r}_1(2,3,4)|} = \frac{0,4958}{0,5579} = 0,8887 < 1;$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за $r_{кр.}$:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_{12}(r)_{0,05} = \xi_1(r)_{0,05} + \xi_2(r)_{0,05} = 1,4372 + 0,6958 = 2,1330;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_{12}(r)_{0,01} = \xi_1(r)_{0,01} + \xi_2(r)_{0,01} = 1,1253 + 0,8887 = 2,0140;$$

2) за критерієм Стюдента [16, 24]:

- для $\alpha=0,05$

$$|t_p| = \frac{|\bar{r}_1(2,3,4)|}{\sqrt{1-r_1^2(2,3,4)}} \sqrt{N-2} = \frac{0,55785}{\sqrt{1-0,55785^2}} \cdot \sqrt{26-2} = 3,2929 > t_{\tau} \{q=0,975, f=24\} = 2,064 [16];$$

- для $\alpha=0,01$ $|t_p| = 3,2929 > t_{\tau}$
 $> t_{\tau} \{q=0,995; f=24\} = 2,797 [16];$ (56)

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за t-критерієм між σ_b та концентраціями основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому **ступінь лінійності зв'язку дорівнює:**

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_1(t)_{0,05} = \frac{|t_p|}{t_{\tau}(\alpha=0,05)} = \frac{3,2929}{2,064} = 1,5954 > 1;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_1(t)_{0,01} = \frac{|t_p|}{t_r(\alpha=0,01)} = \frac{3,2929}{2,797} = 1,1773 > 1, \quad (58)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_2(t)_{0,05} = \frac{t_r(\alpha=0,05)}{|t_p|} = \frac{2,064}{3,2929} = 0,6268 < 1; \quad (59)$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_2(t)_{0,01} = \frac{t_r(\alpha=0,01)}{|t_p|} = \frac{2,797}{3,2929} = 0,8494 < 1; \quad (60)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за t-критерієм Стьюдента:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_{12}(t)_{0,05} = \xi_1(t)_{0,05} + \xi_2(t)_{0,05} = 1,5954 + 0,6268 = 2,2222;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_{12}(t)_{0,01} = \xi_1(t)_{0,01} + \xi_2(t)_{0,01} = 1,1773 + 0,8494 = 2,0267;$$

3) за Z-перетворенням Фішера [16, 24]:

- для $\alpha=0,05$

$$|z_p| = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \bar{r}_1(2,3,4)}{1 - \bar{r}_1(2,3,4)} = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + 0,55785}{1 - 0,55785} = 0,6297 > [(z_T \{q=0,975\} = 1,96 [24]) \times (\sigma_z = 0,2085) = 0,4087]; \quad (61)$$

- для $\alpha=0,01$ $|z_p| = 0,6297 >$

$$> [(z_T \{q=0,995\} = 2,58 [24]) (\sigma_z = 0,2085) = 0,5379], \quad (62)$$

тобто, з ймовірностями $p=0,95$ та $p=0,99$ H_0 відкидається. Тоді стверджуємо, що за Z-перетворенням Фішера між σ_b та концентраціями

основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) існує статистично надійний множинний лінійний зв'язок після корекції, при цьому ступінь лінійності зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_1(z)_{0,05} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,6297}{0,4087} = 1,5407 > 1; \quad (63)$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_1(z)_{0,01} = \frac{|z_p|}{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]} = \frac{0,6297}{0,5379} = 1,1707 > 1, \quad (64)$$

а ступінь залишків нелінійності у лінійному множинному зв'язку дорівнює:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_2(z)_{0,05} = \frac{[z_T(q=0,975) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,4087}{0,6297} = 0,6491 < 1; \quad (65)$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_2(z)_{0,01} = \frac{[z_T(q=0,995) \cdot \sigma_z]}{|z_p|} = \frac{0,5379}{0,6297} = 0,8542 < 1; \quad (66)$$

загальна ступінь щільності множинного зв'язку (лінійного + нелінійного) за z-перетворенням Фішера:

- для $\alpha=0,05$

$$\xi_{12}(z)_{0,05} = \xi_1(z)_{0,05} + \xi_2(z)_{0,05} = 1,5407 + 0,6491 = 2,1898;$$

- для $\alpha=0,01$

$$\xi_{12}(z)_{0,01} = \xi_1(z)_{0,01} + \xi_2(z)_{0,01} = 1,1707 + 0,8542 = 2,0249.$$

Підсумкова матриця значень множинних коефіцієнтів кореляцій, результати перевірки їх значущості за критеріями $r_{кр}$, t-Стьюдента та F-перетворення Фішера (Z) та ступенів лінійності і нелінійності приведена у табл. 4.

Таблиця 4

Підсумкова матриця значень множинних коефіцієнтів лінійних кореляцій та ступенів лінійності і нелінійності за критеріями $r_{кр}$, t-Стьюдента та F-перетворення Фішера (Z)

За критерієм	До корекції		Після корекції	
	$r_1(2,3,4) = 0,62758$		$\bar{r}_1(2,3,4) = 0,55785$	
критичним коефіцієнтом кореляції ($r_{кр}$)	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
ступінь лінійності $\xi_1(r)$	1,6166	1,2658	1,4372	1,1253
ступінь нелінійності $\xi_2(r)$	0,6186	0,7900	0,6958	0,8887
загальна ступінь щільності зв'язку $\xi_{12}(r)$	2,2352	2,0558	2,1330	2,0140
Стьюдента (t)	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
ступінь лінійності $\xi_1(t)$	1,9133	1,4119	1,5954	1,1773
ступінь нелінійності $\xi_2(t)$	0,5227	0,7083	0,6268	0,8494

загальна ступінь щільності зв'язку $\xi_{12}(t)$	2,4360	2,1202	2,2222	2,0267
F-перетворенням Фішера (Z)	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
Ступінь лінійності $\xi_1(z)$	1,8043	1,3709	1,5407	1,1707
Ступінь нелінійності $\xi_2(z)$	0,5542	0,7295	0,6491	0,8542
загальна ступінь щільності зв'язку $\xi_{12}(z)$	2,3585	2,1004	2,1898	2,0249

Висновки

1. Розроблено методики застосування методів множинної лінійної кореляції та регресії в хемії та хемічній технології.

2. На числовому прикладі, взятого з хемічного матеріалознавства [24], показано процедуру розрахунків коефіцієнтів лінійного рівняння множинної регресії та його кореляції за кількістю параметрів математичної моделі та числа спостережень (числа експериментів).

3. На числовому прикладі отримано: лінійне рівняння множинної регресії залежності границі міцності σ_b від концентрацій основних компонентів C(Mg), C(Fe) та C(Si) в алюмінієвому стопі АМг6.

4. Розрахований коефіцієнт множинної кореляції та доведена його значущість та ступені лінійності та нелінійності лінійного зв'язку (для ступеня значущості 1 і 5 %) за критичним коефіцієнтом кореляції, критерієм Стьюдента та z-перетворенням Фішера.

Література

1. **Адлер Ю.П.** Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.
2. **Ахназарова С.Л.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высш. шк., 1978. – 320 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 302 – 303 (53 наимен.). – Приложения: с. 304 – 317 (14 табл.).
3. **Бендат Дж.С.** Измерение и анализ случайных процессов / Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол; пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского; под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408 с. – Перевод за изд.: Measurement and analysis of random data / Julius S. Bendat, Allan G. Piersol. – John Wiley and Sons, Inc. – New York-London-Sydney, 1967.: ил., табл. – Предмет. указатель: с. 403-408. – Библиогр.: с. 400-402 (59 наименов.).
4. **Биометрия** / Н.В. Глотов, Л.А. Животовский, Н.В. Хованов, Н.Н. Хромов-Борисов. – Ленинград, 1982.
5. **Бондар А.Г., Статюха Г.А.** Планирование эксперимента в химической технологии. – Киев: Вища шк., 1976. – 220с.
6. **Волощенко А.Б.** Теорія ймовірностей та математична статистика: навч.-метод. посібник для самост. вивчення дисц. [для студ. економ. спеціал. вищ. навч. заклад.] / А.Б. Волощенко, І.А. Джалладова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-613 від 22.03.2002 р.]. – Київ: Київ. Нац. економ. ун-т, 2003. – 256 с.: іл., табл. – Приклади розв. завдань і вправи для самост. розв'язання в кінці розд. – Блочно-модул. контроль: с. 183 – 203 (9 варіантів). – Відповіді: с. 204 – 216. – Бібліогр.: с. 217 (18 назв). – Додатки: с. 218 – 254 (8 табл.). – ISBN 966 – 574 – 459 – 3.
7. **Езекиэл М., Фокс К.** Методы анализа корреляций и регрессий. – Москва: Статистика, 1966. – 470с.
8. **Жлуктенко В.І.** Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. економ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – Київ: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966-574-265-5.
9. **Зажигаев Л.С.** Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.: ил., табл. – Приложение: с. 144-229 (16 табл.). – Библиогр.: с. 230-231.
10. **Іванюта І.Д.** Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики: навч. посібник [для студ. економ. спеціал. вищ. навч. заклад.] / І.Д. Іванюта, В.І. Рибалка, І.А. Рудоміно-Дусяцька; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-271 від 11.02.2003 р.]. – Київ: Слово, 2003. – 271 с.: іл.,

- табл. – Завдання до самостійн. роботи: с. 235 – 261 (15 завд.). – Додатки: с. 262 – 267 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 268 (6 назв). – ISBN 966 – 8407 – 01 – 6.
11. **Корн Г.** Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – 4-е изд.; пер. с англ. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Вайнштейна и др.; под общ. ред. И.Г. Арамановича. – Москва: Наука, 1978. – 832 с. – Перевод за изд.: *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers Definitions, Theorems and Formulas for Reference and Review.* – Second, Enlarged and Revised Edition / Granino A. Korn, Ph. D., Theresa M. Korn, M.S. – McGraw-Hill Book Company: New York-San Francisco-Toronto-London-Sydney, 1968. – ил., табл. – Библиогр.: с. 796 – 800 (183 наим.). – Указ. важн. обозн.: с. 801 – 803. – Предмет. указ.: с. 804 – 831. – Перечень табл. по гл.: с. 20 – 22.
 12. **Кузишин О.В.** Критерії оцінки розподілу мікроступів на поверхні твердого тіла / О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Г.О. Сіренко // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – № 2. – С.407-414: ил. 1, табл. 2. – Библиогр.: с. 412 (52 назви).
 13. **Лакин Г.Ф.** Биометрия: Учеб. пособие [для биол. спец. вузов] / Георгий Филиппович Лакин. – 4-е изд., пераб. и доп. – Москва: Высш. шк., 1990. – 352 с.: ил., табл. – Прилож.: с. 319 – 345 (26 мат. табл.). – Библиогр.: с. 346 – 347 (58 наим.). – Предмет. указ.: с. 348 – 350.
 14. **Лукомский Я.И.** Теория корреляции и ее применение к анализу производства. – Москва: Госстатиздат, 1961.
 15. **Математичні методи** в хімії та хімічній технології: Навч. посіб. / Ю.К. Рудавський, Е.М. Мокрий, З.Г. Піх, І.Й. Куриляк, М.М. Чип. – Львів: Світ, 1993. – 208 с. – ISBN 5 – 7773 – 0136 – 3.
 16. **Мюллер П., Нойман П., Шторм Р.** Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
 17. **Налимов В.В.** Логические основания планирования эксперимента / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. – Москва: Металлургия, 1976. – 128 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 126 – 128 (81 наим.).
 18. **Налимов В.В.** Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. – Москва: Наука, 1965. – 340 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 328 – 338 (204 наим.). – Предмет. указ.: с. 339 – 340. – Приложения: с. 309 – 327 (I. Элементы матричной алгебры. Симплексы. II. Планы дробных реплик).
 19. **Налимов В.В.** Теория эксперимента. – Москва: Наука, 1971. – 207с.
 20. **Неділько С.А.** Математичні методи в хімії: підручник [для студ. хім. спеціал. вищ. навч. закладів] / Сергій Неділько; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1 / 11-1536 від 13.04.2004 р.]. – Київ: Либідь, 2005. – 256 с.: ил. – Завдання для самостійн. роботи та бібліогр. в кінці розд. – ISBN 966 – 06–03843.
 21. **Нелинейная корреляция** и регрессия / С.Н. Воловельская, А.И. Жилин, С.А. Кулиш, В.Б. Сивый. – Київ: Техніка, 1971. – 130 с.
 22. **Сигорский В.П.** Математический аппарат инженера / Виталий Петрович Сигорский. – 2-е изд., стереотип. – Київ: Техніка, 1977. – 768 с.: – ил., табл. – Библиогр. в конце гл. – Предмет. указ.: с. 752 – 764.
 23. **Сіренко Г.О.** Методи оцінок впливу факторів на функції відгуку та процедури відсіювання параметрів оптимізації при вирішенні багатопараметричних завдань у матеріалознавстві / Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, О.Г. Сіренко, Л.Я. Мідак, Л.М. Солтис // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10. – № 2. – С.423-439: ил. 2, табл. 10. – Библиогр.: с. 437-438 (26 назв).
 24. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).
 25. **Тихомиров В.Б.** Планирование и анализ эксперимента / Владислав Борисович Тихомиров. – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 264 с.: ил., табл. – Приложение: с. 255-257 (4 табл.). – Библиогр.: с. 258-261 (99 наименов.).
 26. **Федоров В.В.** Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов): монография / Валерий Вадимович Федоров. – Москва: Наука, 1971. – 312 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 309 – 312 (79 наим.).

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко О.Г. – кандидат біологічних наук, науковий співробітник відділу ландшафтного будівництва.

Рецензент

Фрейк Д.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач катедри фізики і хемії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

УДК 621.891+621.89+621.567; 539.62

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, М.Ф. Семенюк²

Питома площа ґавсовської анізотропної та ізотропної шорстких поверхонь

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Хмельницький національний університет,

вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Виходячи з опису ґавсовських шорстких поверхонь на основі моделі випадкового поля знайдені математичні вирази для розрахунку питомої площі анізотропної шорсткої поверхні з жорсткою рівною. З отриманих формул знайдені аналогічні вирази для ізотропної моделі шорсткої поверхні. За результатами дослідження зношування полімерного композиту під час контакту зі сталним контртілом знайдена залежність величин питомої площі поверхні контртіла від шляху тертя та питомої інтенсивності зношування композиту від питомої площі поверхні контртіла, отриманої під час тертя та зношування.

Ключові слова: питома площа, анізотропна шорстка поверхня, ізотропна шорстка поверхня, жорстка рівна поверхня, модель випадкового поля, номінальна площа.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, M.F. Semenyuk²

The Specific Square of Gaussian Anisotropic and Isotropic Rough Surfaces

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

²*Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine*

The mathematical expressions for calculation of the specific square of anisotropic rough surface with hard even have been found, based on the description of Gaussian rough surfaces on the base of random field model. From the obtained formulas similar expressions for isotropic model of rough surface have been found. The subsection of values of the specific surface from the way of friction has been found as a result of research of wear of polymer composite during contact with the steel counterface.

Key words: specific square, anisotropic rough surface, isotropic rough surface, hard even surface, model of random field, nominal square.

Стаття поступила до редакції 14.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

1. У [1] приведена аналіза математичних моделей опису шорсткості поверхні твердих тіл на основі теорії випадкового поля, з якої випливають висновки про продуктивність використання моделі випадкового поля.

2. Використовуючи модель випадкового поля шорсткої поверхні і не пов'язуючи її з

автокореляційною функцією (АКФ) якогось певного виду, і не використовуючи припущення, які прийняті для опису поверхні одномірними випадковими функціями або поверхні із сильною анізотропією і орієнтованими мікронерівностями, а також не припускаючи певної форми нерівностей, в [2–6] отримано співвідношення для щільності ймовірності розподілу висот вершин, розподілу кривин у вершинах мікронерівностей,

розподілу градієнту анізотропної та ізотропної поверхонь.

3. У [7–23] показана придатність теорії випадкового поля та, відповідно, отриманих співвідношень [2–6], для опису контактних явищ, при цьому порівняння розрахунків фактичної площі пружного контакту (ФПК) шорсткої гавсовської анізотропної поверхні з рівною методом випадкового поля з результатами експериментального визначення ФПК оптико-акустичним методом показало на близькість експериментальних даних і результатів розрахунків [24–26].

4. Тому, під час опису таких контактних явищ, як тертя, зношування та мащення, адсорбція, змочування, електрокінетичні та електрохімічні процеси, процеси хемічної кінетики та каталізу та ін., необхідно знати питому площу \bar{s} шорсткої поверхні. Наприклад, крайові кути змочування для рівної (θ) та шорсткої поверхонь (θ_m) пов'язані співвідношенням: $\cos\theta_m = \bar{s} \cos\theta$ [27].

I. Теоретична частина

Нехай шорстка поверхня твердого тіла уявляє собою гавсовську модель і описується рівнянням $z = z(x, y)$, де z – висота нерівностей шорсткої поверхні, а x, y – декартові координати. Введемо змінні: $\varepsilon_1 = z$; $\varepsilon_2 = \frac{\partial z}{\partial x}$; $\varepsilon_3 = \frac{\partial z}{\partial y}$.

1. Питома площа гавсовської поверхні.

1.1. Введемо означення питомої площі гавсовської анізотропної шорсткої поверхні, яка припадає на одиницю номінальної площі ідеально рівної поверхні, як площу, що дорівнює [7]:

$$s = \frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sqrt{1 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2} dx dy, \quad (1)$$

спільна щільність ймовірностей величин $\varepsilon_2, \varepsilon_3$ має вигляд [2, 5]:

$$p(\varepsilon_2, \varepsilon_3) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\Delta_1}} \times \exp\left[-\frac{1}{2\Delta_1}(m_{02}\varepsilon_2^2 - 2m_{11}\varepsilon_2\varepsilon_3 + m_{20}\varepsilon_3^2)\right], \quad (2)$$

де $\Delta_1 = \begin{vmatrix} m_{20} & m_{11} \\ m_{11} & m_{02} \end{vmatrix}$;

m_{02}, m_{11}, m_{20} – моменти спектральної щільності другого порядку анізотропної шорсткої поверхні [1, 3].

1.2. Математичне сподівання питомої площі анізотропної поверхні дорівнює [7]:

$$\begin{aligned} \bar{s} = M\bar{s} &= M\left(\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L \sqrt{1 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2} dx dy\right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\sqrt{\Delta_1}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{1}{2\Delta_1}(m_{02}\varepsilon_2^2 - 2m_{11}\varepsilon_2\varepsilon_3 + m_{20}\varepsilon_3^2)\right] d\varepsilon_2 d\varepsilon_3, \end{aligned} \quad (3)$$

де L – довжина профілю поверхні.

Введемо нові змінні ζ, φ :

$$\begin{cases} \varepsilon_2 = \zeta \cos \varphi; \\ \varepsilon_3 = \zeta \sin \varphi. \end{cases} \quad (4)$$

Площина зміни нових змінних:

$$\begin{cases} 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \\ 0 \leq \zeta < \infty. \end{cases} \quad (5)$$

Тоді питома площа анізотропної шорсткої поверхні дорівнює [7]:

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \frac{1}{2\pi\sqrt{\Delta_1}} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \zeta (1 + \zeta^2)^{1/2} \exp\left[-\frac{\zeta^2}{2\Delta_1} \times \right. \\ &\times (m_{02} \cos^2 \varphi - 2m_{11} \sin \varphi \cdot \cos \varphi + \\ &\left. + m_{20} \sin^2 \varphi)\right] d\varphi d\zeta = \Delta_1^{-1/2} \int_0^{\infty} \zeta (1 + \zeta^2)^{1/2} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{M_2 \zeta^2}{4\Delta_1}\right) I_0\left[\frac{\zeta^2 (M_2^2 - 4\Delta_1)^{1/2}}{4\Delta_1}\right] d\zeta, \end{aligned} \quad (6)$$

де $M_2 = m_{20} + m_{02}$;

I_0 – нульова функція Бесселя з уявним аргументом [28].

Якщо позначити $t = \zeta^2$, то (6) буде зведено до (7):

$$\bar{s} = \frac{1}{2\Delta_1^{1/2}} \int_0^{\infty} (1+t)^{1/2} \left(-\frac{M_2 t}{4\Delta_1}\right) I_0\left[\frac{t(M_2^2 - 4\Delta_1)^{1/2}}{4\Delta_1}\right] dt. \quad (7)$$

1.3. Для ізотропної шорсткої поверхні, коли $m_{02} = m_{11} = m_{20} = m_2$; $M_2 = 2m_2$; $\Delta_1 = m_2^2$, то (7) набуде вигляду для питомої поверхні:

$$\bar{s} = \frac{1}{2m_2} \int_0^{\infty} (1+t)^{1/2} \exp\left(-\frac{t}{2m_2}\right) dt, \quad (8)$$

де m_2 – момент спектральної щільності другого порядку ізотропної шорсткої поверхні [1–6].

Після інтегрування (8) отримаємо у кінцевому вигляді вираз для питомої площі ізотропної шорсткої поверхні [7]:

$$\begin{aligned}\bar{s} &= 1 + \sqrt{\frac{\pi m_2}{2}} \exp\left(\frac{1}{2m_2}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sqrt{2m_2}}\right)\right] = \\ &= 1 + \sqrt{\frac{\pi m_2}{2}} \exp\left(\frac{1}{2m_2}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2m_2}}\right).\end{aligned}\quad (9)$$

2. Інтеграл помилок.

2.1. У виразі (9)

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (10)$$

інтеграл ймовірностей (інтеграл помилок; функція помилок) [28, 29], де $|x| < \infty$, $x = \frac{1}{\sqrt{2m_2}}$.

У виразі (10) властивості функції помилок: $\operatorname{erf}(0) = 0$; $\operatorname{erf}(0,5) = 0,5284$; $\operatorname{erf}(x) = -\operatorname{erf}(-x)$; $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$; $\lim_{x \rightarrow +\infty} \operatorname{erf}(x) \rightarrow 1$; $\lim_{x \rightarrow -\infty} \operatorname{erf}(x) \rightarrow -1$ [28,

$$29]; \frac{d[\operatorname{erf}(x)]}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \quad [30].$$

Інші позначення [29]:

$$\operatorname{Erf}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(x);$$

$$\operatorname{Erf}(i \cdot x) = -i \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(ix) = \int_0^x \exp(t^2) dt;$$

$$\operatorname{Erfc}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \operatorname{Erf}(x) = \int_x^\infty \exp(-t^2) dt;$$

$$\alpha(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt - 1 = \frac{2}{\pi} \operatorname{Erf}\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right).$$

2.2. Додатковий інтеграл ймовірностей (доповнююча функція помилок) [28, 29]:

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt. \quad (11)$$

2.3. Комплексна функція помилок визначається через функцію помилок [30]:

$$w(x) = \exp(-x^2) = \operatorname{erfc}(-ix), \quad (12)$$

причому для будь-якого комплексного числа x виконується залежність [30]:

$$\operatorname{erf}(\bar{x}) = \overline{\operatorname{erf}(x)}, \quad (13)$$

де риска зверху позначає комплексне числа x .

2.4. Неелементарні функції $\operatorname{erf}(x)$ і, відповідно, $\operatorname{erfc}(x)$ малодосліджені, тому приведемо кілька формул для їх розрахунку [28–30].

2.5. Функцію помилок як неелементарну функцію (10) можна представити через елементарні функції, розкладаючи інтегральний вираз (10) у ряд Тейлора [28, 31] та інтегруючи

його почленно, тоді (10) можна подати у вигляді ряду [28–30] в околі точки $x = 0$:

$$\begin{aligned}\operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{1!3} + \right. \\ &\left. + \frac{x^5}{2!5} - \frac{x^7}{3!7} + \frac{x^9}{4!9} - \dots + \frac{(-1)^n \cdot x^{2n+1}}{n!(2n+1)} + \dots \right).\end{aligned}\quad (14)$$

Ряд (14) збігається (рівність (14) виконується) як для будь-якого дійсного числа x , так і на всій комплексній площині [30].

Для ітеративного обчислення елементів ряду (14) за [30] його представляють у вигляді:

$$\begin{aligned}\operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[x \prod_{i=1}^n \left(\frac{-(2i-1)x^2}{i(2i+1)} \right) \right] = \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x}{2n+1} \prod_{i=1}^n \left(\frac{-x^2}{i} \right),\end{aligned}\quad (15)$$

де \prod – знак добутку;

i – загальне позначення номера співмножника.

Для ряду (15) співмножник

$$\left(\frac{-(2i-1)x^2}{i(2i+1)} \right) \quad (16)$$

перетворює i -й член ряду в $(i+1)$ -й, при цьому вважають першим членом (x).

2.6. Обернена функція помилок уявляє собою ряд [30]:

$$\operatorname{erf}^{-1}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{C_k}{2k+1} \left(\frac{x\sqrt{\pi}}{2} \right)^{2k+1} \right], \quad (17)$$

де для $k = 0$ $C_0 = 1$;

$$\text{для } k \geq 1 \quad C_k = \sum_{m=0}^{k-1} \frac{C_m C_{k-m-1}}{(m+1)(2m+1)}. \quad (18)$$

Звідки: $C_1 = 1$; $C_2 = 1,16667$; $C_3 = 1,41111$;

$C_4 = 1,73373$; $C_5 = 2,14858$; $C_6 = 2,67717$; ... (19)

Тому, ряд (17), враховуючи (19), можна подати у такому вигляді [32]:

$$\begin{aligned}\operatorname{erf}^{-1}(x) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(x + \frac{2\pi x^3}{3 \cdot 2^3} + \frac{7\pi^2 x^5}{3 \cdot 5 \cdot 2^5} + \frac{127\pi^3 x^7}{3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 2^7} + \right. \\ &+ \frac{4369\pi^4 x^9}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 2^9} + \frac{243649\pi^5 x^{11}}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 2^{11}} + \\ &\left. + \frac{20036983\pi^6 x^{13}}{2^3 \cdot 3^3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 9 \cdot 11 \cdot 13 \cdot 2^{13}} + \dots \right).\end{aligned}\quad (20)$$

2.7. При великому аргументі (x) та дійсної частини числа (x) $\text{Re}x > 0$ продуктивним є асимптотичний розклад для додаткової функції помилок $erfc(x)$ [29, 30]:

$$1 - erf(x) = erfc(x) \approx \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}} \times \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{(2x^2)^n} \right]. \quad (21)$$

За [30] асимптотичний ряд (21) для будь-якого скінченного (x) є розбіжним, але практично достатньо перших декількох членів для обчислення $erfc(x)$ із доброю точністю (зауважимо, що, незважаючи на те, що ряд Тейлора (14) збігається, це відбувається доволі повільно).

З (21) випливає вираз до прямої функції помилок $erf(x)$ [30]:

$$erf(x) \approx 1 - \frac{\exp(-x^2)}{x\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(2n)!}{n!(2x)^{2n}}. \quad (22)$$

2.8. Наближена формула для розрахунку прямої функції помилок $erf(x)$ дана в [30]:

$$erf(x) \approx \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{x^2(4/\pi + ax^2)}{1 + ax^2}\right)}, \quad (23)$$

де $a = \frac{-8(\pi-3)}{3\pi(\pi-4)} \approx 0,14001$.

2.9. Узагальнені функції помилок. На напіввісі $x > 0$ всі узагальнені функції помилок можна виразити, виходячи з виразу для узагальнених функцій помилок [30], через гамма-функцію $\Gamma(x)$ [28, 29]:

$$E_n(x) = \frac{x(x^n)^{-1/n} \Gamma(n) [\Gamma(1/n) - \Gamma(1/n, x^n)]}{\sqrt{\pi}}, \quad (24)$$

де $x > 0$.

Отже, наближену формулу для розрахунку прямої функції помилок $erf(x)$ можна виразити через гамма-функцію [30]:

$$erf(x) \approx 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}, x^2\right)}{\sqrt{\pi}}. \quad (25)$$

У (24), (25) за [28, 29] гамма-функція може бути виражена так:

$$\begin{aligned} \Gamma(z) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n! n^z}{z(z+1)(z+2) \cdot \dots \cdot (z+n)} = \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n^z}{z(1+z)(1+\frac{z}{2}) \cdot \dots \cdot (1+\frac{z}{n})}. \end{aligned} \quad (26)$$

За виразом (26) Л. Ейлер отримав інтеграл для $\text{Re}x > 0$ [29]:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} \exp(-t) dt. \quad (27)$$

У (27) багатовизначеність функції (t^{x-1}) усувається заміною її виразом [28]:

$$t^{x-1} = \exp[(x-1) \ln t]. \quad (28)$$

Тоді

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp[(x-1) \ln t] \exp(-t) dt. \quad (29)$$

Основні співвідношення гамма-функції [28, 29]:

добуток Вейерштрасса [28]:

$$\frac{1}{\Gamma(x)} = x \exp(C_0 x) \prod_{k=1}^{\infty} \left(1 + \frac{x}{k}\right) \exp\left(-\frac{x}{k}\right), \quad (30)$$

де стала Ейлера-Маскерони визначена за [28] так:

$$\begin{aligned} C_0 &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{k}\right) - \ln n \right] = - \int_0^{\infty} \exp(-t) \ln t dt = \\ &= - \int_0^1 \ln\left(\ln \frac{1}{\tau}\right) d\tau \approx 0,5772157, \end{aligned} \quad (31)$$

а інші співвідношення [28, 29]:

$$x\Gamma(x) = \Gamma(x+1); \quad (32)$$

$$\Gamma(x)\Gamma(-x) = \frac{\pi}{x \sin(\pi x)}; \quad (33)$$

$$\Gamma(x) = \frac{\Gamma(x+n+1)}{x(x+1) \cdot \dots \cdot (x+n)}; \quad (34)$$

$\Gamma(1) = 1$; $\Gamma(n+1) = n!$ (де $n = 0, 1, 2, 3, \dots, n$; $n > 0$ – ціле число, а $0! = \Gamma(1) = 1$);

$$\Gamma(x)\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin(\pi x)}; \quad (35)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi};$$

$$\Gamma(1/2+x) \cdot \Gamma(1/2-x) = \frac{\pi}{\cos(\pi x)}; \quad (36)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n+1)}{2^n} \sqrt{\pi}. \quad (37)$$

Якщо $n > 0$ – ціле число, то за [28, 29]:

$$\left| \Gamma\left(\frac{1}{2} + iy\right) \right|^2 = \frac{\pi}{ch(y\pi)}, \quad (38)$$

де y – дійсне число;

ch – гіперболічний косинус за [29] означений так:

$$ch(x) = \cosh(x) = \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2} = \frac{1 + \exp(2x)}{2 \exp(x)};$$

• при великих значеннях (x):

$$\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1) = (x-1)(x-2)\Gamma(x-2) = \\ = (x-1)(x-2)(x-3)\Gamma(x-3) = \dots; \quad (39)$$

• при $x < 1$ ($x \neq 0, -1, -2, \dots$):

$$\Gamma(x) = \frac{\Gamma(x+1)}{x} = \frac{\Gamma(x+2)}{x(x+1)} = \dots; \quad (40)$$

$$\Gamma(nx) = \sqrt{\frac{n^{2nx-1}}{(2\pi)^{n-1}}} \cdot \Gamma(x)\Gamma\left(x + \frac{1}{n}\right) \times \\ \times \Gamma\left(x + \frac{2}{n}\right) \cdot \dots \cdot \Gamma\left(x + \frac{n-1}{n}\right), \quad (41)$$

де $n = 2, 3, 4, \dots, n$.

2.10. Знайдемо наближену формулу для визначення питомої площі. Відомо, що при $0 \leq x < \infty$ має місце наближення [7]:

$$\operatorname{erf} x \approx 1 - \exp(-x^2) \sum_{i=1}^5 a_i y^i, \quad (42)$$

де $y = 1/(1+0,3275911x)$;

a_1, \dots, a_5 – числові коефіцієнти.

Найбільша абсолютна помилка такої заміни складає $1,5 \cdot 10^{-7}$. Тоді за [7] питома площа поверхні:

$$\bar{s} \approx 1 + \sqrt{\frac{\pi m_2}{2}} \sum_{i=1}^5 a_i \tilde{y}^i, \quad (43)$$

$$\text{де } \tilde{y} = \left(1 + \frac{0,3275911}{\sqrt{2m_2}}\right)^{-1}. \quad (44)$$

II. Експериментальна частина

1. Матеріали зразків.

1.1. Отримання волокнистого матеріалу.

Досліджували зносостійкість композитного матеріалу – карбопластика «флубон-15 (20)» [22, 33, 34] на основі ПТФЕ, наповненого 20% карбонізованого низькомодульного (LM) вуглецевого волокна, отриманого з гідратцелюлозного волокна тканини УТМ-8 під час термообробки у печі «Таммана» (за температури 1123 К у середовищі CH_4 в присутності антипіренів $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).

1.2. Дисперсії вуглецевого волокна та композицію матеріалу отримували за такою технологією: для попереднього подрібнення вуглецевої тканини УТМ-8 застосовували модифіковану молоткову дробарку КДУ 2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5–5,0 та 0,8–1,5 мм і вентилятором, який гнав повітря через ґратки. Діаметр робочих органів з молотками становив 0,48 м, число обертів 2700 за хвилину, що визначало частоту обертання 45 с^{-1} та максимальну лінійну швидкість 67 м/с. Дробарка КДУ 2,0 забезпечувала тонину помелу

волокон 3–15 мм. Для більш тонкого подрібнення волокон та активаційного змішування інгредієнтів композиції використали дробарку-млинок МРП-1 з подовими ножами при 7000 обертання ножів за хвилину, діаметрі ножів 0,205 м, частоті обертання 117 с^{-1} , максимальній лінійній швидкості 75 м/с. Після здрібнення волокна мали широкий розподіл за довжинами від 0 до 3500 мкм з основною фракцією 50–200 мкм.

2. За [35, 36] у композит вводили короткі вуглецеві волокна, що отримані за ХМА-технологією [22, 33], які мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за ймовірним гамма-законом розподілу в композиції [37]:

$$P_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1} l^\theta \exp(-\lambda l)}{\Gamma(\theta+1)}, \quad (45)$$

де $l \geq 0$ – довжина волокна;

θ, λ – параметри гамма-розподілу;

$\Gamma(x)$ – гамма-функція [28];

$P_2(l)$ – щільність ймовірностей об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон з математичним сподіванням:

$$M_2(l) = \frac{\theta+1}{\lambda}; \quad (46)$$

та дисперсією:

$$D_2^2(l) = \frac{\theta+1}{\lambda^2}. \quad (47)$$

Щільність ймовірностей об'ємного (масового) гамма-розподілу за довжинами волокон $P_2(l)$ пов'язана із щільністю ймовірностей числового гамма-розподілу за довжинами волокон $\varphi_2(l)$ так:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l), \quad (48)$$

$$\text{де } \varphi_2(l) = \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l) \quad (49)$$

з математичним сподіванням:

$$E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda} = M_2(l) - \frac{1}{\lambda}, \quad (50)$$

та дисперсією:

$$\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2} = D_2^2(l) - \frac{1}{\lambda^2}. \quad (51)$$

3. Для вирішення завдання лінійної аналізи вихідних дроблених волокон, отриманих за ХМА-технологією, та після змішування їх з порошком полімеру шляхом дроблення, використовували автоматичний аналізатор зображень мікрооб'єктів «Морфоквант» із обчислювальною машиною ЕС-5060. Аналізатор був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діапазон кроків під час сканування 512*512 та на кількість різних ступенів тонів 128. При цьому відносна похибка вимірювання лінійних розмірів волокон становила 0,2%. Програма забезпечувала аналіз 250 частинок за одну пробу (кількість проб 20–25). Статистичну

відповідність емпіричного розподілу теоретичному гамма-розподілу перевіряли за критеріями хі-квадрат та омега-квадрат з рівнем значущості $\alpha = 0,05$.

4. У результаті технологічних операцій в композиції отримали волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл за гамма-законом за довжинами з параметрами $\lambda = 0,005 - 0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0 - 2,55$, отриманих із вихідних вуглецевих волокон, розподілених за довжинами за тим же законом з параметрами розподілу $\lambda = 0,002 - 0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 0,5 - 2,5$, щільність ймовірностей розподілу в обох випадках $P_2(l) = (0,2 - 6,0) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$ при наборі довжин $l = 0 - 3500 \text{ мкм}$ з основною фракцією $l = 20 - 200 \text{ мкм}$.

5. Фрикційні випробування без мащення. Зносостійкість композитного матеріалу під час тертя та зношування без мащення досліджували на трибометрі ХТІ-72 за схемою контакту [I-1] [22]: торець пальчика діаметром $10 \pm 0,05 \text{ мм}$ і висотою $15 \pm 0,1 \text{ мм}$ по площині металевого контртіла. Контртіло було виконано порожнистим діаметром $60 \pm 0,15 \text{ мм}$, висотою $35 \pm 0,2 \text{ мм}$, товщиною робочої частини поверхні тертя $5 \pm 0,2 \text{ мм}$. Через порожнину контртіла проходила холодна вода, або розміщувався термонагрівач, завдяки яким підтримувався заданий тепловий режим поверхні тертя вуглецевої сталі 45, термообробленої до НВ 4,5 ГПа, з вихідним середнім арифметичним відхиленням профілю поверхні: $Ra_0 = 0,085 \text{ мкм}$ (дослід №70); $Ra_0 = 0,22 \text{ мкм}$ (дослід №72); $Ra_0 = 0,49 \text{ мкм}$ (дослід №73); $Ra_0 = 0,85 \text{ мкм}$ (дослід №74); $Ra_0 = 1,42 \text{ мкм}$ (дослід №75). Питоме навантаження на 3 зразки складало $p = 3 \text{ МПа}$ (нормальне навантаження на зразок $N_i = 235,62 \text{ Н}$); швидкість ковзання $v = 1,1 \text{ м/с}$; температура $T = 373 \pm 1 \text{ К}$, що була визначена термопарою ХК на відстані $1 \pm 0,05 \text{ мм}$ від поверхні тертя контртіла зі сталі 45, а величини (в мВ) записувались на стрічку потенціометра КСП-4. Шлях тертя складав $S = 1000 \text{ км}$ із заміром величини зносу через 100 км .

Знос полімерних зразків визначали за зміною їх висоти Δh до та після кожного етапу зношування (шляху тертя), вимірюючи висоту зразка разом із гніздовою головкою, після 1 год. релаксації за кімнатної температури, на вертикальному оптиметрі з точністю $\pm 0,5 \text{ мкм}$. За лінійним зносом Δh [мм] розраховували об'ємний знос ΔV [мм³], за яким розраховували об'ємну інтенсивність зношування:

$$J_i = \frac{\Delta V_i}{S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{м}} \right], \quad (52)$$

де S – шлях тертя [м], а потім об'ємну питому інтенсивність зношування:

$$J = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot S} = \frac{\Delta V}{N \cdot S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}} \right], \quad (53)$$

де ΔV_i , ΔV – об'ємний знос [мм³] одного або трьох зразків відповідно;

N_i , N – нормальне навантаження [Н] на один (N_i) або три (N) зразки відповідно.

Полімерні зразки послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці, що знаходилась на масивному плоскому металевому тілі, та металевому контртілі при терті та зношуванні. Металево контртіло шліфували, а потім оброблювали на шліфувальній шкурці в одному напрямку (для того, щоб отримати анізотропну поверхню) і у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була б близькою до ізотропної поверхні). Після припрацювання полімерних зразків металеве контртіло знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

6. Методи дослідження мікрошорсткості поверхні. Профілограми мікрошорсткості знімали за допомогою профілометра-профілографа моделі ВЭИ «Калибр» та моделі «252». Для одного напрямку знімали 50-60 базових довжин профілограм для металевого контртіла і 10-15 базових довжин профілограм для полімерного зразка. Для ізотропної поверхні профілограму знімали під кутом $\sim 45^\circ$ до напрямку ковзання. Ділянки зйомки поверхні були рівнорозподілені за слідом тертя. Статистичні характеристики різних ділянок поверхні були однаковими в статистичному відношенні.

Профілограми оброблялися за методом МНК: знаходили середньоарифметичне відхилення профіля поверхні R_a , щільність нулів D_0 і щільність екстремумів D_{extr} . Виміряна R_a і розрахункова за профілограмами D_0 (для моделі «252» D_0 виміряна) були статистично рівні. За R_a , D_0 , D_{extr} , використовуючи методику [38], розраховували моменти спектральної щільности поверхні: m_0 , m_2 , m_4 .

Великий об'єм виборки і рівномірний розподіл її по поверхні забезпечили рівень вмісту довгохвильових компонентів спектру, і, таким чином, показність m_{00} . Границя дрібномасштабних мікронерівностей у ділянці малих довжин хвиль спектру була обмежена величиною, яка не перебільшувала у 2-3 рази похибку вимірювань. Параметер широкосмугастості α був більше 1,8, тобто тієї величини, яка характерна для «білого шуму».

7. Електронні мікроскопічні дослідження. Поверхні зразків тертя, металевих спряжених поверхонь та композиту досліджували на растровому електронному мікроскопі РЭМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30–50 нм та збільшенням від 20 до 26000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і цифровій реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у-модуляції». Рівень «у-модуляції» підбирали візуально за знімальним об'єктом (при необхідності навмисно збільшували рівень

«у-модуляції» для виявлення ефекту і межі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином хромпіка та етиловим спиртом. Зразки, які мали великий питомий електричний опір, під дією електронного пучка заряджалися, що приводило до викривлення зображення об'єкту. З метою зняття електричного заряду поверхні таких зразків покривалися шаром золота товщиною 10–12 нм. Термічне напilenня золота проводили за допомогою вакуумного універсального приладу ВУП-4.

III. Результати та обговорення

1. Результати дослідження інтенсивності зношування (J) зразків полімерного композиту «флубон-15(20)» по контртілу із загартованої сталі 45 та моментів спектральної щільності шорсткої поверхні контртіла від шляху тертя S = 0–1000 км та шорсткості Ra₀ вихідної поверхні сталі 45 зведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати дослідження залежностей інтенсивності зношування (J) зразків полімерного композиту «флубон-15(20)» по сталі 45 та зміни параметрів шорсткості поверхні контртіла (m₀, m₂, m₄) від шляху тертя та вихідної шорсткості поверхні за Ra₀

S, км	$J, \times 10^7 \frac{\text{мм}^3}{\text{Н}\cdot\text{м}}$	m ₀ , мкм ²	m ₂	m ₄ , мкм ⁻²	α	Λ
Ra ₀ =0,085 мкм (дослід №70)						
0	0	0,011301	0,0002309	0,00002147	4,550899	0,780263
50	2,14	0,017490	0,0003738	0,00003378	4,228349	0,763501
100	1,24	0,007712	0,0001702	0,00000869	2,313490	0,567753
200	2,38	0,011500	0,0002528	0,00002195	3,949828	0,746824
300	2,11	0,009625	0,0002915	0,00003063	3,469530	0,711777
400	0,97	0,006723	0,0002368	0,00005701	6,835193	0,853698
500	1,37	0,009753	0,0004727	0,00013932	6,081077	0,835555
600	1,47	0,017220	0,0005206	0,00005391	3,425265	0,708052
700	2,31	0,008728	0,0001078	0,00001236	9,283157	0,892278
800	0,70	0,013110	0,0000788	0,00000593	12,520020	0,920128
900	3,05	0,015860	0,0003121	0,00006753	10,995430	0,909053
1000	1,84	0,012060	0,0001524	0,00001404	7,290285	0,862831
Ra ₀ =0,22 мкм (дослід №72)						
0	0	0,053360	0,0003492	0,00001198	5,242328	0,809245
50	3,6	0,012178	0,0001126	0,00000417	4,005302	0,750331
100	2,07	0,061022	0,0004435	0,00001498	4,647410	0,784826
200	2,73	0,057614	0,0003605	0,00001114	4,938587	0,797513
300	3,83	0,061716	0,0004616	0,00001101	3,188992	0,686421
400	1,63	0,074445	0,0014758	0,00009749	3,332273	0,699905
500	1,70	0,059589	0,0001444	0,00000194	5,544130	0,819629
600	1,83	0,036553	0,0002337	0,00000458	3,065287	0,673766
700	1,63	0,044434	0,0002070	0,00000567	5,879735	0,829924
800	1,07	0,045120	0,0001390	0,00000295	6,889084	0,854843
900	1,63	0,046281	0,0001268	0,00000329	9,470221	0,894406
1000	2,17	0,044685	0,0001576	0,00000668	12,017823	0,916790
Ra ₀ =0,49 мкм (дослід №73)						
0	0	0,373363	0,0037697	0,00009350	2,456571	0,592929
50	8,53	0,181631	0,0009309	0,00001285	2,693314	0,628710
100	3,00	0,272209	0,0009657	0,00001437	4,194448	0,761590
200	1,83	0,296093	0,0010464	0,00001226	3,315302	0,698368
300	3,36	0,215600	0,0004321	0,00000282	3,256337	0,692906
400	2,50	0,093830	0,0004773	0,00000749	3,084897	0,675840
500	3,12	0,059555	0,0003875	0,00001332	5,282981	0,810713
600	2,64	0,058638	0,0003944	0,00001248	4,704570	0,787441
700	1,95	0,049754	0,0002573	0,00000967	7,267330	0,862398

800	2,74	0,068332	0,0003258	0,00000879	5,658624	0,823279
900	2,15	0,055481	0,0003112	0,00001085	6,215769	0,839119
1000	1,98	0,061226	0,0002504	0,00000965	9,423116	0,893878
Ra ₀ =0,85 мкм (дослід №74)						
0	0	0,688124	0,0094013	0,0030556	23,789613	0,957965
50	21,4	0,441975	0,0091864	0,0049251	25,794199	0,961232
100	3,60	0,453603	0,0049997	0,0018954	34,394492	0,970926
200	4,03	0,277977	0,0022508	0,0005449	29,898669	0,966554
300	4,27	0,271635	0,0019342	0,0005616	40,776512	0,975476
400	5,13	0,201744	0,0014471	0,0003060	29,479829	0,966079
500	2,93	0,220691	0,0015783	0,0003146	27,871749	0,964121
600	3,53	0,095866	0,0004918	0,0001009	39,992516	0,974995
700	2,60	0,113902	0,0002131	0,0000233	58,441368	0,982889
800	2,24	0,129203	0,0002578	0,0000326	63,375934	0,984221
900	2,15	0,109305	0,0002475	0,0000445	79,405326	0,987406
1000	2,43	0,098982	0,0002656	0,0000654	91,765161	0,989103
Ra ₀ =1,42 мкм (дослід №75)						
0	0	3,189049	0,0137365	0,0001935	3,270318	0,694219
50	49,93	1,336082	0,0023406	0,00000693	1,690098	0,408318
100	7,67	0,986542	0,0012404	0,00000536	3,436821	0,709033
200	2,47	0,235362	0,0008864	0,00001089	3,262156	0,693454
300	5,00	0,312807	0,0012212	0,00002005	4,205496	0,762216
400	2,80	0,362825	0,0003567	0,00000217	6,188006	0,838397
500	3,20	0,510053	0,0005029	0,00000259	5,223382	0,808553
600	2,27	0,785134	0,0011900	0,00000465	2,578118	0,612120
700	2,27	0,430828	0,0007116	0,00000373	3,173517	0,684892
800	3,02	0,475262	0,0006761	0,00000452	4,699478	0,787210
900	2,42	0,449981	0,0005867	0,00000316	4,130942	0,757924
1000	2,11	0,505112	0,0006315	0,00000405	5,129748	0,805059

У табл. 1 широкосмугастість спектру характеризує чинник [6, 38]:

$$\alpha = \frac{m_0 m_4}{m_2^2} \quad (\text{де } 1 \leq \alpha < \infty), \quad (54)$$

а середнє квадратичне значення ширини спектру характеризує чинник [6, 38]:

$$\Lambda = 1 - \frac{1}{\alpha} = \frac{m_0 m_4 - m_2^2}{m_0 m_4} \quad (\text{де } 0,33(3) \leq \Lambda \leq 1). \quad (55)$$

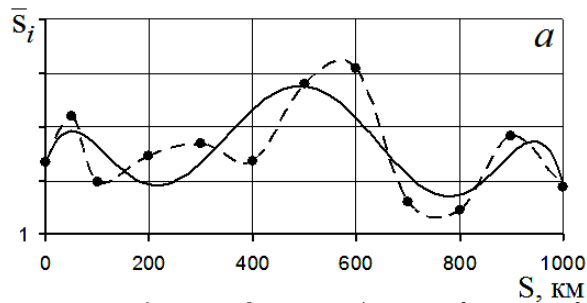
2. За результатами табл. 1 за формулою (9) та використання виразів (10)–(25) для розрахунку інтеграла помилки $\text{erf}(x)$ та виразів (26)–(41) – для розрахунку гамма-функції знаходили значення питомої поверхні. Виявлено, що жоден вираз (10)–(25) непридатний для виконання цієї процедури. Найбільш продуктивними виявилися вирази (42)–(44). Для розрахунку питомої площі за результатами табл. 1 прийняли значення a_i у виразі (43) такими:

$$a_i = \{1; 2; 3; 4; 5\} \quad (56)$$

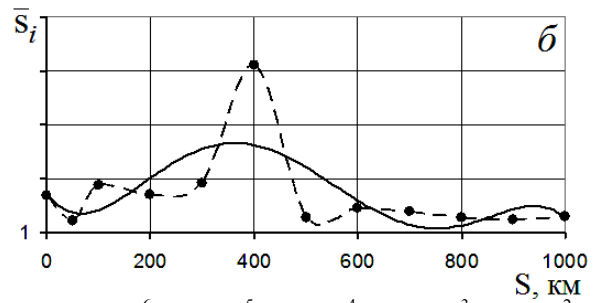
та

$$a_i = \{10; 20; 30; 40; 50\}. \quad (57)$$

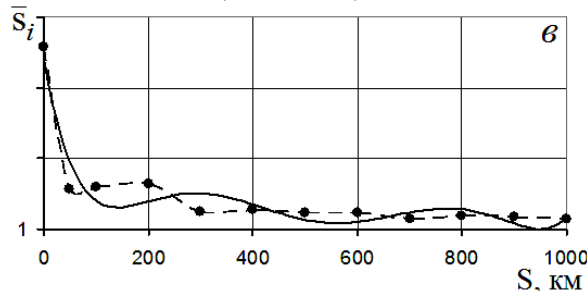
На рис. 1 показана якісна картинка зміни питомої поверхні [для a_i за (56) та (57) у виразах (42)–(44)] контргіла зі сталі 45 під час тертя та зношування полімерного композиту «флубон-15(20)» на шляху тертя від 0 до 1000 км. Як видно з рис. 1, ці зміни \bar{s}_i визначаються не лише шляхом тертя S , а й, у значній мірі, вихідною шорсткістю поверхні: для відносно рівних поверхонь сталі [$Ra_0=0,085$ мкм (дослід №70, рис. 1 а); $Ra_0= 0,22$ мкм (дослід №72, рис. 1 б)] спостерігається хвильовий характер змін, при цьому коефіцієнти апроксимації залежності $\bar{s}_i=f(S)$ поліномами шостого порядку дорівнюють $R^2 = 0,5773$ та $R^2 = 0,4344$ відповідно. А для більш шорстких поверхонь [$Ra_0=0,49$ мкм (дослід №73, рис. 1 в); $Ra_0= 0,85$ мкм (дослід №74, рис. 1 г); $Ra_0=1,42$ мкм (дослід №75, рис. 1 г)] залежності $\bar{s}_i=f(S)$ різко спадають під час зростання шляху тертя від 0 до 100-200 км з подальшою хвильовою зміною \bar{s}_i малої висоти до 1000 км, при цьому коефіцієнти апроксимації становлять $R^2 = 0,9224 - 0,9702$.



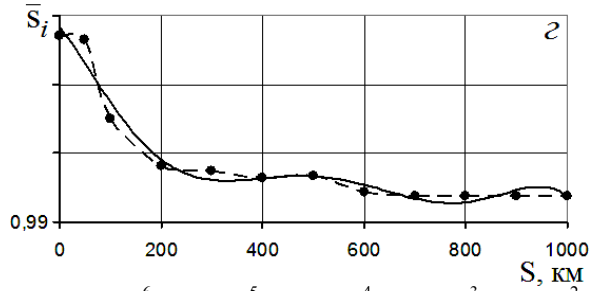
$$y = -1E-18x^6 + 4E-15x^5 - 4E-12x^4 + 2E-09x^3 - 4E-07x^2 + 3E-05x + 1,0013 \quad (R^2 = 0,5773).$$



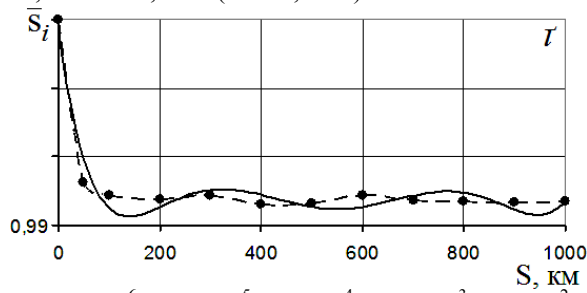
$$y = -2E-19x^6 + 5E-17x^5 + 7E-13x^4 - 9E-10x^3 + 3E-07x^2 - 4E-05x + 1,0021 \quad (R^2 = 0,4344).$$



$$y = 4E-18x^6 - 1E-14x^5 + 2E-11x^4 - 1E-08x^3 + 3E-06x^2 - 0,0004x + 1,0242 \quad (R^2 = 0,9224).$$



$$y = -7E-18x^6 + 2E-14x^5 - 2E-11x^4 + 1E-08x^3 - 1E-06x^2 - 0,0003x + 1,075 \quad (R^2 = 0,9702).$$



$$y = 2E-17x^6 - 7E-14x^5 + 8E-11x^4 - 5E-08x^3 + 2E-05x^2 - 0,0022x + 1,1048 \quad (R^2 = 0,9567).$$

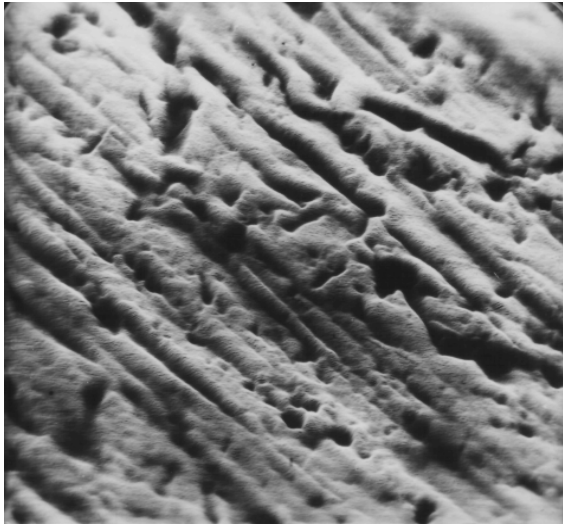
Рис. 1. Залежності питомої поверхні \bar{S}_i сталого контртіла від шляху тертя під час тертя та зношування полімерного композиту «флубон-15(20)» при вихідній шорсткості поверхні контртіла із сталі 45: а – $Ra_0=0,085$ мкм (дослід №70); б – $Ra_0=0,22$ мкм (дослід №72); в – $Ra_0=0,49$ мкм (дослід №73); г – $Ra_0=0,85$ мкм (дослід №74); д – $Ra_0= 1,42$ мкм (дослід №75). Крижована лінія – експеримент, суцільна лінія – апроксимація поліномом 6-го порядку.

Така закономірність зміни питомої поверхні зі шляхом тертя та вихідної шорсткості поверхні контртіла пов'язана із формуванням на поверхні металевго контртіла проміжної плівки із композиту (переважно із ПТФЕ) під час тертя та зношування (рис. 2), стан якої визначається умовами тертя (N , T , v , середовище), вихідною шорсткістю поверхні (Ra_0), складом композиту та технологією її отримання, станом вихідної поверхні металевго контртіла тощо:

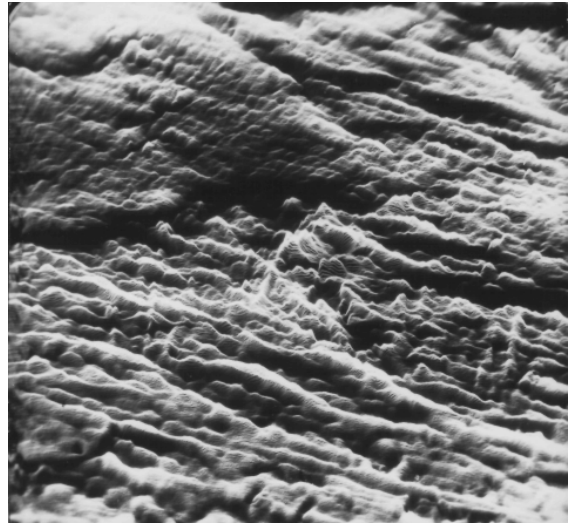
1. На рис. 2 а, б, в показані електронні мікросвітлинні поверхонь тертя металевго контртіла із сталі 45 (НВ 1,9 ГПа; $Ra_0=0,25$ мкм) після 13 год. ($S=42$ км) ковзання зразка композиту «флубон-15(20)» [ПТФЕ + 20% карбонізованого волокна УТМ-8] за схемою контакту [IV-6]: торець втулки (зовнішній діаметер $d_3 = 41 \pm 0,1$ мм; внутрішній діаметер $d_b = 28 \pm 0,1$ мм; висота $h = 22 \pm 0,1$ мм) – площа контртіла [22]; при параметрах випробувань: питоме навантаження $p=1,3$ МПа; нормальне навантаження $N=915,85$ Н; швидкість ковзання $v=0,9$ м/с; температура поверхні контртіла $T=323$ К (а); $T=503$ К (б); $T=613$ К (в) [x2850 (а); x2100 (б); x950 (в)].

2. На рис. 2 г, д показані електронні мікросвітлинні поверхонь тертя металевго контртіла із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; $Ra_0=0,23$ мкм) після 6 год. ($S=18$ км) ковзання зразка композиту «флубон-ДМГ-С 1» [ПТФЕ + 13% карбонізованого волокна УТМ-8 + 8% порошку MoS_2 + 6% порошку колоїдного графіту С 1] за схемою контакту [I-1]: торці 3-х пальчиків (діаметер $d_i = 10 \pm 0,05$ мм; висота $h = 15 \pm 0,1$ мм) – площа контртіла [22]; при параметрах випробувань: $p=1,3$ МПа; $N=306,31$ Н; $N_i=102,10$ Н; $v=0,9$ м/с; $T=373$ К (г); $T=473$ К (д) [x820 (г); x1250 (д)].

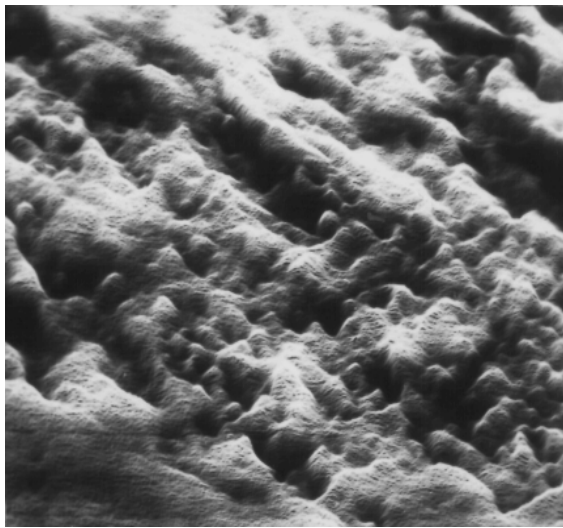
3. На рис. 2 е, ж показані електронні мікросвітлинні поверхонь тертя металевго контртіла із сталі 45 (НВ 1,9 ГПа; $Ra_0=0,25$ мкм) після 13 год. ($S=42$ км) ковзання зразка композиту «флубон-310» [ПТФЕ + 10% КВ УТМ-8 + 10% порошку колоїдного графіту С 1 + 10% Al-порошку] за схемою контакту [IV-6]: торець втулки (зовнішній діаметер $d_3 = 41 \pm 0,1$ мм; внутрішній діаметер $d_b = 28 \pm 0,1$ мм; висота $h = 22 \pm 0,1$ мм) – площа контртіла [22]; при параметрах випробувань: $p=1,3$ МПа; $N=915,85$ Н; $v=0,9$ м/с; $T=323$ К (е); $T=423$ К (ж); $T=473$ К (з) [x2350 (д); x2100 (е); x1050 (ж)].



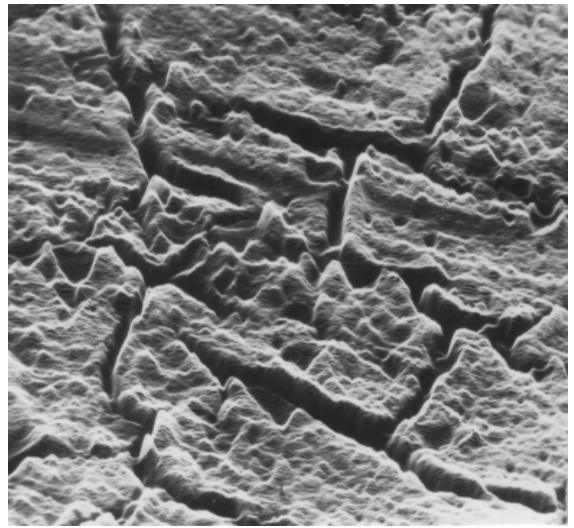
а



г



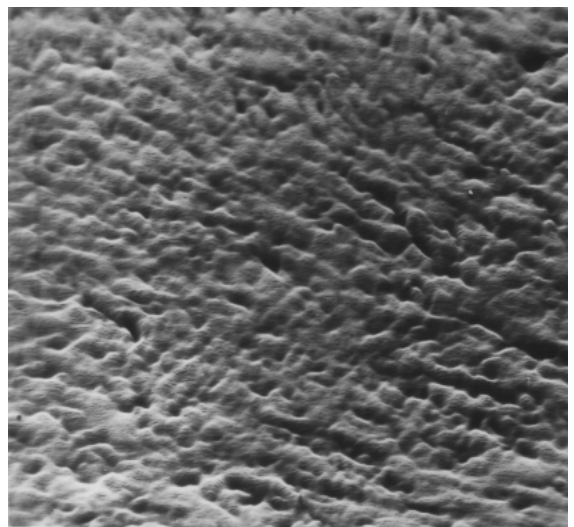
б



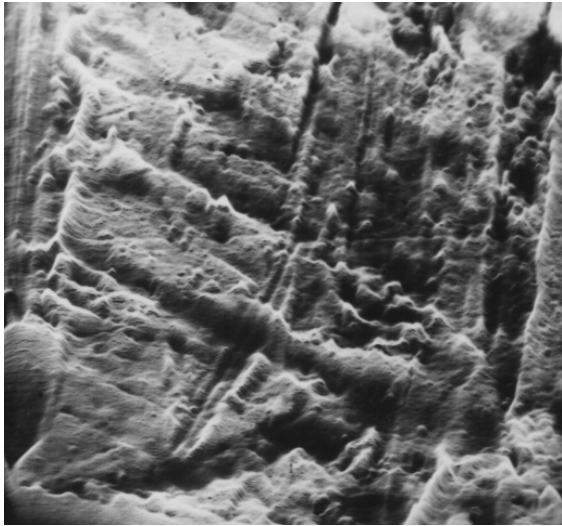
г



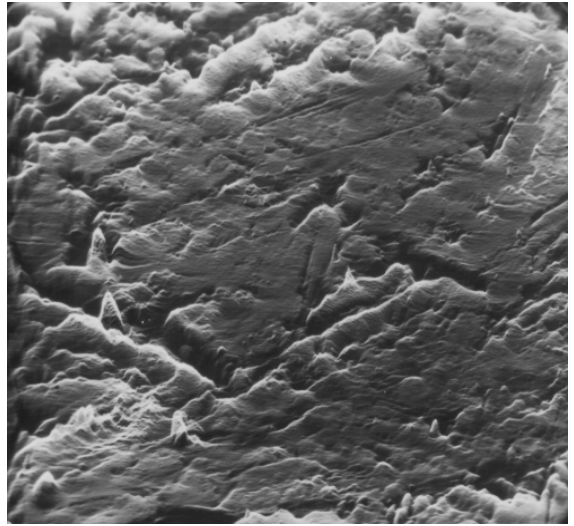
в



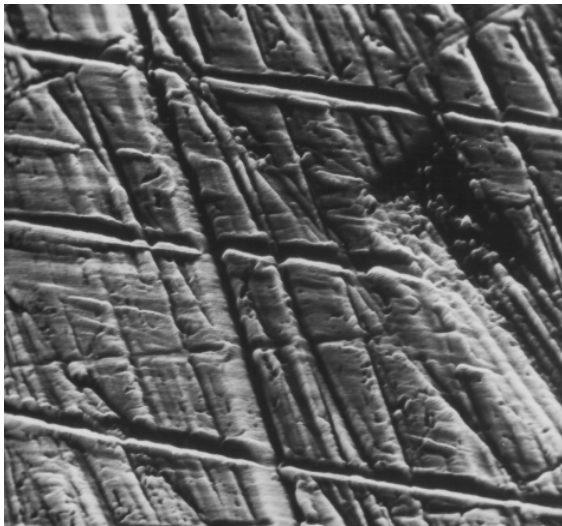
д



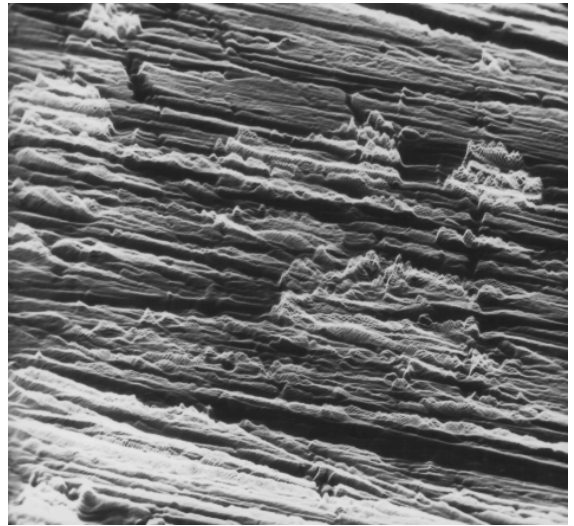
е



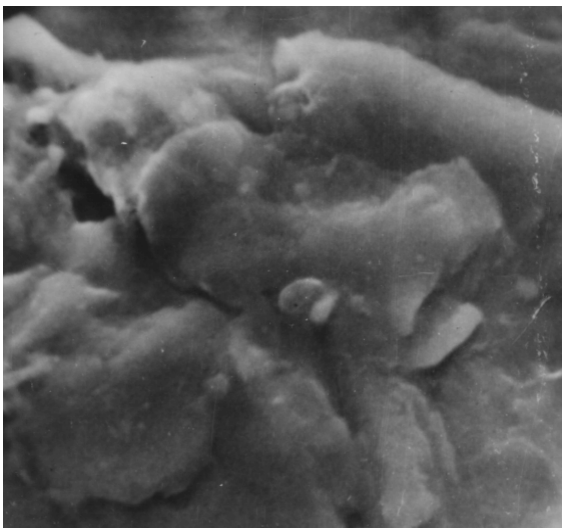
з



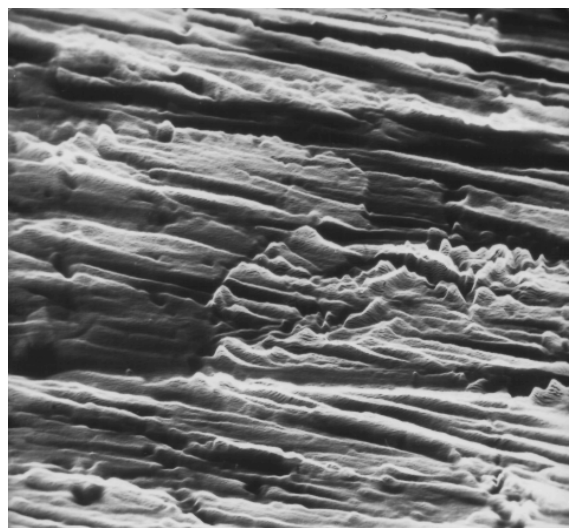
є



к



ж



л

Рис. 2. Електронні мікросвітлини поверхонь тертя металевого контргіла із сталі 45 під час контакту з полімерними композитами «флубон» при різних схемах контакту, температури та шляху тертя (x 415 – 2850).

4. На рис. 2 ж показана електронна мікросвітлина поверхні тертя металевго контртіла із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; Ra₀=0,22 мкм) після 6 год. (S=18 км) ковзання зразка композиту «флубон-К15 ВВ 5» [ПТФЕ + 15% порошку термообробленого коксу + 5% карбонізованого волокна УТМ-8] за схемою контакту [I-1]: торці 3-х пальчиків (діаметер d_i = 10 ± 0,05 мм; висота h = 15 ± 0,1 мм) – площа контртіла [22]; при параметрах випробувань: p=1,3 МПа; N=306,31 Н; N_i=102,10 Н; v=0,9 м/с; T=323 К [x1820].

5. На рис. 2 з, к, л показані електронні мікросвітлини поверхні тертя металевго контртіла із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; Ra₀=0,22 мкм) після 6 год. (S=18 км) ковзання зразка композиту «флубон-К10 ВВ 10» [ПТФЕ + 10% порошку термообробленого коксу + 10% карбонізованого волокна УТМ-8] за схемою контакту [I-1]: торці 3-х пальчиків (діаметер d_i = 10 ± 0,05 мм; висота h = 15 ± 0,1 мм) – площа контртіла [22]; при параметрах випробувань: p=1,3 МПа; N=306,31 Н; N_i=102,10 Н; v=0,9 м/с; T=428 К (з); T=528 К (к); T=628 К (л) [x415 (з); x850 (к); x1050 (л)].

3. Кореляційна аналіза залежностей питомих інтенсивностей зношування (J) та питомої площі поверхні контртіла: вихідної – перед кожним етапом дослідження $\bar{S}_i = f(S_i)$, де S_i=0, 100, 200, ..., 900 км (i = 0, 1, 2, ..., 9) (а); після кожного етапу дослідження $\bar{S}_{i+1} = f(S_{i+1})$, де S_{i+1}=100, 200, 300, ..., 1000 км (i+1=1, 2, 3, ..., 10) (б) та середньої за етап $\bar{\bar{S}}_{i,i+1} = f(S_{i,i+1})$, де $S_{i,i+1} = \frac{0+100}{2}; \frac{100+200}{2}; \frac{200+300}{2}; \dots; \frac{900+1000}{2}$ км (i,i+1=0, 0+1; 1, 1+2; 2, 2+3; ...; 9, 9+10 (в)).

3.1. Розраховували коефіцієнти кореляції між величинами інтенсивності зношування полімерного композитного матеріалу та питомою площею зазору за формулою [39–42]:

$$r_{J,\bar{S}} = \frac{\sum_{i=1}^N [(J_i - \bar{J})(\bar{S}_i - \bar{\bar{S}})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (J_i^2) - N(\bar{J})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (\bar{S}_i^2) - N(\bar{\bar{S}})^2}}, \quad (58)$$

де N = 50.

3.2. Висунемо нульову гіпотезу:

$$\left. \begin{array}{l} H_0^0: \rho = 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0 \end{array} \right\} \quad (59)$$

Про рівність нулю генерального коефіцієнта кореляції (ρ), статистичною оцінкою якого є вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p), перевіряли H₀⁰ за трьома критеріями: критичним значенням коефіцієнта кореляції (r_{кр.}), критерієм Стьюдента

(t_T) та за Z-перетворенням Фішера (z_T · σ_z) з рівнями значущості α = 0,05 та α = 0,01.

3.3. Розраховували статистику r_{кр.} за Р. Фішера [39]:

$$r_{кр.} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}} = \frac{t_\alpha}{\sqrt{f + t_\alpha^2}}, \quad (60)$$

де f = N - 2 – число ступенів вільностей;

t_T {q = 1 - $\frac{\alpha}{2}$; f} = t_α – табличне (теоретичне)

значення критерія Стьюдента [39–41].

Критичне значення коефіцієнта кореляції за [39]:

- α = 0,05 r_α = r_{0,05} = r_{кр.} {q=1-α/2=0,975; f=N-2=50-2=48} = 0,2787;}
- α = 0,01 r_α = r_{0,01} = r_{кр.} {q=1-α/2=0,995; f=N-2=50-2=48} = 0,3610.}

Розраховані значення коефіцієнтів кореляцій:

• a_i = 1, 2, 3, 4, 5 у виразі (43):

(а) r_p (а) = 0,68921;

(б) r_p (б) = 0,42197;

(в) r_p (в) = 0,67338.

• a_i = 10, 20, 30, 40, 50 у виразі (43):

(а) r_p' (а) = 0,68881;

(б) r_p' (б) = 0,42197;

(в) r_p' (в) = 0,67338.

3.4. Ступінь лінійности кореляційного зв'язку за критичним значенням коефіцієнта кореляції.

При виконанні нерівності |r_p| > r_{кр.}, нульову гіпотезу H₀⁰ відкидали на рівні значущості α = 1 - p, стверджуючи з ймовірністю p, що між двома змінними існує статистично надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійности:

$$\xi_2(r)_\alpha = \frac{|r_p(j)|}{r_{кр}(\alpha)}, \quad (61)$$

де j ≡ а, б, в,

та залишковим ступенем нелінійности у лінійному кореляційному зв'язку:

$$\xi_1(r)_\alpha = \frac{r_{кр}(\alpha)}{|r_p(j)|}, \quad (62)$$

де j ≡ а, б, в.

3.5. Ступінь лінійности кореляційного зв'язку за критерієм Стьюдента.

Розраховуємо статистику t_p за [42]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{N - 2}. \quad (63)$$

Розрахункові значення статистики t_p:

• a_i = 1, 2, 3, 4, 5 у виразі (43):

(а) t_p (а) = 6,59017;

(б) t_p (б) = 3,22464;

(в) t_p (в) = 6,31047.

• $a_i = 10, 20, 30, 40, 50$ у виразі (43):

(а) $t_p'(a) = 6,58289$;

(б) $t_p'(б) = 3,22464$;

(в) $t_p'(в) = 6,31047$.

Табличне (теоретичне) значення критерія Стьюдента $t_T = t_\alpha$ за [39]:

• $\alpha = 0,05$ $t_\alpha = t_{0,05} = t_T \{q=1-\alpha/2=0,975$;
 $f=N-2=50-2=48\} = 2,0110$;

• $\alpha = 0,01$ $t_\alpha = t_{0,01} = t_T \{q=1-\alpha/2=0,995$;
 $f=N-2=50-2=48\} = 2,6828$.

При виконанні нерівності $|t_p| > t_T$, нульову гіпотезу H_0^0 відкидали з рівнем значущості $\alpha = 1 - p$, стверджуючи, що з ймовірністю p , між двома змінними існує статистично надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(t)_\alpha = \frac{|t_p(j)|}{t_T(\alpha)}, \quad (64)$$

де $j \equiv a, б, в$,

та залишковим ступенем нелінійності у лінійному кореляційному зв'язку:

$$\xi_1(t)_\alpha = \frac{t_T(\alpha)}{|t_p(j)|}, \quad (65)$$

де $j \equiv a, б, в$.

3.6. Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за Z-перетворенням Фішера.

За перетворенням Фішера розраховували статистику z_p [42]:

$$Z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p}. \quad (66)$$

Розрахункові значення статистики z_p :

• $a_i = 1, 2, 3, 4, 5$ у виразі (43):

(а) $z_p(a) = 0,84645$;

(б) $z_p(б) = 0,45009$;

(в) $z_p(в) = 0,81690$.

• $a_i = 10, 20, 30, 40, 50$ у виразі (43):

(а) $z_p'(a) = 0,84569$;

(б) $z_p'(б) = 0,45009$;

(в) $z_p'(в) = 0,81690$.

Розраховували добуток $(z_T \cdot \sigma_z)$, де $z_T = z_\alpha \{q=1-\alpha/2\}$ – квантиль нормованого нормального розподілу [42];

$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}$ – середнє квадратичне відхилення у

нормальному законі розподілу Z [42].

Розрахункові значення добутку $(z_T \cdot \sigma_z)$:

• $\alpha = 0,05$ $Z_{0,975} = Z_T \{q=0,975\} = 1,96$ [42];

• $\alpha = 0,01$ $Z_{0,995} = Z_T \{q=0,995\} = 2,58$ [42];

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{N-3}} = \frac{1}{\sqrt{50-3}} = 0,145865;$$

• $\alpha = 0,05$ $(Z_{0,975} \cdot \sigma_z) = 0,28590$;

• $\alpha = 0,01$ $(Z_{0,995} \cdot \sigma_z) = 0,37633$.

У разі виконання нерівності $|z_p| > (z_\alpha \cdot \sigma_z)$, нульову гіпотезу H_0^0 відкидали, стверджуючи, що між двома змінними існує статистично надійний лінійний зв'язок зі ступенем лінійності кореляційного зв'язку:

$$\xi_2(z)_\alpha = \frac{|z_p(j)|}{[z_T(q) \cdot \sigma_z]}, \quad (67)$$

де $q = 1-\alpha$;

$j \equiv a, б, в$,

та залишковим ступенем нелінійності у лінійному кореляційному зв'язку:

$$\xi_1(z)_\alpha = \frac{[z_T(q) \cdot \sigma_z]}{|z_p(j)|}, \quad (68)$$

де $q = 1-\alpha$; $j \equiv a, б, в$.

3.7. У табл. 2 і 3 приведені ступені лінійності (ξ_2) та нелінійності (ξ_1) лінійних кореляційних зв'язків, які визначені за $r_{кр.}$, t , Z -критеріями з рівнем значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$.

4. На рис. 3 і 4 приведені залежності питомої об'ємної інтенсивності зношування полімерного композиту на основі ПТФЕ та карбонізованих волокон («флубон-15(20)») від питомої поверхні (\bar{s}_i) контртіла із сталі 45 до і після тертя та зношування (розрахованої за виразом (43) за коефіцієнтами $a_i = 1, 2, 3, 4, 5$ (рис. 3) та $a_i = 10, 20, 30, 40, 50$ (рис. 4)) за вихідною питомою поверхнею перед кожним етапом випробувань \bar{s}_i (а), за питомою поверхнею після кожного етапу випробувань \bar{s}_{i+1} (б) та середньою питомою поверхнею до і після кожного етапу випробувань $\bar{\bar{s}}_{i,i+1}$ (в). Для побудови залежностей використаний весь масив інформації табл. 1 ($N = 50$ даних випробувань для вихідної шорсткості поверхні сталі $Ra_0 = 0,085; 0,22; 0,49; 0,85; 1,42$ мкм).

Як видно із підрисункових даних до рис. 3 і 4, результати досліджень апроксимуються як поліномами шостого порядку $R_1^2 = 0,6008 - 0,6065$ для випадку (а), $R_1^2 = 0,3869$ – для (б) та $R_1^2 = 0,6240$ – для (в), так і поліномом першого порядку $R_2^2 = 0,4745$; $r_{x,y} = 0,6888 - 0,6892$ для випадку (а), $R_2^2 = 0,1781$; $r_{x,y} = 0,4220$ – для (б) та $R_2^2 = 0,4534$; $r_{x,y} = 0,6734$ – для (в).

Судячи за коефіцієнтами кореляції, лінійна кореляція більше прийнятна у широкому діапазоні питомих поверхонь.

Як видно з рис. 3 і 4, інтенсивність зношування полімерного композиту лінійно зростає із збільшенням питомої поверхні металевого контртіла.

Таблиця 2

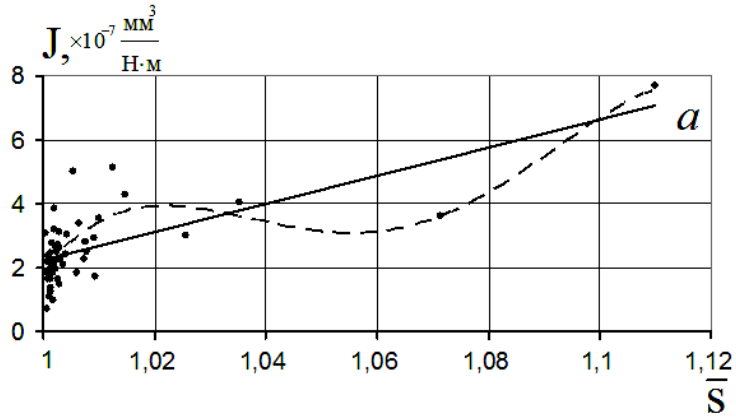
Ступені лінійності $\xi_2(\theta)$ та нелінійності $\xi_1(\theta)$ лінійних кореляційних зв'язків між інтенсивністю зношування (J) та питомою поверхнею контртіла із сталі 45 (\bar{s}_i) (розрахованої за виразом (43) за коефіцієнтами $a_i = 1, 2, 3, 4, 5$), що утворилася під час тертя та зношування полімерного композиту «флубон-15(20)», за критичним значенням коефіцієнта кореляції ($r_{кр.}$), критерієм Стьюдента (t_T) та критерієм Z_T перетворення Фішера ($\theta \equiv r, t, Z$)

Критерій лінійності	(j)	$\alpha=0,05$		$\alpha=0,01$	
		$\xi_2(\theta)$	$\xi_1(\theta)$	$\xi_2(\theta)$	$\xi_1(\theta)$
$r_{кр.}$	а	2,473	0,404	1,909	0,524
	б	1,514	0,660	1,169	0,856
	в	2,416	0,414	1,865	0,536
t_T	а	3,277	0,305	2,456	0,407
	б	1,604	0,624	1,202	0,832
	в	3,138	0,319	2,352	0,425
Z_T	а	2,961	0,338	2,249	0,445
	б	1,574	0,635	1,196	0,836
	в	2,857	0,350	2,171	0,461

Таблиця 3

Ступені лінійності $\xi_2(\theta)$ та нелінійності $\xi_1(\theta)$ лінійних кореляційних зв'язків між інтенсивністю зношування (J) та питомою поверхнею контртіла із сталі 45 (\bar{s}_i) (розрахованої за виразом (43) за коефіцієнтами $a_i = 10, 20, 30, 40, 50$), що утворилася під час тертя та зношування полімерного композиту «флубон-15(20)», за критичним значенням коефіцієнта кореляції ($r_{кр.}$), критерієм Стьюдента (t_T) та критерієм Z_T перетворення Фішера ($\theta \equiv r, t, Z$)

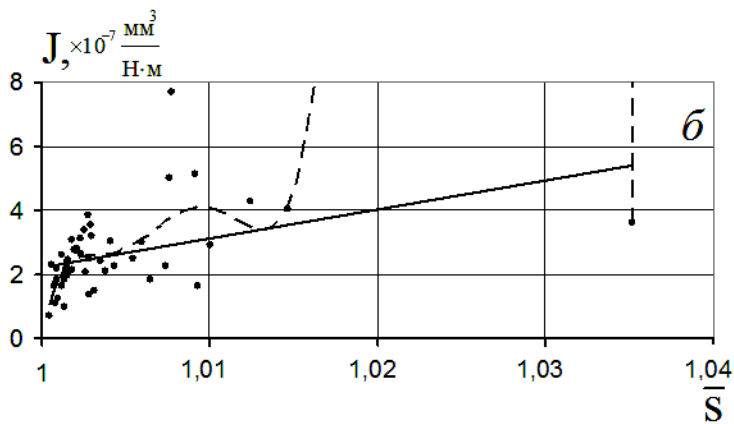
Критерій лінійності	(j)	$\alpha=0,05$		$\alpha=0,01$	
		$\xi_2(\theta)$	$\xi_1(\theta)$	$\xi_2(\theta)$	$\xi_1(\theta)$
$r_{кр.}$	а	2,472	0,405	1,908	0,524
	б	1,514	0,660	1,169	0,856
	в	2,416	0,414	1,865	0,536
t_T	а	3,273	0,306	2,454	0,408
	б	1,604	0,624	1,202	0,832
	в	3,138	0,319	2,352	0,425
Z_T	а	2,958	0,338	2,247	0,445
	б	1,574	0,635	1,196	0,836
	в	2,857	0,350	2,171	0,461



$$y_1 = -305443x^6 + 1E+06x^5 - 2E+06x^4 + 641352x^3 + 196404x^2 - 155710x$$

$$(R^2 = 0,6008)$$

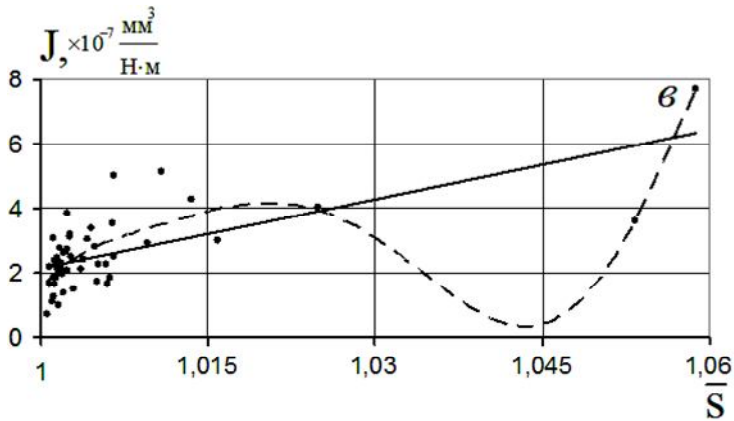
$$y_2 = 44,211x - 41,988 (R^2 = 0,4745)$$



$$y_1 = -1E+13x^6 + 7E+13x^5 - 2E+14x^4 + 3E+14x^3 - 2E+14x^2 + 8E+13x - 1E+13$$

$$(R^2 = 0,3869)$$

$$y_2 = 90,94x - 88,731 (R^2 = 0,1781)$$

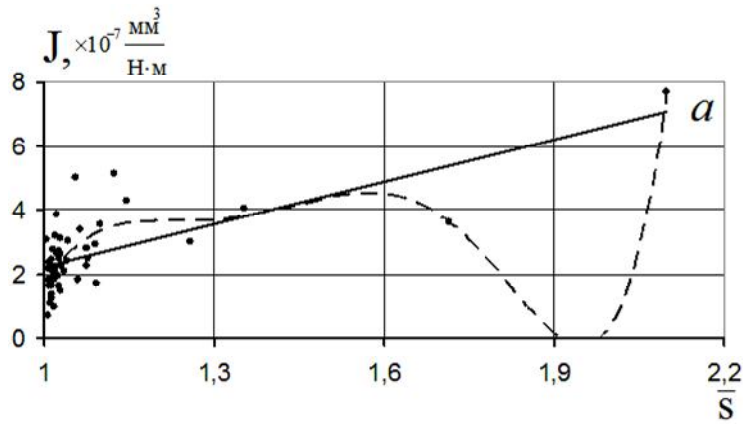


$$y_1 = -1E+10x^6 + 9E+10x^5 - 2E+11x^4 + 3E+11x^3 - 2E+11x^2 + 1E+11x - 2E+10$$

$$(R^2 = 0,624)$$

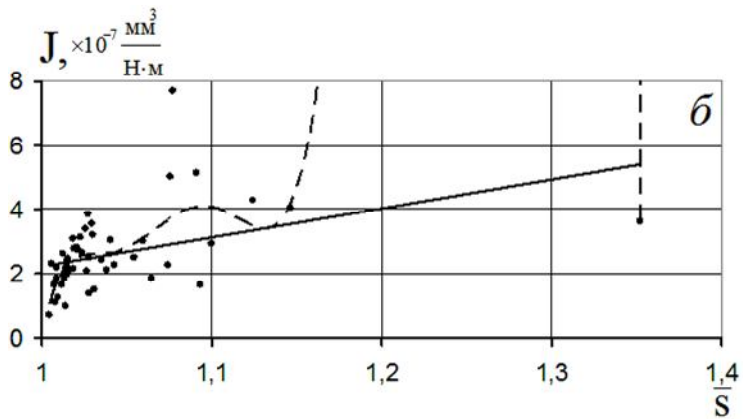
$$y_2 = 71,464x - 69,32 (R^2 = 0,4534)$$

Рис. 3. Залежність питомої об'ємної інтенсивності зношування полімерного композиту «флубон-15(20)» (J_i) від питомої поверхні контртіла із сталі 45 до та під час тертя та зношування (розрахованої за виразом (43) за коефіцієнтами $a_i = 1, 2, 3, 4, 5$), за вихідною питомою поверхнею перед кожним етапом \bar{S}_i (а), за питомою поверхнею після кожного етапу \bar{S}_{i+1} (б) та середньою питомою поверхнею до та після кожного етапу $\bar{\bar{S}}_{i,i+1}$ (в). Суцільна лінія – лінійна апроксимація, крикована лінія – апроксимація поліномом 6-го порядку.



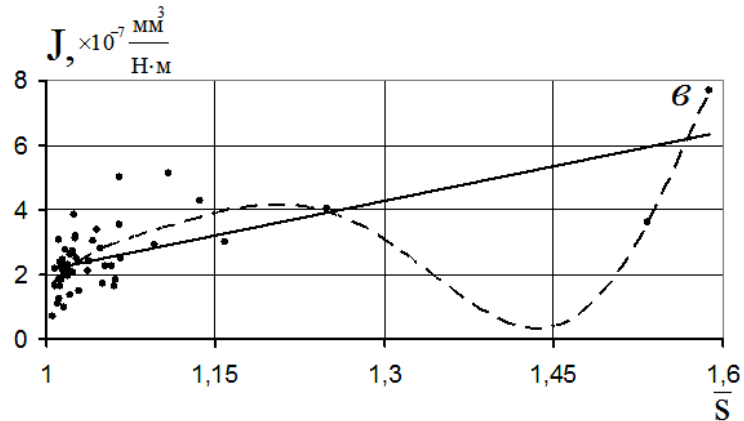
$$y_1 = 203,27x^6 - 1518,2x^5 + 4477,2x^4 - 6521,3x^3 + 4694,1x^2 - 1333,3x \quad (R^2 = 0,6065)$$

$$y_2 = 4,4211x - 2,1985 \quad (R^2 = 0,4745)$$



$$y_1 = -1E+07x^6 + 8E+07x^5 - 2E+08x^4 + 3E+08x^3 - 3E+08x^2 + 1E+08x - 2E+07 \quad (R^2 = 0,3869)$$

$$y_2 = 9,094x - 6,885 \quad (R^2 = 0,1781)$$



$$y_1 = -14206x^6 + 109173x^5 - 346976x^4 + 584014x^3 - 549308x^2 + 273899x - 56593 \quad (R^2 = 0,624)$$

$$y_2 = 7,1464x - 5,0016 \quad (R^2 = 0,4534)$$

Рис. 4. Залежність питомої об'ємної інтенсивності зношування полімерного композиту «флубон-15(20)» (J_i) від питомої поверхні контртіла із сталі 45 до та під час тертя та зношування (розрахованої за виразом (43) за коефіцієнтами $a_i = 10, 20, 30, 40, 50$), за вихідною питомою поверхнею перед кожним етапом \bar{S}_i (а), за питомою поверхнею після кожного етапу \bar{S}_{i+1} (б) та середньою питомою поверхнею до та після кожного етапу $\bar{S}_{i,i+1}$ (в). Суцільна лінія – лінійна апроксимація, крижкована лінія – апроксимація поліномом 6-го порядку.

Висновки

1. На основі математичного опису анізотропної та ізотропної гавсівських шорстких поверхонь за допомогою випадкового поля отримані математичні вирази для розрахунку питомих площ поверхонь.

2. Показано, що для розрахунку питомої площі поверхні необхідно піддати аналізу функцію помилок, яка входить у математичний вираз для питомої площі поверхні. Представлення функції помилок у вигляді ряду Тейлора з інтегруванням почленно чи методом ітеративного обчислення, ряду з оберненою функцією помилок, через експоненціальний асимптотичний розклад додаткової функції помилок, представлення

інтегралу помилок через гамма-функцію не є продуктивним. Знайдений вираз у вигляді поліному p' ятої степені для розрахунку питомої площі поверхні, за яким надійно з малою помилкою проведені розрахунки.

3. Досліджена зміна питомої площі металеві поверхні від шляху тертя під час зношування полімерного композиту по сталевій поверхні контртіла, при цьому показано, що характер цих змін обумовлений вихідною шорсткістю поверхні.

4. Знайдений надійний лінійний зв'язок між питомою інтенсивністю зношування полімерного композиту та питомою площею поверхні металічного контртіла як вихідною, так й утвореної в процесі тертя та зношування.

Література

1. **Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Моделі нанометричної та мікрометричної шорсткості поверхні твердих тіл (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 2. – С. 423 – 446.
2. **Семенюк Н.Ф., Сіренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 1. Распределение высот вершин, средняя кривизна в вершинах, градиент поверхности // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №3. – С. 465 – 471.
3. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Щільність ймовірностей розподілу висот вершин шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 3. – С. 768 – 779.
4. **Сіренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Розподіл кривин у вершинах мікро- та нанонерівностей шорстких поверхонь твердих тіл, змодельованих випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11. – № 4. – С. 914 – 927.
5. **Семенюк М.Ф., Сіренко Г.О., Солтис Л.М.** Градієнт анізотропної нано- та мікрошорсткої поверхні твердого тіла, змодельованої випадковим полем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12. – № 1. – С. 200 – 207.
6. **Найяк П.Р.** Применение модели случайного поля для исследования шероховатых поверхностей // Проблемы трения и смазки. – 1971. – Т.93. – Сер. F. – №3. – С. 85-95.
7. **Семенюк Н.Ф., Сіренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения с помощью модели случайного поля: 2. Полная кривизна, главные кривизны и отношение главных кривизн в вершинах микронеровностей, удельная площадь гауссовской поверхности и удельный объем зазора // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С. 815 – 823.
8. **Семенюк Н.Ф., Сіренко Г.А.** Описание топографии анизотропных шероховатых поверхностей трения при помощи модели случайного поля: 3. Фактическая площадь контакта, коэффициент трения, термическое сопротивление, адгезионное взаимодействие с учетом деформации в зоне контакта // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №6. – С. 1010 – 1019.
9. **Айнбиндер С.Б., Андреева Н.Г., Тюнина Э.Л.** Параметры шероховатости контртела, определяющие износостойкость полиэтилена // Трение и износ. – 1981. – Т.11. – №1. – С. 12 – 21.
10. **Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л.** Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте изотропных поверхностей // Механика полимеров. – 1977. – №2. – С. 241.
11. **Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.Л.** Трение полимерных материалов. Расчет коэффициента трения при контакте поверхностей с неровностями несферической формы // Механика полимеров. – 1977. – №4. – С. 651.
12. **Бачинская Н.К.** Исследования контактных характеристик шероховатых, сильно анизотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Хмельницкий, 1994. – 166 с.
13. **Романишина О.В., Семенюк Н.Ф.** Предварительное смещение единичного выступа при различных режимах нагружения // Проблемы трибологии. – 1997. – №2. – С. 35–51.
14. **Романишина О.В.** Исследования предварительного смещения упругого контакта шероховатых изотропных поверхностей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.04. – Хмельницкий, 1998. – 178 с.
15. **Семенюк Н.Ф., Калмыкова Т.Ф.** Фактическая площадь упругого контакта анизотропной шероховатой поверхности с гладкой // Трение и износ. – 1983. – Т.4. – №3. – С. 467 – 475.

16. **Семенюк Н.Ф., Романишина О.В.** Предварительное смещение шероховатых изотропных поверхностей. I. // Проблемы трибологии. – 1997. – №4. – С. 90 – 101.
17. **Семенюк Н.Ф., Романишина О.В.** Рассеяние энергии на единичном контакте в режиме предварительного смещения // Проблемы трибологии. – 1997. – №2. – С. 52–56.
18. **Семенюк Н.Ф., Сиренко Г.А.** Топография и контактные явления анизотропных шероховатых поверхностей трения // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конфер. «Трибоника и антифрикционное материаловедение». – Новочеркасск. 27-29.05.1980. – Новочеркасск: Изд-во Новочеркас. политех. ин-та, 1980. – С. 22.
19. **Семенюк Н.Ф., Калда Г.С., Соколан Е.С.** Использование метода случайных полей при расчете параметров шероховатости, влияющих на тепловые процессы в трущихся телах // Проблемы трибологии. – 1996. – №1.
20. **Сиренко Г., Кедик М.** Вплив анізотропної шорсткості поверхонь, змодельованих випадковим полем, на контактні явища // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2004. – Вип. IV. – С. 50 – 53.
21. **Сиренко Г., Семенюк М.** Адгезія з деформацією в зоні контакту анізотропних шорстких поверхонь, змодельованих випадковим полем // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2001. – Вип. I. – С. 66 – 85.
22. **Сиренко Г.О.** Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. на здобуття наук. ступеня докт. технічних наук: спец. 05.16.06 – порошкова металургія та композиційні матеріали, Хмельницький технологічний ін-т. – Захищ. 8.12.1997 в Ін-ті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ – Київ, 1997. – 537 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 432 – 451 (275 назв).
23. **Сиренко Г.А.** Осложнение контактных явлений поверхности уплотнительных материалов анизотропной микрошероховатости // Тез. докл. 3-го Всесою. совещания по уплотнительной технике. ВНИИкомпрессормаш. – Сумы, 1982. – С. 44 – 45.
24. **Свирденко А.И., Калмыкова Т.Ф.** Исследование фактической площади фрикционного контакта полимер – металл с помощью акустических колебаний. Сооб. 1 // Трение и износ. – 1980. – Т.1. – №5. – С. 898 – 907.
25. **Свирденко А.И., Калмыкова Т.Ф., Холодилов О.В.** Исследование фактической площади фрикционного контакта полимер – металл с помощью акустических колебаний. Сооб. 2 // Трение и износ. – 1982. – Т.3. – №5. – С. 808 – 812.
26. **Semenjuk N.F.** Entwicklung von Berechnungsverfahren der Reibungs und Verschlei.theorie mit Hilfe des Modells stochastischer Felder: Diss. B an der Technisen Hochschule Zittau. –Zittau, 1991. – 160 s.
27. **Зимон А.Д.** Адгезия жидкости и смачивание. – Москва: Химия, 1974. – 416 с.
28. **Корн Г., Корн Т.** Справочник по математике для научных работников и инженеров / Пер. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Войнштейна и др. – Москва: Наука, 1978. – 832 с.
29. **Математическая энциклопедия** / глав. ред. И.М. Виноградов; ред. колл. С.И. Адян, П.С. Александров, Н.С. Бахвалов и др. – Москва: Сов. энциклопедия. – Т. 1, 1977. – 1152 стб., ил. – Т. 2, 1979. – 1104 стб., ил.
30. **Abramowitz Milton, Stegun Irene A.** Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables. – New York: Dover, 1972.
31. **Бермант А.Ф.** Краткий курс математического анализа. – Москва: Физматиздат, 1963. – 664 с.
32. <http://functions.wolfram.com/GammaBetaErf/InverseErf/06/01/>.
33. **Сиренко Г.А.** Антифрикционные карбопластики. – Киев: Техніка, 1985. – 195 с.
34. **Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никинов В.З.** Антифрикционные термостойкие полимеры. Киев: Техніка, 1978. – 246 с.
35. **А.с. 1635523** (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18; С08K13/00. Антифрикционный материал / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Яшук (Украина). – 1990.
36. **А.с. 1467893** (СССР), МКИ В32В3/12; D04С5/00; F16С33/12. Антифрикционный материал / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник, А.М. Сиренко (Украина). – 1988.
37. **Сиренко Г.О., Шийчук О.В.** Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – XXV. – № 1. – С. 49-53.
38. **Сиренко Г.О., Семенюк М.Ф., Солтис Л.М.** Методика експериментального дослідження нано- та мікрошорсткості поверхні за допомогою моделі випадкового поля // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – Вип. X. – 2010. – С. 123-140.
39. **Мюллер П., Нойман П., Шторм Р.** Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
40. **Зажигаев Л.С.** Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента / Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.: ил., табл. – Приложение: с. 144-229 (16 табл.). – Библиогр.: с. 230-231.

41. **Бендат Дж.С.** Измерение и анализ случайных процессов / Дж.С. Бендат, А.Г. Пирсол; пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского; под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408 с. – Перевод за изд.: Measurement and analysis of random data / Julius S. Bendat, Allan G. Piersol. – John Wiley and Sons, Inc. – New York-London-Sydney, 1967.: ил., табл. – Предмет. указатель: с. 403-408. – Библиогр.: с. 400-402 (59 наименов.).
42. **Степнов М.Н.** Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с. : ил., табл. – Библиогр.: с. 229-230 (36 назв.).

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Л.М. – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Семенюк М.Ф. – доктор технічних наук, професор кафедри машинознавства.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

УДК 612.015: 612.088.8: 612.07

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біоорганічна хемія»

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Сіренко Г.О., Мідак Л.Я. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біоорганічна хемія». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2011. – 8 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Біоорганічна хемія». Програма містить характеристики біомолекул та клітинних структур, приведено загальні закономірності метаболізму основних класів біомолекул, молекулярні механізми спадковості та реалізації генетичної інфоормації. Затверджено на засіданні кафедри неорганічної та фізичної хемії 2 березня 2011 року (протокол № 7).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 97.

Ключові слова: клітина, білок, нуклеїнова кислота, вуглевод, ліпід, фермент, гормон, метаболізм, біосинтез.

Програма постуила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

I. Біохемічні компоненти клітини та їх організація

Біохемічні компоненти живих організмів. Клітини. Метаболізм.

II. Білки та пептиди

Загальна характеристика білків. Вміст білків в органах і тканинах. Амінокислотний склад білків. Класифікація амінокислот і їх будова.

Структурна організація білків. Хемічні зв'язки в білковій молекулі. Первинна структура білків. Вторинна структура. Третинна структура білка. Четвертинна структура білків.

Фізико-хемічні властивості білків. Амфотерність білків. Колоїдо-осмотичні властивості білків. Фактори, що впливають на розчинність білків. Коагуляція білків і методи їх осадження.

Класифікація і функції білків. Функції білків. Поділ білків за формою молекул. Поділ білків за фізико-хемічними властивостями. Функціональна класифікація білків. Класифікація білків за особливостями хемічної будови. Прості

білки. Альбуміни і глобуліни. Протаміни і пістони. Проламіни і глютеліни. Протеїноїди, або склеропротеїни.

Складні білки. Хромпротеїни. Фосфопротеїни. Ліпопротеїни. Глікопротеїни і протеоглікани. Нуклеопротеїни. Пептиди.

III. Нуклеїнові кислоти. Нуклеотиди

Нуклеотиди: структура, біохемічні функції.
Нуклеїнові кислоти: структура, властивості. Будова, властивості та біологічні функції ДНК. Будова, властивості та біологічні функції РНК. Молекулярна організація ядерного хроматину і рибосом.

IV. Вуглеводи та їх похідні

Моносахариди та їх похідні.

Складні вуглеводи. Олігосахариди. Гомополісахариди.

Гетерополісахариди. Протеоглікани. Глікопротеїни.

Пептидоглікани клітинної стінки мікроорганізмів.

V. Ліпіди. Біомембрани

Загальна характеристика ліпідів. Жирні кислоти. Структура та функції ліпідів.

Біологічні мембрани.

VI. Ферменти: структура, властивості. Механізми каталізу. Кінетика. Регуляція

Хемічна природа ферментів.

Коферменти, або коензими. Вітаміни як коферменти. Нуклеотидні коферменти. Порфіринові коферменти. Коферменти-метали або металовмісні комплекси. Коферменти-фосфати вуглеводів.

Структурно-функціональні особливості ферментів. Ізоферменти (ізоензими). Функціональні ферментні системи.

Властивості ферментів як каталізаторів. Специфічність дії ферментів. Залежність швидкості ферментативної реакції від температури. Залежність активності ферментів від рН середовища.

Класифікація і номенклатура ферментів. Оксидоредуктази. Трансферази. Гідролази. Ліази. Ізомерази. Лігази (синтетази). Імобілізовані ферменти. Конституційні та індуковані ферменти.

Механізми та особливості перебігу ферментативних реакцій. Енергетичні особливості ферментативних реакцій. Механізм ферментативних реакцій.

Кінетика ферментативних реакцій. Залежність швидкості ферментативної реакції від кількості ферменту. Дія на ферменти модуляторів. Активатори ферментів. Інгібітори ферментів. Конкурентне інгібування. Неконкурентне інгібування. Інгібування продуктами реакції. Інгібування надлишком субстрату. Генетичне інгібування.

Регуляція ферментативних процесів.

Способи вираження активності ферментів.

Використання ферментів у медицині.

VII. Обмін речовин: катаболізм, анаболізм

Загальні закономірності обміну речовин.

Методи вивчення обміну речовин.

Стадії катаболізму біомолекул.

Обмін вуглеводів. Травлення вуглеводів. Надходження вуглеводів у клітини.

Обмін глікогену. Синтез глікогену. Розпад глікогену. Спадкові порушення обміну глікогену. Регуляція метаболізму глікогену.

Гліколіз. Реакції гліколізу. Енергетичний баланс гліколізу. Розпад глікогену до молочної кислоти (глікогеноліз). Регуляція гліколізу. Спиртове бродіння.

Катаболізм фруктози і галактози.

Аеробний розпад вуглеводів. Цикл лимонної кислоти. Окиснювальне декарбоксілювання піровиноградної кислоти. Реакції циклу лимонної кислоти. Енергетичний баланс аеробного розпаду глюкози. Роль циклу лимонної кислоти в анаболізмі. Регуляція циклу лимонної кислоти. Взаємозалежна регуляція всіх етапів катаболізму вуглеводів.

Глюконеогенез.

Регуляція рівня глюкози в крові.

Пентозофосфатний шлях (ПФШ) окиснення глюкози.

Глікопротеїни. Функції вуглеводних компонентів глікопротеїнів. Структура глікопротеїнів. Синтез вуглеводних компонентів глікопротеїнів. Розпад глікопротеїнів.

VIII. Біоенергетичні процеси: транспорт електронів та окисне фосфорилування в мітохондріях

Реакції біологічного окислення. Ферменти біологічного окислення. Молекулярна організація ланцюга біологічного окислення в мітохондріях.

Окисне фосфорилування та АТФ-синтетаза мітохондрій. Інгібітори електронного транспорту та окисного фосфорилування в мітохондріях.

IX. Цикл трикарбонових кислот

Загальна характеристика циклу трикарбонових кислот. Ферментативні реакції циклу трикарбонових кислот. Енергетичний баланс циклу трикарбонових кислот. Анаплеротичні й амфіболічні реакції.

X. Метаболізм вуглеводів

Аеробне та анаеробне окислення глюкози. Шляхи внутрішньоклітинного катаболізму моносахаридів. Аеробне окислення глюкози. Гліколіз: реакції, енергетика, регуляція. Енергетика гліколізу й аеробного окислення глюкози.

Альтернативні шляхи обміну моносахаридів. Регуляція обміну глюкози. Пентозофосфатний шлях метаболізму глюкози. Метаболізм фруктози та галактози. Біосинтез глюкози та його регуляція. Регуляція обміну глюкози. Цукровий діабет.

Обмін глікогену та глікокон'югатів. Біосинтез та розщеплення глікогену. Регуляція глікогенолізу та глікогенезу. Генетичні порушення метаболізму глікогену. Метаболізм вуглеводних компонентів глікокон'югатів. Глікозидози. Генетичні порушення метаболізму глікозаміногліканів.

XI. Метаболізм ліпідів

Катаболізм триацилгліцеролів та жирних кислот. Шляхи метаболізму ліпідів. Катаболізм триацилгліцеролів. Окислення жирних кислот та гліцерилу. Біосинтез та катаболізм кетонових тіл.

Біосинтез триацилгліцеролів і складних ліпідів. Біосинтез вищих жирних кислот. Біосинтез триацилгліцеролів. Біосинтез гліцерофосфоліпідів. Метаболізм сфінголіпідів. Сфінголіпідози.

Обмін холестерину. Патологія обміну ліпідів. Біосинтез холестерину. Біотрансформація холестерину. Транспорт та депонування ліпідів. Ліпопротеїни плазми. Гіперліпопротеїнемія. Патологія ліпідного обміну: атеросклероз, ожиріння, цукровий діабет.

XII. Метаболізм амінокислот

Загальні шляхи катаболізму. Шляхи перетворення амінокислот у тканинах. Трансамінування амінокислот. Дезамінування амінокислот. Декарбоксілування амінокислот. Обмін амоніаку. Біосинтез сечовини.

Спеціалізовані шляхи обміну. Порфірини. Шляхи метаболізму безазотистого скелета амінокислот. Глюкогенні та кетогенні амінокислоти. Спеціалізовані шляхи обміну ациклічних амінокислот. Спеціалізовані шляхи обміну циклічних амінокислот. Метаболізм порфіринів.

XIII. Метаболізм нуклеотидів

Біосинтез пуринових нуклеотидів. Біосинтез піримідинових нуклеотидів. Біосинтез дезоксирибонуклеотидів. Катаболізм нуклеотидів.

XIV. Молекулярні механізми реплікації ДНК і транскрипції РНК

Біологічне значення реплікації ДНК. Напівконсервативний механізм реплікації. Ферменти реплікації ДНК у прокаріотів та еукаріотів. Молекулярні механізми реплікації ДНК. Ферменти та механізми транскрипції РНК.

XV. Біосинтез білків у рибосомах

Генетичний код та його властивості. Рибосомальна білоксинтезуюча система. Етапи та механізми трансляції. Регуляція трансляції. Антибіотики-інгібітори трансляції.

XVI. Регуляція експресії генів. Генетичні рекомбінації

Регуляція експресії генів у прокаріотів. Особливості молекулярної організації та експресії геному в еукаріотів. Молекулярні механізми мутацій. Репарація ДНК. Молекулярна біологія мітозу. Онкогенез, онкогени. Генна інженерія. Рекомбінантні ДНК.

XVII. Гормональна регуляція метаболізму та біологічних функцій клітини. Біохемічні системи внутрішньоклітинної трансдукції гормональних сигналів

Загальні відомості про гормони. Класифікація гормонів. Регуляція синтезу і секреції гормонів. Механізм дії гормонів.

Гормони гіпоталамуса.

Гормони гіпофіза. Соматотропін (соматотропний гормон (СТГ), гормон росту (ГР)). Пролактин. Кортикотропін (кортикотропний гормон, КТГ). Меланоцитостимулювальний гормон (МСГ). Вазопресин (антидіуретичний гормон, АДГ) і окситоцин.

Гормони щитоподібної залози. Будова і синтез йодтиронінів. Регуляція синтезу і секреції тиреоїдних гормонів. Біологічна дія тиреоїдних гормонів. Гіпофункція щитоподібної залози. Гіперфункція щитоподібної залози.

Гормональний контроль обміну кальцію.

Гормони підшлункової залози. Інсулін. Цукровий діабет. Глюкагон.

Гормони мозкового шару надниркових залоз.

Гормони кіркової речовини надниркових залоз. Регуляція синтезу і секреції кортикостероїдів. Метаболізм кортикостероїдів. Біологічна дія глюкокортикоїдів. Біологічна дія мінералокортикоїдів. Ренін-ангіотензинова система. Порушення функції кори надниркових залоз.

Чоловічі статеві гормони.

Жіночі статеві гормони. Естрогени. Прогестерон. Гормональний контроль статевого циклу.

Простагландини, тромбосани і лейкотрієни.

Гормони шлунково-кишкового тракту.

Гормони тимуса (вилочкової залози).

Кініни плазми крові.

XVIII. Біохемія харчування людини.

Компоненти харчування.

Перетравлення поживних речовин

Компоненти нормального харчування людини. Потреби організму людини у поживних сполуках. Механізми перетравлювання поживних речовин у травному тракті.

XIX. Біохемія харчування людини.

Вітаміни як компоненти харчування

Вітаміни як компоненти харчування людини; хвороби вітамінної недостатності.

Історія відкриття вітамінів.

Класифікація та номенклатура вітамінів. Вітаміни, розчинні у жирах. Вітаміни, розчинні у воді. Вітаміноподібні речовини.

Жиророзчинні вітаміни. Вітамін А (антиксерофтальмічний фактор). Вітамін D (кальциферол, антирахітний). Вітамін Е (токоферол, вітамін розмноження). Вітамін К (нафтохінони, антигеморагічний, або вітамін коагуляції). Вітамін F.

Водорозчинні вітаміни. Вітамін В₁. Вітамін В₂ (рибофлавін). Вітамін В₃ (пантотенова кислота, антидерматитний). Вітамін В₅ (РР, нікотинамід, протипелагричний). Вітамін В₆ (піридоксин, антидерматитний). Вітамін В₁₀ (фолієва кислота, фоліацин, антианемічний). Вітамін В₁₂ (ціанкобаламін, антианемічний). Вітамін С (аскорбінова кислота, антискорбутний). Вітамін Р (біофлавоноїди, фактор проникності, капіляророзміцнювальний). Вітамін Н (біотин, антисеборейний).

Вітаміноподібні речовини. Убіхінон (кофермент Q). Вітамін В₄ (холін). Вітамін В₈ (інозит). Вітамін N (ліпоева кислота). Вітамін Вt (карнітин). Вітамін В₁₅ (пангамова кислота, антианоксичний). Вітамін U (5-метилметіонін, антивиразковий). Вітамін В₁₃ (орогова кислота, фактор росту). Параамінобензойна кислота (ПАБК).

Антивітаміни.

XX. Біохемія і патобіохемія крові

Фізіологічні та біохемічні функції крові. Дихальна функція еритроцитів. Біохемія та патобіохемія гемоглобіну. Кислотно-основний стан. Буферні системи крові. Біохемічний склад крові у нормі та при патології.

XXI. Біохемія згортальної і фібринолітичної систем крові

Функціональні та біохемічні властивості системи гемостазу. Згортальна система крові: компоненти, механізми активації. Антизгортальна система крові. Фібринолітична система крові.

XXII. Біохемія імунної системи. Молекулярна імунологія

Клітинна та біохемічна організація імунної системи. Гуморальні компоненти імунної системи. Імуноглобуліни. Цитокіни. Біохемічні компоненти системи комплементу. Молекулярно-клітинні механізми реалізації імунної відповіді. Біохемічні механізми імунодефіцитних станів.

XXIII. Біохемія обміну води та мінеральних елементів. Біохемічні функції нирок

Біохемічні та фізіологічні функції води в організмі людини. Біохемічні функції мінеральних елементів та електролітів. Регуляція та порушення обміну води та електролітів в організмі людини. Біохемічні функції нирок, механізми сечоутворення. Біохемія сечі в нормі та при патології.

XXIV. Біохемічні функції печінки. Енобіохемія та процеси детоксикації

Структурно-функціональна організація печінки. Біохемічні функції гепатоцитів. Біотрансформація ксенобіотиків та ендогенних токсинів. Мікросомальне окислення. Обмін жовчних пігментів. Клінічна біохемія жовтяниць.

XXV. Біохемія м'язів і м'язового скорочення

Ультраструктура і хемічний склад м'язів. Молекулярні механізми м'язового скорочення. Біоенергетика м'язової тканини.

XXVI. Біохемія та патобіохемія сполучної тканини. Кісткова тканина

Загальна характеристика будови та функцій сполучної тканини. Біохемія волокон сполучної тканини. Біохемія основної аморфної речовини сполучної тканини. Молекулярна патологія сполучної тканини. Біохемія кісткової тканини. Біохемія зубів.

XXVII. Біохемія нервової системи. Молекулярна психобіологія

Особливості біохемічного складу та метаболізму нервової системи. Нейромедіатори. Рецептори для нейромедіаторів і фізіологічно активних сполук. Нейрохемічні механізми дії психотропних засобів.

XXVIII. Прикладна біохемія

Вступ до клінічної біохемії.

Біохемічні показники обміну білків, вуглеводів та ліпідів у нормі і патології.

Визначення ферментів у діагностиці захворювань.

Водно-мінеральний обмін у нормі і патології.

Біохемічні дослідження при захворюваннях серцевосудинної системи.

Біохемічні дослідження при захворюваннях шлунково-кишкового тракту і печінки.

Біохемічні показники при захворюваннях нирок і сечовидільної системи.

Біохемія сполучної тканини в нормі та патології.

Визначення кількості загального білка в сироватці (плазмі) крові біуретовим (уніфікованим) методом.

Визначення білкових фракцій у сироватці крові методом електрофорезу на папері.

Дослідження білка в сечі. Визначення білка в сечі уніфікованим методом Бранденбурга-

Робертса-Стольнікова. Кількісне визначення білка в сечі за реакцією із сульфосаліциловою кислотою. Виявлення в сечі білка Бенс-Джонса.

Проби на колоїдну стійкість сироватки крові. Тимолова проба. Стрічка Вельтмана.

Уніфікований метод визначення сечовини в сироватці крові за кольоровою реакцією з діацетилмонооксимом.

Визначення креатиніну. Визначення вмісту креатиніну в сироватці за кольоровою реакцією Яффе (метод Поппера). Визначення кількості креатиніну в сечі.

Визначення сечової кислоти в сироватці крові і сечі. Визначення вмісту сечової кислоти в сироватці крові карбонатно-фосфорно-вольфрамовим методом у модифікації Генрі. Визначення сечової кислоти в сечі.

Визначення молекул середньої маси (середніх молекул) спектрофотометричним методом.

Визначення активності амінотрансфераз уніфікованим динітрофенілгідразиним методом Райтмана-Френкеля.

Визначення активності α -амілази в сироватці крові та в сечі уніфікованим амілокласичним методом зі стійким крохмальним субстратом (методом Каравея).

Визначення активності γ -глутамілтранспептидази в сироватці крові уніфікованим методом із субстратом γ -глутаміл-*n*-нітроанілідом.

Визначення активності креатинкінази в сироватці крові уніфікованим методом з використанням креатину як субстрату.

Визначення активності акатдегідрогенази в сироватці крові. Уніфікований метод визначення за реакцією з 2,4-динітрофенілгідразиним (метод Севела-Товарека). Електрофоретичне розділення ізоферментів ЛДГ на плівках з ацетату целюлози.

Визначення активності ліпази в сироватці крові уніфікованим методом з використанням

маслинової олії як субстрату.

Визначення активності трансамідази в сироватці крові уніфікованим методом.

Визначення активності лужної фосфатази в сироватці крові уніфікованим методом за гідролізом натрію *n*-нітрофенілфосфату.

Визначення вмісту глюкози в біологічних рідинах (крові та сечі) за кольоровою реакцією з *o*-толуїдином.

Визначення вмісту сіалових кислот у сироватці крові за реакцією і резорцином.

Визначення вмісту глікопротеїнів у сироватці крові за методом О.П. Штейнберг та Я.Н. Доценка.

Визначення вмісту хондроїтинсульфатів у сироватці крові.

Визначення рівня β - і пре- β -ліпопротеїдів у сироватці крові експрес-методом.

Визначення рівня загальних фосфоліпідів у сироватці крові за вмістом загального фосфору.

Визначення вмісту холестеролу. Визначення кількості холестеролу в ЛПВГ (α -ЛП). Визначення загального холестеролу в сироватці крові прямим методом, що ґрунтується на реакції Лібермана-Бурхарда (метод Ілька).

Визначення вмісту кетонів тіл у крові за методом Натальсона.

Визначення малонового діальдегіду в крові за реакцією з тіобарбітуровою кислотою.

Методи визначення міоглобіну (Mb). Метод висолювання (проба Блонгейма). Ідентифікація Mb методом електрофорезу.

Визначення вмісту білірубину в сироватці крові за діазореакцією при наявності акселератора (метод Іендрашика, Клеггорна та Грофа).

Визначення вмісту неорганічного фосфору в сироватці крові та в сечі уніфікованим методом за відновленням фосфорно-молібденової кислоти.

Визначення вмісту кальцію в сироватці крові за кольоровою реакцією з мурексидом.

Рекомендована література

1. **Біологічна хімія** з біохімічними методами дослідження: Підручник / О.Я. Склярів, Н.В. Фартушок, Л.Д. Сойка, І.С. Смачило. – Київ: Медицина, 2009. – 352 с.: іл. – Бібліогр.: С. 344 (15 назв). – ISBN 978-966-10-0050-5.
2. **Біохімічні показники** в нормі і при патології: Довідник (наук. вид.) / Д.П. Бойків, Т.І. Боднарчук, О.Л. Іванків та ін. / Під ред. О.Я. Скляріва. – Київ: Медицина, 2007. – 320 с. – ISBN 966-8144-16-3.
3. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинський М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Вид. 2-е. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с.: іл. – Бібліогр.: С. 731-732 (36 назв). – Предмет. показчик: С. 717-730. – ISBN 966-7364-17-8.
4. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – Вид. 2-е. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с.: іл. – Бібліогр.: С. 640-646 (156 назв). – Предмет. показчик: С. 648-663. – ISBN 978-966-382-186-3.
5. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія: Підручник. – Вид. 2-е, доп. і доопрац. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: іл. – Бібліогр.: С. 408-409 (27 назв). – Предмет. показчик: С. 410-431. – ISBN 978-966-382-045-3.
6. **Клінічна біохімія:** Навч. посібник / О.П. Тимошенко, Л.М. Вороніна, В.М. Кравченко та ін. / За ред. О.П. Тимошенко. – Київ: Професіонал, 2005. – 288 с. – Бібліогр.: С. 291-292 (22 назви). – ISBN 966-8556-73-9.
7. **Конський О.І.** Біохімія тварин: Підручник. – Вид. 2-е, перероб. і доп. – Київ: Вища школа, 2006. – 455 с.: іл. – Бібліогр.: С. 443 (17 назв). – Предмет. показчик: С. 444-450. – ISBN 966-642-302-2.

8. **Тарасенко Л.М., Григоренко В.К., Непорада К.С.** Функціональна біохімія: Підручник. – 2-е вид. / За ред. Л.М. Тарасенко. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 384 с.: іл. – Бібліогр.: С. 367-368 (24 назви). – Предмет. показчик: С. 369-379. – ISBN 978-966-382-018-7.

Використані джерела інформації

1. **Абрамченко В.В., Богдашник Н.Г.** Простагландини и репродуктивная система женщины. – Ленинград: Здоровье, 1988. – 168 с.
2. **Ангельські С., Якубовські З., Домінічак М.Г.** Клінічна біохімія. – Сопот, 1998. – 451 с.
3. **Арчаков А.О.** Микросомальное окисление. – Москва: Наука, 1975. – 327 с.
4. **Базарнова С.А., Гетте З.П.** Клінічна лабораторна діагностика: практичні заняття з клінічної біохімії. – Київ: Вища школа, 1994. – 432 с.: іл.
5. **Барабой В.А., Орел В.Э., Карнаух И.М.** Перекисное окисление и радиация. – Киев: Наукова думка, 1991. – 256 с.
6. **Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.** Биологическая химия. Учебник. – Москва: Медицина, 1988. – 704 с.
7. **Биохимия животных:** Учебник/ А.В. Четкин, И.Д. Головацкий, П.А. Калиман, В.И. Воронянский/ Под ред. А.В. Четкина. – Москва: Высш. шк., 1982. – 512 с.: ил. – Библиогр.: С. 505-506 (56 назв.).
8. **Биохимия человека:** В 2 т. Пер. с англ. / Р. Марри, Д. Гренер, П. Мейес, В. Роздуэлл. – Москва: Мир, 1993. – 795 с.
9. **Біологічна хімія** / Л.М. Вороніна, В.Ф. Десенко, Н.М. Мадієвська та ін. – Харків: Основа, 2000. – 608 с.: іл.
10. **Біологічна хімія** з біохімічними методами дослідження: Підручник / О.Я. Склярів, Н.В. Фаргушок, Л.Д. Сойка, І.С. Смачило. – Київ: Медицина, 2009. – 352 с.: іл. – Бібліогр.: С. 344 (15 назв). – ISBN 978-966-10-0050-5.
11. **Біохімічні показники** в нормі і при патології: Довідник (наук. вид.) / Д.П. Бойків, Т.І. Боднарчук, О.Л. Іванків та ін. / Під ред. О.Я. Склярова. – Київ: Медицина, 2007. – 320 с. – ISBN 966-8144-16-3.
12. **Босчко Ф.Ф.** Біологічна хімія. – Київ: Вища шк., 1998. – 407 с.
13. **Босчко Ф.Ф., Босчко Л.О.** Основні біохімічні поняття, визначення і терміни. – Київ: Вища шк., 1993. – 528 с.
14. **Болдырев А.А.** Введение в биохимию мембран: Учеб. пособие. – Москва: Высшая школа, 1986. – 112 с.
15. **Бохински Р.** Современные воззрения в биохимии. – Москва: Мир, 1987. – 544 с.
16. **Бышевский А.Ш., Терсенов О.А.** Биохимия для врача. – Екатеринбург: Уральский рабочий, 1994. – 384 с.: ил.
17. **Ветеринарна клінічна біохімія** / В.І. Левченко, В.В. Влізло, І.П. Кондрахін та ін. – Біла Церква: Білоцерк. держ. аграр. ун-т, 2002. – 399 с.
18. **Ветеринарно санитарная экспертиза пресноводной рыбы:** Справ. / П.В. Микитюк, П.В. Житенко, В.С. Осетров и др.; Под ред. П.В. Микитюка. – Москва: Агропромиздат, 1989. – 207 с.
19. **Герасимов А.М., Фурцева Л.Н.** Биохимическая диагностика в травматологии и ортопедии. – Москва: Медицина, 1986. – 240 с.
20. **Глазко В.И., Шульга Е.В., Дымань Т.Н., Глазко Г.В.** ДНК-технологии и биоинформатика в решении проблем биотехнологий млекопитающих. – Белая Церковь: Белоцерк. гос. аграр. ун-т, 2001. – 487 с.
21. **Гонський Я.І.** Біохімія людини. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с.
22. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П.** Біохімія людини. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2001. – 736 с.: іл.
23. **Гонський Я.І., Максимчук Т.П., Калинский М.І.** Біохімія людини: Підручник. – Вид. 2-е. – Тернопіль: Укрмедкнига, 2002. – 744 с.: іл. – Бібліогр.: С. 731-732 (36 назв). – Предмет. показчик: С. 717-730. – ISBN 966-7364-17-8.
24. **Губский Ю.И.** Коррекция химического поражения печени. – Київ: Здоров'я, 1989. – 168 с.
25. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія. – Київ – Тернопіль: Укрмедкнига, 2000. – 508 с.
26. **Губський Ю.І.** Біологічна хімія: Підручник. – Вид. 2-е. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2009. – 664 с.: іл. – Бібліогр.: С. 640-646 (156 назв). – Предмет. показчик: С. 648-663. – ISBN 978-966-382-186-3.
27. **Губський Ю.І.** Біоорганічна хімія: Підручник. – Вид. 2-е, доп. і доопрац. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: іл. – Бібліогр.: С. 408-409 (27 назв). – Предмет. показчик: С. 410-431. – ISBN 978-966-382-045-3.
28. **Гулый М.Ф.** О некоторых проблемах биохимии. – Киев: Наук. думка, 1997. – 171с.
29. **Дедух Н.В., Бенгус Л.М., Котульский И.В.** Роль простагландинов в процессах развития и роста хрящевой ткани // Успехи соврем. биологии. – 1995. – 115, № 4. – С. 501-509.
30. **Доис Э.** Количественные проблемы биохимии / Пер. с англ. Л.М. Гиномдана. – Москва: Мир, 1983. – 376 с.: ил. – Библиогр.: (после гл.) С. 40-41, 72, 97, 114, 138-139, 178, 214, 245, 298, 350 (99 назв.).

31. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс Н. Справочник биохимика. – Москва: Мир, 1991. – 543 с.
32. Зайчик А.Ш., Чурилов Л.П. Основы общей патологии. Основы патохимии. – Ч. 2. – Санкт-Петербург: ЗЛБИ: СПб, 2000. – 688 с.: ил.
33. Зилва Дж.Ф., Пэннел П.Р. Клиническая химия в диагностике и лечении: Пер. с англ. – Москва: Медицина, 1988. – 527 с.
34. Изоферменты в медицине / Н.М. Петрунь, Л.Л. Громашевская, Т.В. Фетисова и др. – Київ: Здоров'я, 1982. – 248 с.
35. Камышников В.С. Справочник по клинико-биохимической диагностике. – Минск: Беларусь, 2000. – Т. 1. – 494 с.
36. Камышников В.С. Справочник по клинико-биохимической диагностике. – Минск: Беларусь, 2000. – Т. 2. – 462 с.
37. Климов А.Н., Никульчева Н.Г. Обмен липидов и липопротеидов и его нарушения. – Санкт-Петербург: Потер Ком, 1999. – 512 с.
38. Клінічна біохімія: Навч. Посібник / О.П. Тимошенко, Л.М. Вороніна, В.М. Кравченко та ін. / За ред. О.П. Тимошенко. – Київ: Професіонал, 2005. – 288 с. – Бібліогр.: С. 291-292 (22 назви). – ISBN 966-8556-73-9.
39. Комаров Ф.И., Коровкин Б.Ф., Меншиков В.В. Биохимические исследования в клинике. – Элиста: АПП «Джангар», 1998. – 250 с.: ил.
40. Кононский А.И. Гистохимия. – Киев: Вища шк., 1976. – 279 с.
41. Конський О.І. Біохімія тварин: Підручник. – Вид. 2-е, перероб. і доп. – Київ: Вища школа, 2006. – 455 с.: іл. – Бібліогр.: С. 443 (17 назв). – Предмет. показчик: С. 444-450. – ISBN 966-642-302-2.
42. Коста Э., Грабуки М. Эндорфины: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1981. – 368 с.
43. Кресюн В.И., Бажора Ю.О., Рыбалова С.С. Клинические аспекты иммунофармакологии. – Одесса, 1993. – 208 с.
44. Крю Ж. Биохимия. Медицинские и биологические аспекты: Пер. с франц. – Москва: Медицина, 1979. – 509 с.
45. Кульман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. – Москва: Мир, 2000. – 469 с.: ил.
46. Куртяк Б.М., Янович В.Г. Жиророзчинні вітаміни у ветеринарній медицині і тваринництві. – Львів: Тріада плюс, 2004. – 426 с.
47. Куффлер С., Николс Дж. От нейрона к мозгу: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1979. – 439 с.
48. Кучеренко М.С., Бабенко Ю.Д., Васильев О.М. Біохімія. – Київ: Либідь, 1995. – 432 с.
49. Кучеренко Н.Е., Бабенко Ю.Д., Васильев А.Н. и др. Биохимия. – Киев: Высшая школа. Изд-во при Киев. ун-те, 1988. – 432 с.
50. Ленинджер А. Основы биохимии: В 3 т. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 1024 с.
51. Мак-Мюррей У. Обмен веществ у человека. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1980. – 368 с.
52. Маршалл В.Дж. Клиническая биохимия. – Москва: СПб БИНОМ, Невский диалект, 1999. – 368 с.
53. Мельничук Д.О., Усатюк П.В., Цвеліковський М.І., Мельникова Н.М. Біологічна хімія з основами фізичної та колоїдної хімії (лабораторно-практичні заняття). – Київ: Центр П, 1998. – 147 с.
54. Меньшиков В.В., Делекторская Л.Н. Золотницкая Р.П. и др. Лабораторные методы исследования в клинике: Справочник. – Москва: Медицина, 1987. – 368 с.
55. Мещишен І.Ф., Пішак В.П., Григор'єва Н.П. Основы клінічної біохімії. – Чернівці: Медик, 2000. – 164 с.
56. Мещишен І.Ф., Пішак В.П., Григор'єва Н.П. Біомолекули: структура та функції. – Чернівці: Медик, 1999. – 149 с.
57. Мирри Р. и соавт. Биохимия человека (в 2-х томах). Пер. с англ. – Москва: Мир, 1993.
58. Музил Я. Основы биохимии патологических процессов. Пер. с чешск. – Москва: Медицина, 1985. – 432 с.
59. Мушкамбаров Н.Н., Кузнецов С.Я. Молекулярная биология. Учебное пособие для студентов медицинских вузов. – Москва: ООО "Медицинское информационное агенство", 2003. – 544 с.
60. Назаренко Г.И., Кишкун А.А. Клиническая оценка результатов лабораторных исследований. – Москва: Медицина, 2000. – 540 с.
61. Николаев А.Я. Биологическая химия. – Москва: Мед. информ. агенство, 1990. – 496 с.
62. Николс Д.Дж. Биоэнергетика. Введение в хемиосмотическую теорию. – Москва: Мир, 1995. – 190 с.
63. Ньюсхолм Э., Старт К. Регуляция метаболизма. – Москва: Мир, 1977. – 407 с.
64. Остеоартроз. Консервативна терапія / М.О. Корж, Н.В. Дедух, І.А. Зупанець та ін. – Харків: Прапор, 1999. – 336 с.
65. Ошибки в лабораторной диагностике / Л.Л. Громашевская, Е.Н. Баранина, В.И. Козырь и др. – Київ: Здоров'я, 1990. – 264 с.
66. Парк Д. Биохимия чужеродных соединений. – Москва: Медицина, 1973. – 288 с.
67. Поворознюк В.В., Мазур И.П. Костная система и заболевания пародонта. – Киев, 2003. – 446 с.

68. **Рапопорт С.М.** Медицинская биохимия. – Москва: Медицина, 1966. – 892 с.
69. **Робинс С.Дж.** Коррекция липидных нарушений. Основные принципы и практическое осуществление терапевтических вмешательств. – Москва: Медицина, 2001. – 192 с.
70. **Розен В.Б.** Основы эндокринологии. – Москва: Высш. школа, 1984. – 335 с.
71. **Ройт А.** Основы иммунологии: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1991. – 254 с.
72. **Савицкий И.В.** Биологическая химия. – Киев: Высшая школа, 1982. – 470 с.
73. **Северин Е.С., Николаев А.Я.** Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами. – Москва: ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
74. **Сергеев В.А., Совко Ю.А.** Культуры клеток в ветеринарии и биотехнологии. – Киев: Урожай, 1990. – 151 с.
75. **Серов В.В., Шехтер А.Б.** Соединительная ткань (функциональная морфология и общая патология). – Москва: Медицина, 1981. – 312 с.
76. **Слуцкий Л.И.** Биохимия нормальной и патологически измененной соединительной ткани. – Ленинград: Медицина, 1969. – 375 с.
77. **Страйер Л.** Биохимия: В 3 т. Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 853 с.
78. **Строев Е.А.** Биологическая химия. – Москва: Высшая школа, 1986. – 479 с.
79. **Тарасенко Л.М., Григоренко В.К., Непорада К.С.** Функціональна біохімія: Підручник. – 2-е вид./ За ред. Л.М. Тарасенко. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 384 с.: іл. – Бібліогр.: С. 367-368 (24 назви). – Предмет. показчик: С. 369-379. – ISBN 978-966-382-018-7.
80. **Тарасенко Л.М., Петрушанко Т.О.** Стресс и пародонт. – Полтава, 1999. – 192 с.
81. **Тарасенко Л.М., Суханова Г.А., Мищенко В.П., Непорада К.С.** Слюнные железы. – Томск: изд-во НТЛ, 2002. – 124 с.
82. **Тепперман Дж., Тепперман Х.** Физиология обмена веществ и эндокринной системы. – Москва: Мир, 1984. – 653 с.
83. **Тиц Н.У.** Клиническая оценка лабораторных тестов. – Москва: Медицина, 1986. – 480 с.
84. **Торбенко В.П., Касавина Б.С.** Функциональная биохимия костной ткани. – Москва: Медицина, 1977. – 272 с.
85. **Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др.** Основы биохимии (в 3-х томах). Пер с англ. – Москва: Мир, 1981. – 1780 с.
86. **Фаллер Д.М., Шилдс Д.** Молекулярная биология клетки. Руководство для врачей. Пер. с англ. – Москва: БИНОМ-Пресс, 2003. – 272 с.
87. **Херрингтон С., Макги Дж.** Молекулярная клиническая диагностика. Методы. – Москва: Мир, 1999. – 558 с.
88. **Хмелевский Ю.В., Усатенко О.К.** Основные биохимические константы человека в норме и при патологии. 2-е изд. – Київ: Здоров'я, 1987. – 160 с.
89. **Холестериноз / Ю.М. Лопухин, А.И. Арчаков, Ю.А. Владимиров, З.М. Коган.** – Киев: Медицина, 1983. – 352 с.
90. **Хрящ / В.Н. Павлова, Л.И. Копьева, Л.И. Слуцкий и др.** – Москва: Медицина, 1988. – 320 с.
91. **Хухо Ф.** Нейрохимия. Основы и принципы: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1990. – 373 с.
92. **Цыганенко А.Я., Жуков В.И., Мясоєдов В.В., Завгородний И.В.** Клиническая биохимия (учебное пособие для студентов медицинских вузов). – Москва: Триада-Х, 2002. – 504 с.
93. **Чечоткін О.В., Воронянський В.І., Карташов М.І.** Біохімія сільськогосподарських тварин. – Харків: Харк. зооветеринар. ін-т, 2000. – 465 с.
94. **Энциклопедия клинических лабораторных тестов / Пер. с англ. под ред. В.В. Меньшикова.** – Москва: Изд-во «Лабинформ», 1997. – 960 с.
95. **Явоненко О.Ф., Яковенко Б.В.** Біохімія. – Суми: Унів. кн., 2002. – 379 с.
96. **Ярилин А.А.** Система цитокинов и принципы ее функционирования в норме и патологии // Иммунология. – 1997. – № 5. – С. 7-14.
97. **Champe Pamela C.** Biochemistry / Pamela C. Champe, Richard A. Harvey. p.cm. – (Lippincott's Illustrated Reviews) Includes index. – 1994. – 443 p.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.
Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазепа І.В. – доктор медичних наук, професор, професор катедри біохемії та біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЕРСОНАЛІЇ

Українець Анатолій Скороход – видатний математик сучасності



Імена українців, які прославилися своїми математичними здобутками, – Михайла Остроградського, Віктора Буняковського, Георгія Вороного, Михайла Кравчука, – відомі в усьому світі. Ще один відомий вітчизняний математик – Анатолій Скороход, академік Національної академії наук України, дійсний член Академії мистецтв і наук США, всесвітньо відомий фахівець у галузі теорії ймовірностей і математичної статистики. Нещодавно в Національному університеті імені Тараса Шевченка відбулася Міжнародна наукова конференція «Простір Скорохода. 50 років по тому», присвячена розвитку наукових напрямів у теорії випадкових процесів. На конференцію, крім українських учених, зібралися представники 25 країн світу (Англії, США, Німеччини, Франції, Польщі, Італії, Іспанії, Швеції, Нідерландів, Греції, Ізраїлю, Австрії, Туреччини, Іраку, Йорданії, Японії, Чилі, Індії, Нової Зеландії, а також Росії, Литви, Молдови, Грузії, Азербайджану, Узбекистану). До речі, 10 років тому подібну конференцію: «40 років простору Скорохода» вже проводили в Чилі. Проблеми, запропоновані Скороходом, були об'єктом розгляду і на інших міжнародних форумах.

Теорія випадкових процесів – відносно нова галузь математики, приблизно з середини минулого століття в її розвитку відбувся значний якісний стрибок, і не останню роль в цьому зіграли дослідження українських математиків, зокрема, запропоновані Скороходом нові (так звані прямі ймовірнісні) методи досліджень, значно розширилося поле можливих застосувань завдяки створеному Скороходом новому апарату досліджень, названому згодом «простором Скорохода» (Skorokhod Space) з визначеною ним же топологією (Skorokhod topology). З іменем Анатолія Скорохода пов'язана також проблема вкладення випадкового блукання в траєкторії випадкового вінерівського процесу, або його узагальнення (Skorokhod embedding problem, Skorokhod representation problem), дослідження, пов'язані з відбиттям випадкового процесу від межі даної області (Skorokhod reflection problem), побудований ним розширений стохастичний інтеграл (Skorokhod integral) тощо. Отже, починаючи з середини 50-х років XX століття, роботи Анатолія Скорохода були етапними у розвитку теорії випадкових процесів, вони певною мірою визначали напрями подальших досліджень у цій теорії не лише в Україні, а й в усьому світі. До речі, радимо звернутися до пошукової системи Google, щоб упевнитися в тому, що кожна із перелічених проблем (англомовні назви яких наведено вище) стала об'єктом досліджень і узагальнень не однієї сотні фахівців у різних країнах світу.

Протягом своєї кар'єри Анатолій Скороход підготував 56 кандидатів і 17 докторів наук. Його лекції в Київському університеті з усіх розділів сучасної теорії випадкових процесів значною мірою сприяли високому рівню математичної підготовки студентів. Скороход – автор 23 монографій (більшість з яких

негайно перекладались і видавались в інших країнах) і понад 300 статей, надрукованих у провідних наукових журналах світу.

Значну увагу приділяв Анатолій Скороход популяризації математичних знань серед молоді. Він виступав із численними науково-популярними лекціями, в тому числі і по телебаченню, завжди відкривав своєю лекцією новий навчальний рік Університету юних математиків, що певний час працював при Інституті математики НАН України, у 80-х роках здійснив кілька подорожей Україною з метою популяризації математичних знань та імен видатних українських математиків. Написані ним підручники і науково-популярні книги виховували смак до математики і до творчої наукової діяльності молоді.

А народився Анатолій Володимирович Скороход 10 вересня 1930 року у м. Нікополі Дніпропетровської області в сім'ї вчителів. Середню школу закінчив у Ковелі на Волині (1948 рік), куди у 1946 році сім'я тимчасово переїхала, рятуючись від голоду на Наддніпрянщині. І того ж 1948 року Анатолій Скороход вступив до Київського університету імені Тараса Шевченка на механіко-математичний факультет.

Здібності до дослідницької роботи виявилися ще в студентські роки. Майбутній видатний математик обрав собі спеціалізацію на кафедрі математичної аналізи, де в цей час згуртувався колектив учених, які працювали в новому напрямку – прямих методів теорії ймовірностей та створеного Скороходом нового апарату та топології досліджень, названих пізніше «простором Скорохода» та «топології Скорохода». Анатолій Скороход одночасно працює над розв'язанням декількох проблем. По закінченні університету в 1953 році він уже був автором п'яти наукових праць, три з них були опубліковані у провідних журналах СССР «Успехи математических наук», «Доклады АН СССР», дві – у збірнику наукових праць студентів Київського університету. Варто також зауважити, що дві з цих ранніх робіт Скорохода вже у 1961 році було перекладено англійською мовою і видано в збірнику Selected Translations on Mathematical Statistics and Probability. Після Київського університету Анатолій Скороход навчався в аспірантурі Московського державного університету (1953–1956 роки).

Після повернення з Москви в рідну Україну в 1957 році Анатолій Скороход почав викладати у Київському університеті, а з 1964 року перейшов працювати завідувачем відділу теорії випадкових процесів в Інституті математики НАН України, одночасно продовжуючи викладацьку роботу в університеті. З поверненням Скорохода до Києва активізувалася робота наукового семінару з теорії ймовірностей при Київському університеті. Його діалоги з доповідачами, вміння збагнути внутрішню суть проблеми, узагальнити її, визначити можливі слабкі місця в доведенні, побачити несподівані зв'язки з іншими проблемами перетворили засідання семінару на справжню творчу лабораторію, і кожен, хто прагнув наукової діяльності, намагався виступити на семінарі перед Анатолієм Скороходом. Таким чином, Київська школа теорії ймовірностей, яка створювалася на цьому семінарі, є в значній мірі результатом творчої активності Скорохода.

Анатолій Скороход завжди виділявся незалежністю своїх суджень, своїх позицій, хоча в роки тоталітарного режиму це було досить небезпечно. У 1968 році за участь у виступі групи представників української інтелігенції на захист конституційних прав громадян Анатолію Володимировичу КГБ було заборонено читати лекції студентам, керувати аспірантами. Півтора десятка років КГБ йому відмовляло у виїзді за кордон для участі в наукових конференціях. Скороход з гідністю переніс вимушене обмеження своїх конституційних прав. У ті роки він говорив, що математика рятує його від життєвих негараздів. І дійсно, в період своєї п'ятнадцятирічної опали він працював особливо плідно, але у шухляду. А відсутність українського математика на міжнародних наукових форумах породила думку серед зарубіжних учених про те, що «Скороход» – це зібране ім'я українських фахівців-математиків, які працюють в галузі теорії випадкових процесів, подібно до того, як група французьких учених об'єдналася під іменем «Бурбакі» або російських громадських діячів «Кузьма Прутков».

З початку виникнення (наприкінці 80-х років) широкого демократичного руху Анатолій Скороход активно підтримував його, і авторитет академіка Скорохода певною мірою сприяв успіху всієї справи. Згадаймо, скажімо, його підтримку письмового звернення до міської адміністрації по дозвіл на проведення першого екологічного мітингу (1988 рік, всього це звернення підписали вісім відомих у Києві громадян), участь у висуненні перших альтернативних кандидатів у депутати Верховної Ради СССР, у дискусії з приводу ідеї утворення Народного Руху України восени 1988 року, що її організував тодішній ідеологічний відділ ЦК КПУ на чолі з Леонідом Кравчуком.

З 1993 року Скороход працює також у Мічиганському університеті (м. Лансінг, штат Мічиган, США), не пориваючи наукових зв'язків з Інститутом математики НАН України та Київським Національним університетом імені Тараса Шевченка.

Галина Нечуйвітер, журналіст
За редакцією професора,
доктора технічних наук Сіренка Г.О.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

- 1.1. Засновник Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія (далі Вісник) – Державний вищий навчальний заклад «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».
- 1.2. Вісник зареєстрований Міністерством юстиції України: Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації серія КВ №13140–2024 від 25.07.2007 р.
- 1.3. Вісник є науковим збірником і приймає до розгляду наукові статті за результатами досліджень (від 3 до 16 сторінок) і наукові оглядові статті (до 20 сторінок), рецензії та матеріали на правах дискусії за такою тематичною спрямованістю:
 - неорганічна хемія;
 - органічна хемія;
 - аналітична хемія;
 - фізична і колоїдна хемія;
 - хемія високомолекулярних сполук;
 - пластичні маси;
 - радіохемія;
 - трибохемія;
 - хемія і технологія мастильних матеріалів;
 - композиційні матеріали;
 - хемічна технологія;
 - біоорганічна хемія (хемічні науки);
 - хемія твердого тіла (хемічні науки);
 - фізика твердого тіла (фізико-математичні науки);
 - фізика і хемія поверхні (хемічні науки);
 - фізика і хемія поверхні (фізико-математичні науки);
 - математичні методи в хемії та хемічній технології;
 - стандартизація та охорона праці в хемічній промисловості;
 - екологія;
 - методика викладання хемії;
 - українська хемічна термінологія та номенклатура
 - новітні навчальні програми з хемії;
 - новітні методи та методології наукових досліджень в хемії;
 - науково-методичні та навчально-методичні розробки з хемії та хемічної технології;
 - джерелознавство з хемії та хемічної технології;
 - відгуки та рецензії;
 - великі хеміки;
 - персоналії.
- 1.4. Вісник видається українською та англійською мовами і має статус вітчизняного, сфера розповсюдження – загальнодержавна. Вісник є фаховим виданням з хімічних, фізико-математичних і технічних наук.
- 1.5. Вісник адресується такій категорії читачів: викладачі, студенти, наукові співробітники вищих навчальних закладів, наукові співробітники науково-дослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академій галузевих Міністерств України.
- 1.6. Вісник друкує переважно статті викладачів, аспірантів і студентів Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника і, в першу чергу, його базових підрозділів з хімії: кафедри теоретичної і прикладної хімії, кафедри органічної та аналітичної хімії, кафедри фізики і хімії твердого тіла, Фізико-хімічного інституту.
- 1.7. Окрім статей і оглядів Вісник публікує: повідомлення обсягом від 1 до 3 сторінок, які містять абсолютно нові результати і потребують термінового оприлюднення для захисту пріоритету; статті на замовлення (не більше 1 статті у випуск, обсягом до 10 сторінок),

які є узагальненням і узгодженням власних досліджень і публікацій і становлять загальний інтерес для широкого кола читачів, а також новітні навчальні програми або науково-методичні та навчально-методичні розробки з хімії та хімічної технології. Вісник публікує серійні (з продовженням) статті.

- 1.8. Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Серія Хімія, починаючи з V випуску 2008 р., є правонаступником Вісника Прикарпатського університету. Серія Хімія, випусків I (2001 р.), II (2002 р.), III (2002 р.), IV (2004 р.).
- 1.9. Стаття, яка подається для публікації, повинна містити: текст статті, рисунки, підписи до них, таблиці, реферати українською і англійською мовами, відомості про установу (установи), де виконана робота та її адресу, відомості про авторів (науковий ступінь, вчене звання, посада тощо).
- 1.10. Два примірника надрукованої статті українською або англійською мовами (допускаються статті на латині, німецькою, іспанською або польською мовами) подаються разом з комп'ютерним диском (дискетою), який містить ідентичну електронну версію статті. Текст статті повинний бути збережений у MS Word (*.rtf,*.doc) форматі; рисунки приймаються у форматах: TIFF, GIF, BMP, CDR, Mathcad, Microcal Origin (*.opj). Рисунки, що виконані пакетами математичної та статистичної обробки, повинні бути конвертовані у вищенаведені графічні формати.
- 1.11. Усі статті, повідомлення, огляди тощо, які подаються у Вісник, рецензуються в редакції членами редакційної колегії, а за рішенням редакційної колегії – зовнішніми рецензентами. Автори – члени редколегії – публікують статті виключно за зовнішньою рецензією без експертного висновку і несуть повну відповідальність за подану інформацію. Всі решта авторів подають разом із статтею до редакції експертний висновок про можливість відкритої публікації статті (для авторів з України, Грузії та країн СНД) та лист-направлення установи, у якій виконані дослідження і результати яких представлені у статті. При відсутності експертного висновку всю відповідальність за подану інформацію несуть автори.
- 1.12. Вісник як періодичне видання підписується до друку виключно за рішенням вченої ради університету, про що зазначається у вихідних даних.
- 1.13. Наклад Вісника становить 300 примірників.
- 1.14. Видавництво або університет здійснює розсилку примірників Вісника у фонди бібліотек України, перелік яких затверджено ВАК України.
- 1.15. Редакційна колегія Вісника та видавництво гарантує повне дотримання вимог редакційного оформлення Вісника згідно з чинними державними стандартами України.
- 1.16. Рукописи надсилаються за адресою: Редакція Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, Інститут природничих наук, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7-й поверх), Івано-Франківськ, 76000, Україна. E-mail: sirenkog@ Rambler.ru. Tel.: 0342.71.49.26; 0342.77.64.15; 096.813.93.53.

2. Рукопис статті повинний бути виконаний згідно наступних правил:

- 2.1. Обсяг звичайної статті не може перевищувати 16 сторінок формату А4, набраний через 1 інтервал без переносів, шрифт Times New Roman 10-12 кегль, з полями 25 мм зі всіх боків.
- 2.2. Загальна структура статті:
перша сторінка:
 - Коди УДК або PACS.
 - Назва статті (16 кегль) відзначається жирним шрифтом.
 - Ініціали та прізвище(а) автора(ів).
 - Установа, де виконана робота (назва установи, відомча приналежність, індекс і повна поштова адреса, телефони, факс, адреса електронної пошти). Якщо колектив авторів включає співробітників різних установ, то слід вказати місце роботи кожного автора.
 - Резюме українською мовою: обсягом до 200 слів. Ключові слова: до 12 слів. Допускається використання нероздільних термінів, що складаються з двох або трьох слів.

- Резюме англійською мовою: обсягом до 200 слів. Перед текстом резюме вказується ініціали, прізвища всіх авторів, назва статті, адреса організації (для кожного з авторів). Ключові слова (Key words).
- У разі представлення статті німецькою, польською, іспанською мовою або на латині додатково подається резюме на мові оригіналу.
- Під текстом резюме розміщується: стаття поступила до редакції (дата); прийнята до друку (дата). Дати визначає редакційна колегія.
- Текст: використовується шрифт Times New Roman 10-12 кегль через 1 інтервал. Заголовки розділів (14 кегль), заголовки підрозділів (11 кегль) відзначаються жирним шрифтом. Текст розміщується на аркуші А4 з полями 25 мм у одну колонку розміром 160 мм.

Текст статті повинен містити такі складові частини:

- Вступ, в якому висвітлюється історія питання, огляд останніх досліджень та їх критичний аналіз, постановка проблеми, формулювання завдання та мети досліджень.
- I. Експериментальна частина, у якій дається опис вихідних матеріалів для досліджень, їх ступінь чистоти та агрегатний і фазовий стани; технологія приготування проміжних і кінцевих продуктів; прилади, методи та методологія досліджень; математичні методи планування експерименту та статистичної обробки експериментальних даних.
- II. Результати та обговорення. Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів.
- Висновки та рекомендації; наукова новизна та практична цінність отриманих даних.
- Список використаних джерел інформації: Посилання на літературу повинні нумеруватись послідовно у порядку їх появи в тексті статті у квадратних дужках, наприклад [5], [1-7], [1, 5, 10-15] тощо.

Бібліографічний опис літератури оформлюється згідно: ГОСТ 7.1–84. СИБІД. «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления»; ДСТУ 3582–97 «Інформація та документація. Скорочення слів в українській мові в бібліографічному описі. Загальні вимоги та правила»; ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила»; ДСТУ 3008–95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення»; «Довідник здобувача наукового ступеня» (2000 р., с. 23–24, 28–30), «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України. Спеціальний випуск», 2000, с. 15–16; «Бюлетень Вищої атестаційної комісії України», форма 23.–2007.–№6.–С. 23–25 та вимог до електронних версій видання, що розміщується на сайті Національної бібліотеки ім. В.І. Вернадського НАНУ України (<http://www.nbuv.ua/>), наприклад, «Вісника Донецького університету».

Приклади оформлення бібліографічного опису у списку джерел інформації, який наводять у статті:

КНИГИ, МОНОГРАФІЇ

Однотомний документ

Один автор

1. Бейли Н. Статистические методы в биологии / Норман Т. Дж. Бейли; [пер. с англ. В.П. Смильги] / Под ред. и предислов. В.В. Налимова. – М.: 1963. – 272 с. – Перевод. за вид.: STATISTICAL METHODS IN BIOLOGY by NORMAN T. J. BAILEY, M.A., D.S.C. READER in Biometry, University of Oxford (THE ENGLISH UNIVERSITIES PRESS LTD., 1959): ил., табл. – Библиогр.: с.7 (5 наимен.), с. 222 (9 наимен.). – Краткое руковод. по применению статист. формул: с. 223 – 259. – Приложения: с. 260 – 267 (5 табл.).
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія: підруч. [для студ. вищ. медич. та фармацевт. заклад. освіти III-IV рівня акредит.] / Юрій Губський [Рек. Мін-вом охорони здоров'я України: протокол №1 від 10.02.2004 р.]. – [Вид. 2-ге, доопрац. та допов.]. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 408 – 409 (програма, тематич. план лекцій,

- тематич. план лабор. І практ. занять та перелік контр. питань з біологічної хімії). – Предмет. покажчик: с. 410 -431. – ISBN 978 – 966 – 382 – 045 – 3.
3. Посудін Ю.І. Біофізика рослин: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Юрій Посудін; [М-во освіти і науки України ; гриф: лист №1 / 11-3141 від 21.07.2003 р.]. – Вінниця: Нова книга, 2004. – 256 с.: іл., табл., портр. – Додаток: с. 241 – 247 (фізичні сталі, множники і префікси для творення кратних і часткових величин, одиниці вимірювання і розмірності фізичних величин, грецький та латинський алфавіти). – Бібліогр.: с. 248 – 252 (74 назви) та в підрядк. прим. – Реклама нових книг видавництва «Нова книга»: с. 253 – 254 (13 назв). – ISBN 966 – 7890 – 98 – 8.
 4. Гродзинський Д.М. Радіобіологія: підручник [для студ. біолог. спеціальн. вищ. навч. закл.] / Дмитро Гродзинський; [М-во освіти і науки України; гриф: лист №14 /18.2 – 964 від 26.06.2001 р.]. – [2-ге вид.]. – К.: Либідь, 2001. – 448 с.: іл., табл., портр., відомості про автора. – Імен. покажчик: с. 430 – 437. – Бібліогр. в підрядк. прим. – ISBN 966 – 06 – 0204 – 9 (в опр.).
 5. Ли Ч. Введение в популяционную генетику / Ч.Ч. Ли; [пер. с англ. Е.А. Салменковой, Е.Я. Тетушкина; под ред. Ю.П. Алтухова, Л.А. Животовского]. – М.: Мир, 1978. – 557 с.: іл., табл. – Библиогр.: с. 527 – 547 (771 наймен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 6. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика: учебник [для студ. мед. специал. высш. учеб. завед.] / А.Н. Ремизов. – [изд. 2-е, исправ.]. – М.: Высш. шк., 1996. – 270 с.: іл., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

7. Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціал. вищ. навч. заклад.] / Л.М. Миронович, О.О. Мордашко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №1. 4/18-Г-960 від 19.10.2006 р.]. – К.: Каравела, 2008. – 168 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв). – Додатки: с. 156 – 162 (8 табл.). – ISBN 966 – 8019 – 69 – 5.

Три автори

8. Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендован. студ. біолог. та природ. спеціальн. університетів] / А.С. Мороз, Д.Д. Луцевич, Л.П. Яворська; [ЦМК Мін-ва охорони здоров'я України; гриф: протокол №1 від 11.01.2002 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2006. – 776 с.: іл., табл. – Предмет. покажчик: с. 762 – 775. – Контрол. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
9. Туркевич М.М. Фармацевтична хімія (стероїдні гормони, їх синтетичні замінники і гетероциклічні сполуки як лікарські засоби): підручник [для студ. вищих фармацев. закладів освіти та фармацев. факульт. вищих медич. заклад. освіти III-IV рівнів акредит.] / М.М. Туркевич, О.В. Владзімірська, Р.Б. Лесик; [за ред. Б.С. Зіменковського]; [Мін-во охорони здоров'я; гриф: протокол №4 від 14.10.2003 р.]. – Вінниця: Нова Книга, 2003. – 464 с.: іл., портр. та інформац. про авторів: с. 6 – Предмет. покажчик: с. 449 – 453. – Імен. покажчик: с. 454 – 457. – Бібліогр.: с. 458 – 459 (42 назви). – ISBN 966 – 7890 – 33 – 3.

Чотири автори

10. Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціал. вищих аграр. навч. заклад.] / [О.І. Карнаухов, Д.О. Мельничук, К.О. Чеботько, В.А. Копілевич]; [Мін-во аграрн. Політики України; гриф: лист № 18-2-1 / 118 від 22.06. 2001 р.]. – Вінниця : Нова Книга, 2003. – 544 с.: іл., табл. – Контрол. питання та опис лаб. робіт у кінці розд. – Додатки: с. 510 – 529 (12 табл.). – Бібліогр.: с. 530 – 531 (41 назва). – Предмет. покажчик: с. 532 – 540. – ISBN 966 – 7890 – 46 – 5.
11. Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навчал. закладів та факульт.] / [П.О. Безуглий, І.С. Грищенко, І.В. Українець та ін.]; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14/18-Г-593 від 27.07.2006 р.]. – [перероб. і допов.]. –

Вінниця: Нова Книга, 2006. – 552 с.: Автори вказані на зворот. тит. арк.: табл. – Бібліогр.: с. 551 (26 назв). – 966 – 382 – 027 – 6.

12. Медицинская химии: Учебник [для студ. высш. учеб. завед. III-IV уровней акред. мед., фарм., биол. и эколог. специал.] / [В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др.]; [Мин-во здравоохран. Украины; Мин-во образ. и науки Украины]; под ред. В.А. Калибачук. - [2-е изд.]. – К.: Медицина, 2008. – 400 с. – Переклад з укр. вид.: Медична хімія / За ред. В.О. Калібачук. – К.: Інтермед, 2006. – Авт. указаны на обороте тит. л.: ил., табл. – Вопросы и задания для самоконтроля в конце разд. – Пред. указат.: с. 394 – 399. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – ISBN 978 – 966 – 8144 – 90 – 5.

Без автора

13. Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Каліущенко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
14. Історія біології / [автор тексту В. Клос]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
15. Токсикологія: довідник / [упорядкув., ст., пер. і прим. А.В. Шейчука]. – К.: Медицина, 2007. – 542, [1] с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 978 – 966 – 349 – 045.

Багатотомний документ

1. Історія Національної академії наук України: в 2-х ч. / [упоряд. Л.М. Яременко та ін.]; НАУ України, Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, Ін-т архівознав., Ін-т укр. археографії та джерелознав. ім. М.С. Грушевського. – К.: Нац. б-ка України ім. В.І. Вернадського, 2007. – (Джерела з історії науки України). – Бібліогр. в підпорядк. прим. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4254 – 8.
Ч. 2: Додатки. – 2007. – 573, [1] с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 346 – 370 (2046 назв). – Імен. покажч.: с. 529 – 554. – Геогр. покажч.: с. 555 – 565. – ISBN 978 – 966 – 02 – 4256 – 5 (в опр.).
2. Кучерявенко М.П. Курс генетики: Особлива частина: в 6 т. / Микола Кучерявенко. – Харків: Фоліо, 2002. – ISBN 966 – 957 – 54 – 6 – X.
Т.4: Молекулярна генетика. – 2007. – 534 с. – Бібліогр. в прим. в кінці розд. – ISBN 966 – 8467 – 91 – 4 (в пер.).
3. Жлуктенко В.І. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II. Математична статистика / В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 /18.2-183 від 27.02.2001 р.]. – К.: Київ. нац. економ. ун-т, 2001. – 336 с.: іл., табл. – Теор. запит. та завдання до теми в кінці теми. – Лаб. роб. після тем 14, 15. – Додатки: с. 242 – 246, 292 – 331. – Бібліогр.: с. 246 (4 назви). – ISBN 966 – 574 – 265 – 5.

Матеріали симпозіумів, конференцій, семінарів і з'їздів

1. Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу: матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників ["Молодь України і аграрна реформа"], (Харків, 11-13 жовт. 2000 р.) / М-во аграр. політики, Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва; редкол.: В. М. Нагаєв [та ін.]. – Х.: Харків. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва, 2000. – 167 с.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці доп. – ISBN 966-7392-31-7.
2. Кібернетика в сучасних економічних процесах: зб. текстів виступів на республік. міжвуз. наук.-практ. конф. / Держкомстат України, Ін-т статистики, обліку та аудиту. – К.: ІСОА, 2002. – 147 с.: іл., табл. – ISBN 966-8059-08-5.
3. Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трошенко. – К.: НАН України, Ін-т пробл. міцності, 2000. – С. 559 – 956, XIII, [2] с. — (Ресурс 2000). – Текст парал.: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці доп.
4. Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій = Problems of mechanics and strength of structures: зб. наук. пр. / наук. ред. В. І. Моссаковський. – Дніпропетровськ :

Навч. кн., 1999. – 215 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7056-81-3.

5. Ризикологія в економіці та підприємстві : зб. наук. праць за матеріалами міжнар. наук.-практ. конф., 27-28 берез. 2001 р. / М-во освіти і науки України, Держ податк. адмін. України [та ін.]; редкол.: О. Д. Шарапов (голов. ред.) [та ін.]. – К.: КНЕУ: Акад. ДПС України, 2001. – 452 с. – Текст: укр., рос. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 966-7257-60-6.

Тези доповідей

1. Литвин В.М. Втрати України в Другій світовій війні // Українська історична наука на сучасному етапі розвитку: II Міжнар. наук. конгрес укр. істориків. – Кам'янець-Подільський, 17-18 верес. 2003 р. – Кам'янець-Подільський – Київ – Нью-Йорк: Острог, 2005. – Т.1. – С. 23-26.

Препринти

1. Шиляев Б. А. Расчеты параметров радиационного повреждения материалов нейтронами источника ННЦ ХФТИ/ANL USA с подкритической сборкой, управляемой ускорителем электронов / Шиляев Б. А., Воеводин В. Н. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2006. – 19 с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Нац. науч. центр "Харьков. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2006-4). – Библиогр.: с. 18-19 (23 назв.).
2. Панасюк М. І. Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / Панасюк М. І., Скорбун А. Д., Сплошной Б. М. – Чернобыль : Ін-т пробл. безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7, [1] с.: іл., табл. – (Препринт / НАН України, Ін-т пробл. безпеки АЕС; 06-1). – Бібліогр.: с. 8.

Словники та довідники

1. Географія: словник-довідник / [авт.-уклад. Ципін В. Л.]. – Х.: Халімон, 2006. – 175, [1] с.: табл. – Алф. покажч. ст.: с. 166-175. – ISBN 978-966-2011-05-0.
2. Тимошенко З. І. Болонський процес в дії: слов.-довід. основ. термінів і понять з орг. навч. процесу у вищ. навч. закл. / З. І. Тимошенко, О. І. Тимошенко; Європ. ун-т. – К.: Європ. ун-т, 2007. – 57 с.: табл. – ISBN 966-301-090-8.
3. Українсько-німецький тематичний словник = Ukrainisch-deutsches thematisches Wörterbuch : [близько 15 000 термінів / уклад. Н. Яцко та ін.]. – К.: Карпенко, 2007. – 219 с. – ISBN 966-8387-23-6.
4. Європейський Союз: словник-довідник / [ред.-упоряд. М. Марченко]. – 2-ге вид. – К.: К.І.С., 2006. – 138 с.: іл., табл. – ISBN 966-8039-97-1.

Атласи

1. Україна: екол.-геогр. атлас: присвяч. всесвіт. дню науки в ім'я миру та розв. згідно з рішенням 31 сесії ген. конф. ЮНЕСКО / [наук. редкол.: С. С. Куруленко та ін.]; Рада по вивч. продукт. сил України НАН України [та ін.]. – К.: Варта, 2006. – 217, [1] с.: іл., табл., портр., карти. – ISBN 966-585-199-3 (в опр.).
2. Анатомія пам'яті: атлас схем і рисунків провід. шляхів і структур нервової системи, що беруть участь у процесах пам'яті : посіб. для студ. та лікарів / О.Л. Дроздов, Л. А. Дзяк, В. О. Козлов, В. Д. Маковецький. – 2-ге вид., розшир. та доповн. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – 218 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 217-218. – ISBN 966-7985-93-8.
3. Куерда Х. Атлас ботаніки / Хосе Куерда; [пер. з ісп. В. Й. Шовкун]. – Х.: Ранок, 2005. – 96 с.: іл. – Алф. покажч.: с. 94-96. – ISBN 966-672-178-3.

Законодавчі та нормативні документи

1. Кримінально-процесуальний кодекс України : за станом на 1 груд. 2005 р. / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2006. – 207 с. – (Бібліотека офіційних видань). – ISBN 966-611-412-7.
2. Медична статистика: зб. нормат. док. / упоряд. та голов. ред. В. М. Заболотько; М-во охорони здоров'я України, Голов. упр. охорони здоров'я та мед. забезп. м. Києва, Київ.

міськ. наук. інформ.-аналіт. центр мед. статистики. – К.: МНІАЦ мед. статистики: Медінформ, 2006. – 459 с.: табл. – (Нормативні директивні правові документи). – ISBN 966-8318-99-4 (в опр.).

3. Експлуатація, порядок і терміни перевірки запобіжних пристроїв посудин, апаратів і трубопроводів теплових електростанцій: СОУ-Н ЕЕ 39.501:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – VI, 74 с.: іл., табл. – (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція). – Бібліогр.: с. 73.

Стандарти

1. Графічні символи, що їх використовують на устаткуванні. Показчик та огляд (ISO 7000:2004, IDT): ДСТУ ISO 7000: 2004. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – IV, 231 с.: табл. – (Національний стандарт України).
2. Якість води. Словник термінів: ДСТУ ISO 6107-1:2004 – ДСТУ ISO 6107-9:2004. – [Чинний від 2005-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 181 с.: табл. – (Національні стандарти України). – Текст: нім., англ., фр., рос., укр.
3. Вимоги щодо безпечності контрольно-вимірювального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. Додаткові вимоги до лабораторних центрифуг (EN 61010-2-020:1994, IDT): ДСТУ EN 61010-2-020:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – IV, 18 с.: табл. – (Національний стандарт України).

Каталоги

1. Межгосударственные стандарты: каталог: в 6 т. / [сост. Ковалева И. В., Павлюкова В. А.; ред. Иванов В. Л.]. – Львов: НТЦ "Леонорм-стандарт, 2006 – . – (Серия "Нормативная база предприятия"). – ISBN 966-7961-77-X.
Т. 5. – 2007. – 264 с. – ISBN 966-7961-75-3.
Т. 6. – 2007. – 277 с.: табл. – Библиогр.: с. 277 (6 назв.). – ISBN 966-7961-76-1.
2. Пам'ятки історії та мистецтва Львівської області: каталог-довідник / [авт.-упоряд. М. Зобків та ін.]; Упр. культури Львів. облдержадмін., Львів. іст. музей. – Львів: Новий час, 2003. – 160 с.: іл., табл. – ISBN 966-96146-0-0.
3. Університетська книга: осінь, 2003: [каталог]. – [Суми: Унів. кн., 2003]. – 11 с.: іл.
4. Горницкая И.П. Каталог растений для работ по фитодизайну / Горницкая И. П., Ткачук Л. П.; Донец. ботан. сад НАН Украины. – Донецк: Лебедь, 2005. – 228 с., [4] л. ил.: табл. – Библиогр.: с. 226-227 (28 назв.). – Алф. указ. рус. и латин. назв. растений: с. 181-192. – ISBN 966-508-397-X (в пер.).

Бібліографічні покажчики

1. Куц О.С. Бібліографічний покажчик та анотації кандидатських дисертацій, захищених у спеціалізованій вченій раді Львівського державного університету фізичної культури у 2006 році: спец.: 24.00.01 – олімп. і проф. спорт, 24.00.02 – фіз. культура, фіз. виховання різних груп населення, 24.00.03 – фіз. реабілітація / О. Куц, О. Вацеба ; Львів. держ. ун-т фіз. культури. – Львів: Укр. технології, 2007. – 74 с.: табл. – Текст: укр., рос., англ.
2. Систематизований покажчик матеріалів з кримінального права, опублікованих у Віснику Конституційного Суду України за 1997-2005 роки / М-во внутр. справ України, Львів. держ. ун-т внутр. справ; [уклад. Кириш Б. О., Потлань О. С.]. – Львів: Львів. держ. ун-т внутр. справ, 2006. – 11 с. – (Серія: Бібліографічні довідники; вип. 2).

Дисертації

1. Петров П.П. Активність молодих зірок сонячної маси: Дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.03.02 / П.П. Петров; Київ. техн. ун-т. – Захищена 09.12.2005; Затв. 09.03.2006. – К., 2005. – 276 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 240-276 (320 назв).

Автореферати дисертацій

1. Новосад І.Я. Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.08 "Технологія машинобудування" / І. Я. Новосад; Тернопіл. держ. техн. ун-т ім. Івана Пулюя. – Тернопіль, 2007. – 20, [1] с., включ. обкл.: іл. – Бібліогр.: с. 17-18.
2. Нгуен Ші Данг. Моделювання і прогнозування макроекономічних показників в системі підтримки прийняття рішень управління державними фінансами: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.13.06 "Автоматиз. системи упр. та прогрес. інформ. технології" / Нгуен Ші Данг; Нац. техн. ун-т України "Харків. політехн. ін-т". – К., 2007. – 20 с.: іл., табл. – Бібліогр.: с. 17-18.

Складові частини книги, періодичного, продовжуваного видання, збірника, журналу

1. Козіна Ж. Л. Теоретичні основи і результати практичного застосування системного аналізу в наукових дослідженнях в області біології / Ж. Л. Козіна // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 6. – С. 1–18, 35–38. – Бібліогр.: с. 38 (10 назв).
2. Гранчак Т. Інформаційно-аналітичні структури бібліотек в умовах демократичних перетворень / Тетяна Гранчак, Валерій Горовий // Бібліотечний вісник. – 2006. – № 6. – С. 14-17.
3. Валькман Ю. Р. Моделирование НЕ-факторов – основа интеллектуализации компьютерных технологий / Ю. Р. Валькман, В. С. Быков, А. Ю. Рыхальский // Системні дослідження та інформаційні технології. – 2007. – № 1. – С. 39 – 61. – Библиогр.: с. 59 – 61 (15 назв).
4. Ма Шуїн. Проблеми психологічної підготовки в системі біологічної освіти / Ма Шуїн // Теорія та методика біологічних досліджень. – 2007. – № 5. – С. 12 – 14. – Бібліогр.: с. 14.
5. Регіональні особливості смертності населення України / Л. А. Чепелевська, Р. О. Моїсеєнко, Г. І. Баторшина [та ін.] // Вісник соціальної гігієни та організації охорони здоров'я України. – 2007. – № 1. – С. 25 – 29. – Бібліогр.: с. 29.
6. Валова І. Нові принципи угоди Базель II / І. Валова; пер. з англ. Н. М. Середи // Банки та банківські системи. – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 13 – 20. – Бібліогр.: с. 20.
7. Зеров М. Поетична діяльність Куліша // Українське письменство XIX ст. Від Куліша до Винниченка: (нариси з новітнього укр. письменства): статті / Микола Зеров. – Дрогобич, 2007. – С. 245–291.
8. Третьяк В. В. Возможности использования баз знаний для проектирования технологии взрывной штамповки / В. В. Третьяк, С. А. Стадник, Н. В. Калайтан // Современное состояние использования импульсных источников энергии в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф, 3–5 окт. 2007 г.: тезисы докл. – Х., 2007. – С. 33.
9. Чорний Д. Міське самоврядування: тягарі проблем, принади цивілізації / Д. М. Чорний // По лівий бік Дніпра: проблеми модернізації міст України: (кінець XIX – початок XX ст.) / Д. М. Чорний. – Х., 2007. – Розд. 3. – С. 137 – 202.
10. Литвин В.М. Акт проголошення незалежності України // Енциклопедія історії України. – К., 2003. – Т.1: А-В. – С.57-58. – Бібліогр.: с. 58 (10 назв).
11. Василенко Н.Є. Громадсько-політична та культурно-освітня діяльність І.М.Труби // Питання історії України. Історико-культурні аспекти: Зб. наук. праць. – Дніпропетровськ, 1993. – С.72-79.
12. Шийчук А.В. Прямое определение числа разрывов макромолекул по измерениям характеристической вязкости // Украин. хим. журнал. – 1994. – Т.60, № 1. – С. 106 – 108.
13. Giltrow J.P. The influence of temperature on the wear of carbon fiber reinforced resins // ASLE Trans. – 1973. – Vol. 16, N 2. – P. 83 – 90.
14. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, И.И. Новиков и др. // Трение и износ. – 1986. – Т. 7. – № 1. – С. 136 – 147.
15. Wear transfer films formed by carbon fiber reinforced epoxy resin on stainless steel / W. Bonfield, B.C. Edwards, A.J. Markham, J.R. White // Wear. – 1976. – Vol. 8, N 1. – P. 113 – 121.

Електронні ресурси

1. Богомольний Б. Р. Медицина екстремальних ситуацій : навч. посіб. для студ. мед. вузів III–IV рівнів акредитації / Б.Р. Богомольний, В.В. Кононенко, П.М. Чуєв. – 80 Min / 700 MB. – Одеса: Одес. мед. ун-т, 2003. – (Бібліотека студента-медика = Medical student's library: започатк. 1999 р.) – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) ; 12 см. – Систем. вимоги: Pentium; 32 Mb RAM ; Windows 95, 98, 2000, XP; MS Word 97-2000. – Назва з контейнера.
2. Розподіл населення найбільш численних національностей за статтю та віком, шлюбним станом, мовними ознаками та рівнем освіти [Електронний ресурс]: За даними Всеукр. перепису населення 2001 р. / Держ. ком. статистики України. Ред.О.Г.Осауленко. – К.: CD-вид-во «Інфодиск», 2004. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – (Всеукр. перепис населення, 2001). – Систем. вимоги: Pentium-266; 32 Mb RAM; CD ROM Windows 98/2000/NT/XP. – Заголовок з титул. екрану.
3. Спадщина [Електронний ресурс]: Альм. Укранознав. Самвидав. 1988-2000 р.р. Вип 1-4 / Ред. альм. М.І.Жарких. – Електрон. текстові дані (150 Мб). – К.: Корона тор, 2005. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM), цв; 12 см. – Систем. вимоги: Windows 95/98/ME/NT4/2000/XP. Acrobat Reader. – Заголовок з титул. екрану.
4. Бібліотека і доступність інформації у сучасному світі: електронні ресурси науки, культурі та освіті: (Підсумки 10-ї Міжнар. конф. «Крим-2003»). [Електронний ресурс] / Л.Й.Костенко, А.О. Чекмарьов, А.Г.Бровкін, І.А.Павлуша // Бібл. Вісн. – 2003. – №4. – С.43. – Режим доступу до журн. <http://www.nbuv.gov.ua/articles/2003/03klinko.htm>
5. Форум: Електрон. інформ. бюл. – 2005. № 118 – Режим доступу <http://www.mcforum.vinnitsa.com/mail-list/118.html>. – Заголовок з екрану.

Посібники

1. Система оперативного управління підприємством «GroosVeeXXI» Версія 3.30. Рук. користувача. Ч.5, гл.9. Підсистема учета производства / Сост. С. Беслик. – Днепропетровск: Арт-Прес, 2002. – 186 с: ил., табл. – Библиогр.: с. 166-180 (240 наим.).

Звіт про науково-дослідну роботу

1. Проведение испытаний и исследований теплотехнических свойств камер КХС-2-12-В3 и КХС-2-12-К3Ю: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюз. заоч. ин-т пищ. пром-ти. – ОЦО 102ТЭ; № ГР 800571; Инв. № В 119692. – М., 1981. – 90 с.

Авторські свідоцтва на винаходи

1. Линейный импульсный модулятор: А.с. 1626362, Украина. МКИ НОЗК7/02 / В.Г.Петров. –№4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. –4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Масильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свідерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКИ G 03 В 27 / D.S.Wise (США); McGraw-Hill Inc. – №721205; Заявл. 09.04.85; Опубл. 22.06.86, НКІ 355/68. – 3 с.

Збірники наукових праць

1. Пластичные смазки и твердые смазочные покрытия: Труды Всесоюз. науч.-исследов. ин-та нефтеперерабат. промышл. / Под ред. Е.М. Никонорова. – М.: Химия. – 1969. – Вып. XI. – 288 с.: ил., табл. – Библиогр. в конце ст.
2. Обчислювальна і прикладна математика: Зб. Наук.праць. – К.: Либідь, 1993. – 99 с.: ил., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свідерський В.П., Тараненко С.Н. Теплофизические и антифрикционные свойства композитов на основе термостойких полимеров // Проблемы изнашивания: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1992. – Вып. 42. – С. 36 – 38: ил., табл. – Библиогр.: с. 38 (15 наимен.).

Скорочена назва міста видавництва: К.(Київ); М.(Москва); Л.(Ленінград); Спб.(Санкт-Петербург); М.-Л.(Москва-Ленінград); Київ-Харків; Львів; Харків; Івано-Франківськ тощо.

Після літератури подаються

- **Відомості про автора (авторів):** прізвище, ім'я, по-батькові, науковий ступінь, вчене звання, посада, повна поштова адреса, адрес для листування, роб. і дом. тел., моб.тел., факс, e-mail, інші дані про автора для зацікавлення читачів.
- **Рецензент:** Прізвище, ініціали, вчене звання, науковий ступінь, посада, установа. Наприклад: Сіренко Г.О., професор, доктор технічних наук, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Зауваги до тексту:

- У **назві статті** не допускається запис скорочень, навіть загальноприйнятих.
- **Всі одиниці** розмірностей повинні бути у Міжнародній системі одиниць (SI).
- **Рівняння** необхідно друкувати у редакторі формул MS Equation Editor та давати визначення величин, що з'являються в тексті вперше. Допускається написання формул на А-4 над двома колонками. Всі математичні та хімічні рівняння повинні мати наскрізну нумерацію в дужках (...) справа.
- **Таблиці** повинні бути виконані на окремих сторінках у табличних редакторах. Нумерація таблиць (таблиця 1) без крапки, під нею – назва таблиці, якщо таблиця переноситься на наступну сторінку, то над таблицею друкують: «Продовження табл.1» і повторюють назви колонок. Назви колонок друкують із заглавної літери. Допускається розміщення таблиць на А-4 над двома колонками тексту.
- **Рисунки** виконуються шириною до 80 мм або до 160 мм. Кожен рисунок подається на окремому аркуші (на зворотній стороні вказують номер рисунка, прізвище першого автора та скорочену назву до рисунку). Товщина вісі на графіках повинна складати ~ 0,5 pt, товщина кривих ~ 1,0 pt. Рисунки повинні бути якісні, розміри підписів до осей та скалі ~ 10 та 12 pt при вказаних розмірах відповідно. Допускається розміщення рисунка до 80 мм над однією з колонок тексту, а до 160 мм над двома колонками тексту.
- **Підписи до рисунків і таблиць** (у кінці тексту крапка не ставиться) друкуються на окремому аркуші через 1 інтервал 10-12 кеглем, наприклад:

Рис.1. Двовимірні перерізи функції відгуку коефіцієнта тертя в кінці другого етапу при фіксованому значенні вмісту твердого мастила $C_{MoS_2} = 9\%$ ($X_1 = 0$) та фіксованому часі змішування композиції.

Рис. 2. – Об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (a) і гамма-розподіл (b) за довжинами вуглецевого волокна УТМ-8 після подрібнення довгих (3–15мм) волокон в дробарці МРП-1 протягом:
1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30хв.

Таблиця 1. Термомеханічні характеристики епоксидних композицій

Зауваження:

- У тексті статті посилаються: рис. 1; рис. 1-3, рис. 1,2; рис. 1.4,6-8; табл. 1; табл. 2-4, табл. 1.5; табл. 3.4.7-9.
- Якщо табл. 1 переноситься на наступну сторінку, то переносять і її назву у формі:
Продовження табл. 2.

При цьому повторюється головка таблиці.

- **Ілюстрації** приймаються до друку тільки високоякісні, підписи і символи в які повинні бути вдруковані. Не приймаються до друку негативи і слайди.
- **Світлинні (фотографії)** повинні надаватися у вигляді оригінальних відбитків.

3. Електронна версія Вісника Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. Вип. V (2008) прийнята до загальнодержавного електронного депозитарію наукових видань для зберігання в Національній бібліотеці України імені В.І. Вернадського і представлена на порталі наукової періодики НАНУ.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ЗМІСТ

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

- В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк. Струмоутворення у літєвих джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану.....4
- І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. Вплив умов отримання станум діоксиду на енергоємнісні параметри електрохімічної системи Li / SnO₂.....32
- Х.С. Бесага, Р.В. Ільницький, Я.І. Вахула, І.В. Луцюк. Інтеркаляція літію в титану (IV) оксид, допований сульфуром.....39

НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

- О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Осадження магній гідроксиду з хлоридмагнієвих розчинів, декарбонізованим доломітом за низької температури.....44

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

- В.В. Кусьнеж. Одержання, фізичні властивості плівок і кластерів CdS та структури на їх основі.....48
- Б.І. Рачій. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю.....61
- М.Я. Сегін. Катодні речовини літєвих джерел струму на основі лазерно-модифікованого діоксиду титану.....73
- Р.Ю. Петрусь. Створення та фотоелектричні властивості структур на основі багатоконпонентних халькогенідів.....85

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

- С.А. Галігузова. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li⁺ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі.....96

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

- Т.Р. Татарчук. Механізм синтезу літійвмісних феритів, реакційна здатність та прогнозування властивостей.....107
- В.В. Прокопів (мол.). Дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази.....119

МАТЕМАТИЧНІ МЕТОДИ В ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко. Методи лінійної множинної кореляції та регресії в хемічному матеріалознавстві.....124

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ТРИБОПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Ф. Семенюк. Питома площа гавсовської анізотропної та ізотропної шорстких поверхонь.....133

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Біоорганічна хемія».....152

ПЕРСОНАЛІЇ

Анатолій Скороход.....160

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....162

CONTENT

ELECTROCHEMISTRY

- V.L. Chelyadyn, V.O. Kotsyubynsky, I.F. Myronyuk. Current generation processes of lithium sources with cathode on the base of hydrated titania.....4
- I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.O. Kotsyubynsky, R.V. Ilnytsky, V.L. Chelyadyn. The effect of condition obtaining of tin dioxide on energy parameters of Li / SnO₂ electrochemical system.....32
- Kh.S. Besaha, R.V. Ilnytsky, Ya.I. Vakhula, I.V. Lutsyuk. Lithium intercalation in titanium (IV) oxide, doped with sulphur.....39

INORGANIC CHEMISTRY

- O.M. Duda, I.Yu. Kostiv. Precipitation of magnesium hydroxide with magnesium chloride solutions by incarbonic dolomite at low temperature.....44

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

- V.V. Kusnezh. CdS thin films and clusters fabrication, physical properties and structures based thereon.....48
- B.I. Rachiy. Morphology and electrochemical properties of thermal modified nanoporous carbon.....61
- M.Ya. Sehin. Cathode matters of lithium power sources on the basis of laser modified titania.....73
- R.Yu. Petrus'. Fabrication and photoelectric properties of structures on the basis of multicomponent chalcogenides.....85

PHYSICS AND CHEMISTRY OF COLLOIDAL SYSTEMS

- S.A. Halihuzova. Physical and chemical processes of electrochemical intercalation of Li⁺ in Zn-deputized lithium-ferrous spinel.....96

CHEMISTRY OF SOLID STATE

- T.R. Tatarchuk. Mechanism of syntesis of lithiumcontaining ferrites, reactionary ability and properties forecasting.....107
- V.V. Prokopiv (Jr.). Defect formation in tin telluride thin films at growing from vapor phase119

MATHEMATICAL METHODS IN CHEMISTRY

H.O. Sirenko, L.Ya. Midak, O.H. Sirenko. Methods of linear plural correlation and regression in chemical materials science.....124

PHYSICS AND CHEMISTRY OF TRIBOSURFACE PHENOMENA

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.F. Semenyuk. The specific square of gaussian anisotropic and isotropic rough surfaces133

CURRICULUMS OF CHEMISTRY

H.O. Sirenko, L.Ya. Midak. Curriculum of deep study of special course “Bioorganic chemistry”.....152

PERSONS

Anatoliy Skorokhod.....160

RULES FOR AUTHORS.....162