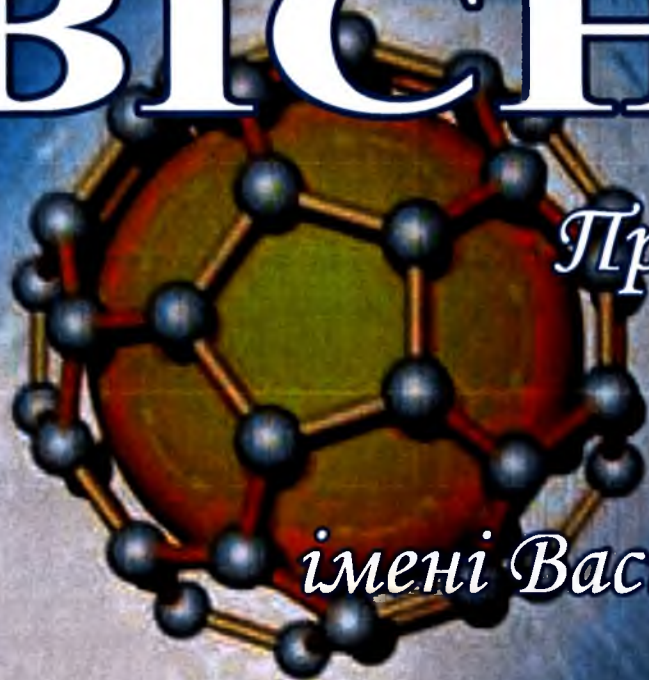


Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

ВІСНИК

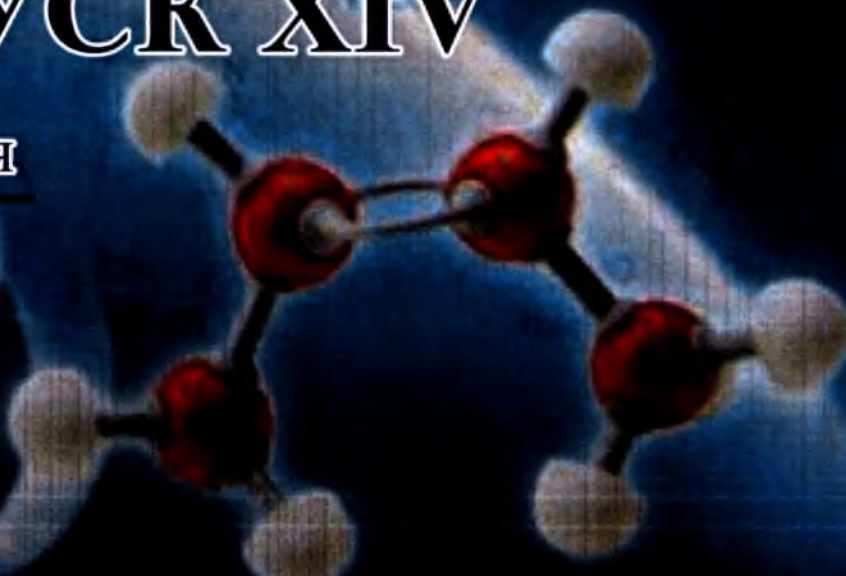


*Прикарпатського
національного
університету
імені Василя Стефаника*

ВИПУСК XIV

Серія Хімія

2012



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XIV



НБ ПНУС



798980

Івано-Франківськ
2012

*Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника.
Протокол № 1 від 31.01.2012.*

Редакційна колегія: д.х.н. І.Ф. МИРОНЮК (головний редактор), д.т.н., проф. Г.О. СІРЕНКО (заступник головного редактора), Л.М. СОЛТИС (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: 2012. – Випуск XIV. – 213 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 науководослідних інститутів Національної Академії Наук України та Академії галузевих Міністерств України.

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2012. – Part XIV. – 213 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».

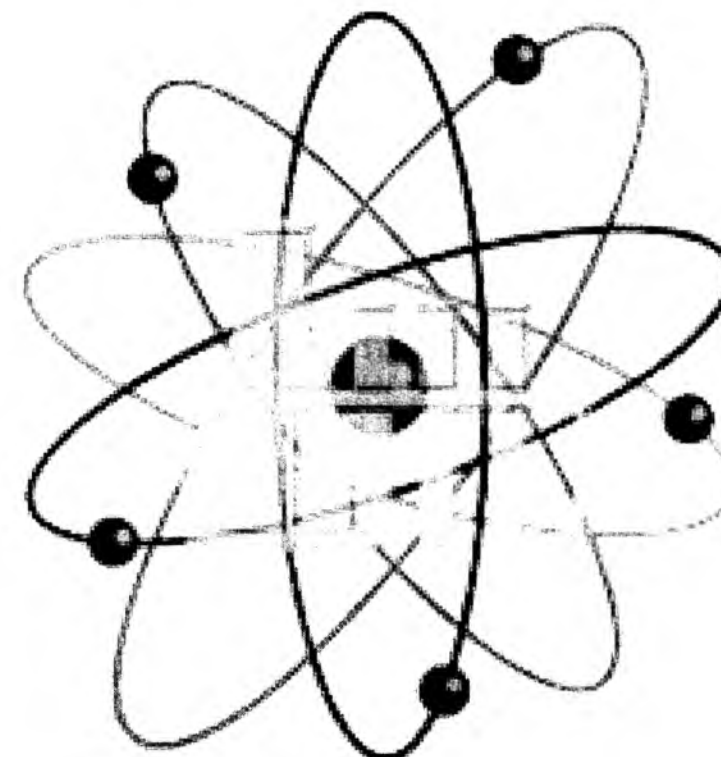
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія» затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як фахове видання.

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2012
© Автори статей, 2012

79 89 80

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

**ВІСНИК
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Серія ХІМІЯ
ВИПУСК XIV**



**ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА
ЕКОЛОГІЧНА ХЕМІЯ
ЕЛЕКТРОХЕМІЯ
ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН
ФІЗИЧНА ХЕМІЯ
ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ
МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ
НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ
ПЕРСОНАЛІ
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ**

В.О. Коцюбинський

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

Уперше здійснено цілісне експериментальне вивчення взаємозв'язку між умовами отримання та структурними і морфологічними характеристиками нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза і гідроксиду магнію. Досліджено вплив цих характеристик на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів. Побудовано модель процесу гідролізу $TiCl_4$; показано, що зміна типу гідролізуючого агента регулятора кислотності, рН та температури реакційного середовища, наявності та природи домішок дозволяє отримувати TiO_2 заданого фазового складу, ступеня гідратованості, морфології поверхні та ступеня агломерованості частинок. Встановлено умови контролю фазового складу та морфології нанокомпозитів TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 при рідкофазному синтезі. Пояснено стабільний характер та простежено кінетику процесу розряду літєвих джерел струму (ЛДС) з катодами, отриманих рідкофазним та пірогенним методами. Розкрито механізм впливу адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксилів на процес розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів. Методом пірогенного синтезу отримано та досліджено оксиди титану та силіцію та композити TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$. Доведено, що агрегатованість пірогенних оксидів є передумовою формування на їх поверхнях сорбційних шарів інтеркалянта. Вперше досліджено інтеркаляцію йонів Li^+ в α -кварц, що отриманий гідротермальним методом та з'ясовано місце локалізації інтеркалянта в його структурі. З'ясовано механізми формування наночастинок $Mg(OH)_2$ під час гідролізу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та вперше апробовано цей матеріал в якості основи катодної композиції ЛДС. Здійснено порівняльну аналізу ефективності застосування ЛДС нанодисперсного SnO_2 , отриманого золь-гель та пірогенним методами. Розроблено спосіб отримання нанодисперсного Fe_2O_3 термічним розкладом цитрату заліза з контролем фазового складу та морфології отриманого матеріалу.

Ключові слова: нанодисперсні оксидні матеріали, анатаз, рутил, SiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , $Mg(OH)_2$, золь-гель метод, пірогенний синтез, катодний матеріал, літєві джерела струму (ЛДС).

V.O. Kotsyubynsky

Electrochemical Properties of Oxide Nanomaterials*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

For the first time complete experimental study of the correlation between obtaining conditions and structural and morphological characteristics of nanodispersed oxides of titanium, silicon, tin, iron and magnesium hydroxide was done and the impact of these characteristics on the kinetics of the discharge process of lithium power sources with the cathode on the basis of synthesized materials was studied in the dissertation work. A phenomenological model of $TiCl_4$ hydrolysis was constructed; it was shown that changing the type of hydrolyzing agent of acidity regulator, pH level and temperature of the reaction medium, the presence and type of impurities facilitate obtaining of TiO_2 with given phase composition, degree of hydration, surface morphology and degree of particles agglomeration. The conditions of controlling the phase composition and morphology of nanocomposites TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 at liquid-phase synthesis was found out. Phasic nature was explained and kinetics of lithium power sources discharging with the cathode on the basis of the obtained by liquid-phase and pyrogenic methods was traced back. The mechanism of influence of adsorbed H_2O and chemisorbed hydroxyl process LPS discharge with the cathode on the basis of hydrated oxides was revealed. Titanium and silicon oxides and composites TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ were obtained by pyrogenic synthesis and investigated. It is proved that a weak agglomeration of pyrogenic oxide is a prerequisite for the formation on their surfaces sorption layers of lithium ions. For the first time intercalation of Li^+ ions in the obtained by hydrothermal method

α -quartz was studied and a place of lithium ions localization in the structure was found. The mechanisms of $Mg(OH)_2$ nanoparticles formation at hydrolysis of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ was found out and this material as the basis of cathode composition of LPS was tested. The comparative analysis of the effectiveness of LPS nanodispersed SnO_2 , obtained by sol-gel and pyrogenic methods was carried out. A way to obtain nanodispersed Fe_2O_3 by thermal decomposition of iron citrate with control of the phase composition and morphology of the obtained material.

Key words: nanodispersed oxides, anatase, rutile, SiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , $Mg(OH)_2$, sol-gel method, pyrogenic synthesis, cathode material, lithium power source (LPS).

Стаття постуила до редакції 30.09.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Пріоритетним завданням прикладної фізики під сучасну пору є розробка нових та вдосконалення існуючих пристроїв індивідуального енергозабезпечення. У дослідженнях значну увагу приділяється розробці гальванічних елементів, серед яких на першому місці знаходяться літєві джерела струму (ЛДС). При цьому вирішується комплекс науково-технічних завдань, метою яких є створення ефективних, екологічно безпечних, дешевих з точки зору технології виробництва та використання пристроїв. Підвищення енергоємності ЛДС вимагає нових технологічних рішень, базованих на комплексних дослідженнях взаємовпливу всіх компонентів електрохімічної системи. Ключові позиції при цьому зберігає пошук можливостей застосування нових функціональних матеріалів, фізико-хімічні властивості яких оптимізовані щодо ефективної роботи в якості компонента електрохімічної системи генерації енергії. Актуальність теми досліджень визначається високим економіко-споживчим потенціалом ЛДС. Розробка електродних матеріалів з цілеспрямовано зміненими, адаптованими до конкретних технологічних вимог фізико-хімічними властивостями і, водночас, доступних та безпечних, ведеться у площині наноінженерії. Цей підхід відкриває широкі можливості для модифікації структурних, морфологічних, механічних, електричних та оптичних характеристик твердих тіл, і тому саме він є основним вектором розвитку функціонального матеріалознавства. Поза сумнівом, застосування в технології електрохімічних джерел струму наноструктурованих матеріалів визначатиме надалі тенденції розвитку досліджень у даній галузі і дозволить створити пристрої нового покоління з порівняно вищими значеннями питомих ємності та потужності.

Серед широкого класу перспективних електродних катодних матеріалів (халькогеніди, шпінелі) особливий інтерес викликають ультрадисперсні оксиди металів, зокрема оксиди титану, силіцію, стануму, заліза та магнію, морфологією і фізико-хімічними властивостями яких можна керувати підбором технологічних режимів синтезу та обробки. Водночас, слід відмітити, що,

незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, в науковій літературі відсутні цілісні дослідження впливу умов отримання та структурних і морфологічних параметрів оксидних електродних матеріалів на кінетичні характеристики струмотвірних процесів, що відбуваються в ЛДС та їх енергоємнісні параметри. Існуючі фрагментарні роботи не дають повної картини цих взаємозв'язків, що, в свою чергу, не дозволяє здійснити цілеспрямований науковий пошук з отриманням практичних результатів. Застосування комплексного підходу, який дозволяє встановити загальні закономірності впливу умов синтезу, особливостей кристалічної мікроструктури, морфології і стану поверхні нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та магнію на ефективність їх застосування в якості основи катодної композиції ЛДС є актуальним завданням, що і складає предмет даних досліджень.

Проведено аналізу літєвих джерел струму, зокрема, за фізичними принципами роботи та типом електродних матеріалів зроблено послідовний виклад фізичних принципів роботи ЛДС, проведено їх систематизацію за типами електродних матеріалів, розглянуто взаємовплив компонентів системи – катод, анод, електроліт. Особливу увагу приділено розгляду електрохімічних властивостей оксидних матеріалів та особливостей їх застосування в технології ЛДС. На основі узагальнення літературних даних проаналізовано причини змін кристалічної та електронної структури цих матеріалів під час вкорінення Li^+ та механізми дифузії літію в інтеркаляційних сполуках. Акцент зроблено на висвітлення проблематики застосування в якості катодного матеріалу нанодисперсних оксидів металів та наноматеріалів з певним типом морфології, структурного впорядкування, розподілом та геометрією пор.

Аналіза літературних джерел інформації дозволила розглянути оксиди титану, силіцію, стануму, заліза, магнію як електродних матеріалів, їх фізичні властивості та зміну цих властивостей під час переходу від об'ємного (частинки мікрометричних розмірів) до нанодисперсного стану, розкрити особливості фізико-хімічних процесів синтезу та вплив його технологічних умов на кристалічну структуру, морфологію частинок матеріалу та стан їх поверхні.

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні процеси синтезу, кристалічна структура, морфологія і стан поверхні нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, магнію, заліза та електрохімічні властивості цих матеріалів під час їх застосування в якості основи катодної композиції літєвих джерел струму.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними і морфологічними властивостями нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза, магнію та кінетичними характеристиками процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі отриманих матеріалів.

Мета і завдання роботи полягали у встановленні основних закономірностей структуроутворення нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію під час рідкофазного та пірогенного синтезів та вивченні електрохімічних процесів, що відбуваються в літєвих джерелах струму, сформованих на основі цих матеріалів.

При цьому вирішувалося таке **наукове завдання:**

- проведення контрольованого гідролізу $TiCl_4$ з варіаціями типу гідролізуючого агента, регулятора кислотності реакційного середовища, його pH та температури з метою експериментального вивчення впливу цих параметрів на фазовий склад, ступінь гідратованості, морфологію поверхні, ступінь агломерованості нанодисперсного TiO_2 ;
- здійснення темплатного синтезу мезопористого TiO_2 та виявлення впливу умов процесу на структурні, морфологічні та електрохімічні властивості матеріалу;
- з'ясування умов контролю фазового складу та морфології нанокомпозитів TiO_2/Fe_2O_3 , TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 , TiO_2/MnO_2 під час рідкофазної синтези;
- встановлення загальних закономірностей отримання діоксиду титану з заданим набором фізико-хімічних властивостей методом золь-гель синтезу;
- отримання пірогенним методом оксидів TiO_2 , SiO_2 і композитів TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ та вивчення їх фізико-хімічних властивостей;
- встановлення позицій локалізації йонів Li^+ , електрохімічно інтеркальованих в α -кварц, який отриманий гідротермальним методом;
- з'ясування механізмів формування наночастинок $Mg(OH)_2$ при гідролізі $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ та апробація гідроксиду магнію різної морфології в якості основи катодної композиції ЛДС;
- порівняння ефективності застосування нанодисперсного SnO_2 , отриманого золь-гель та пірогенним методами в якості катодного матеріалу ЛДС;

- визначення кінетичних характеристик процесу розряду ЛДС з катодами на основі оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію;
- вивчення механізму впливу адсорбованої H_2O та хемосорбованих гідроксидів на процес розряду ЛДС з катодами на основі гідратованих оксидів;
- розробка методу синтезу пористого Fe_2O_3 та контролю фазового складу та морфології отриманого матеріалу.

I. Експериментальна частина

Методи дослідження. При виконанні досліджень використано комплекс методів, який включає X-проміневу структурну аналіз, месбауерівську спектроскопію, оптичну спектроскопію в інфрачервоній ділянці спектру, імпедансну спектроскопію, X-проміневу мікрозондову аналіз, малокутову X-проміневу дифрактометрію, растрову та трансмісійну електронні мікроскопії, метод електрорушійної сили, метод адсорбційної порометрії, комп'ютерне моделювання процесу інтеркаляції, раманівську спектроскопію, метод електронного парамагнітного резонансу.

II. Результати та обговорення

2.1. Катодні матеріали літєвих джерел струму на основі анатазної поліморфної модифікації діоксиду титану.

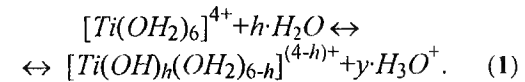
1. Здійснено порівняння ефективності застосування в якості основи катодного матеріалу ЛДС анатазу, отриманого рідкофазним золь-гель методом при різних технологічних умовах – температура, pH , тип регулятора кислотності реакційного середовища. Додатково ставилась мета синтезувати TiO_2 з упорядкованою мезопористою структурою та дослідити вплив його морфологічних особливостей на процеси електрохімічної інтеркаляції Li^+ .

Для отримання монофазного анатазу застосувався метод гідролізу $TiCl_4$ в декількох модифікаціях, особливості реалізації яких визначали морфологічні характеристики кінцевого продукту. Синтезовано сім систем дослідних зразків. Конденсаційний процес стимулювався збільшенням pH реакційного середовища шляхом введення $NaHCO_3$, $NaOH$, K_3PO_4 , Na_2SO_4 . Гель витримувалася впродовж 3 год. при 313-353 К.

Виявлено, що тип гідролізуючого агента та регулятору водневого показника та температури реакційного середовища, характер первинної термообробки ксерогелю визначають ступінь гідроксильованості матеріалу, його питому поверхню та морфологію частинок.

На початковому етапі процесу утворюється $Ti(OH)_3Cl$, гідроліз якого веде до утворення мономерів $[Ti(OH)_m]^{(8-6m)^-}$, де йон Ti^{4+} перебуває в

октакоординації. Спонтанна депротонізація при $m = 2$ відбувається за механізмом:



Ступінь гідролізації h мономерів визначається як:

$$h = \frac{(1,0584 + 0,3181 pH)}{(0,6794 + 0,01776 pH)} \quad (2)$$

У такому комплексі групи OH^- локалізуються в екваторіальній площині октаедра, а OH_2 займають «вершинні» позиції. Якщо pH середовища лежить у межах від -1 до 0, продуктами гідролізу є мономери $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$, його збільшення до 1 викликає переважне формування $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$. При $pH = 3$ (зразок А1) ступінь гідролізу рівна 2,75 і в реакційному середовищі співіснують комплекси $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ та $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$. При $pH = 4$ (зразки А7, А8) гідроліз призводить до утворення $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$. У діапазоні $pH = 6-8$ (зразки А2-А6) формуються мономери $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$. Хід гідролізу та склад його проміжних продуктів вивчався методом *in situ* ІЧ-спектроскопії (рис. 1).

2. Структури анатазу і рутилу складаються з тривимірних ланцюгів октаедрів $[TiO_6]$. Для рутилу кожен октаедр з'єднаний ребрами з десятьма сусідніми і вершинами – з восьмима; октаедри зі спільними ребрами, вирівняні вздовж вісі $[001]$. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри зі спільними ребрами вирівняні вздовж осей $[100]$ і $[010]$ і утворюють ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до вісі $[001]$.

Ймовірність нуклеації певного поліморфа TiO_2 визначається просторовою організацією мономерів $[Ti(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$. Якщо в результаті оляційної взаємодії між мономерами формуватимуться димери, для яких координаційні октаедри мають спільні неекваторіальні ребра, то при їх поліконденсації утворюватимуться зигзагові ланцюги і формуватимуться зародки анатазу. Механізм формування наночастинок TiO_2 передбачає наявність у матеріалі структурно зв'язаної води та хемосорбованих на поверхні груп OH^- , тому загальна формула отриманих продуктів – $TiO_2 \cdot nH_2O$.

3. Зразки систем А1, А2 та А3 отримувалися із застосуванням в якості регулятора кислотності $NaHCO_3$ і відрізнялися величиною pH середовища під час гідролізу та температурою, при якій відбувалася коагуляція. Вихідні зразки цих систем (висушені за температур 303-353 К ксерогелі) характеризуються близькою до наноаморфної структурою (рис. 2, 3, 4); збільшення температури відпалу веде до кристалізації фази анатазу. Питомою поверхню зразків системи А1, висушених за температури 353 К, становить 184 м²/г. Число n молекул води на формульну одиницю TiO_2 для

матеріалів А1, просушених при 303, 353 та 423 К становить, відповідно, 2,42, 1,25 та 0,53. Для матеріалів А2 та А3, термооброблених при 423 К, n рівне, відповідно, 0,50 та 0,40.

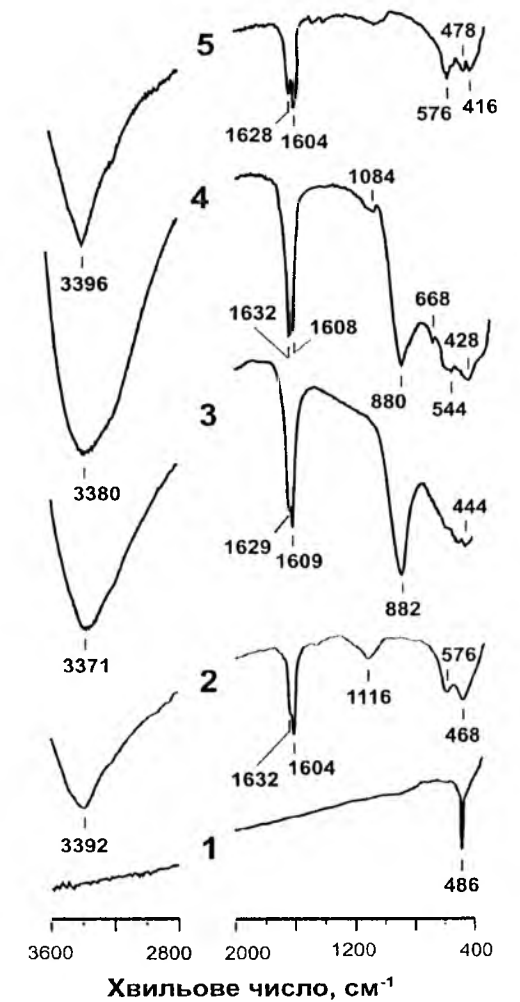


Рис. 1. ІЧ-спектри $TiCl_4$ (1), хлоридної кислоти (2), розчинів титановмісних гідроксидів $[Ti(OH)(OH_2)_5]^{3+}$ (3), $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ (4) та $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$ (5).

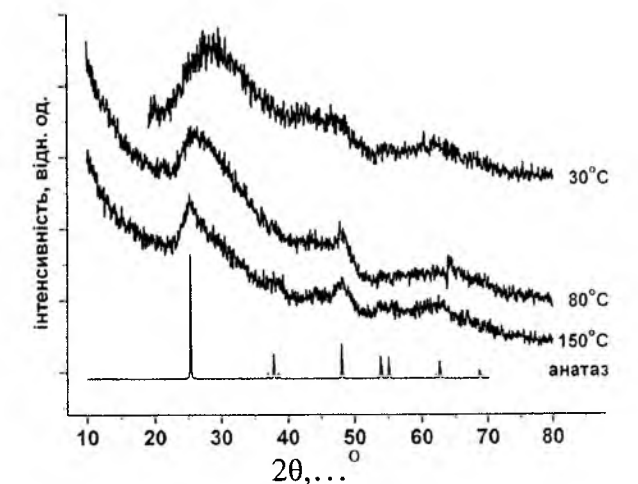


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи А1 після сушіння гелю за температур 303, 353 та 423 К.

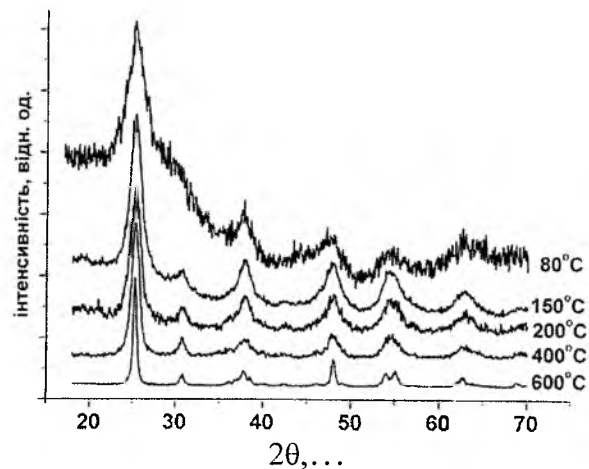


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи A2, отриманих відпалом гелю за температур 353, 423, 473, 673, 873 K.

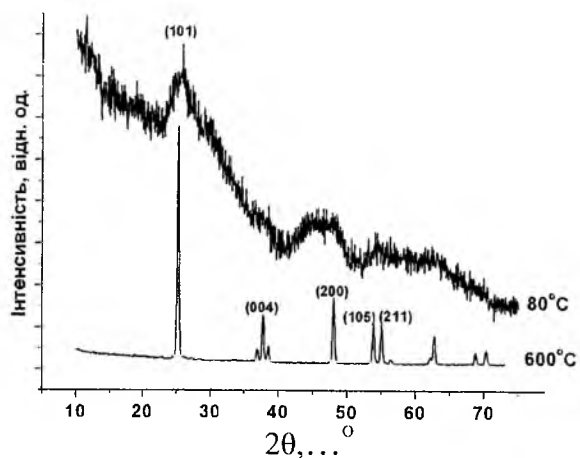


Рис. 4. Дифрактограма зразків системи A3, отриманих термообробкою гелю за температур 353 та 873 K.

Для всіх зразків зафіксовано позитивне зміщення максимуму швидкості втрати маси при збільшенні температури попередньої термообробки. Така ж поведінка спостерігається для ендопіків на початковій стадії дегідратації, які є наслідком вивільненням адсорбованої води (298-393 K) та гідроксилів (393-523 K). В інтервалі 553-698 K фіксуються екзофекти, що обумовлені утворенням оксидів $>Ti-O-Ti<$ та формуванням далекого порядку анатазу.

Дегідратація та кристалізація матеріалів цих систем відображається на ІЧ-спектрах зсувом, зменшенням інтенсивності та зникненням смуги з максимумом за 1640 cm^{-1} , що може свідчити про повне усунення недисоційованої H_2O після термообробки за 873 K (рис. 5). Водночас зменшується інтенсивність широких смуг в околі $3320\text{-}3220\text{ cm}^{-1}$, характерних для ІЧ-спектрів оксидів з розвиненою поверхнею, які підтверджують наявність хемосорбованих на поверхні гідроксилів. Зафіксовано піки, що відповідають коливним модам зв'язку C-O карбоксильних груп, бідентатно та монодентатно хемосорбованих на поверхні частинок матеріалу.

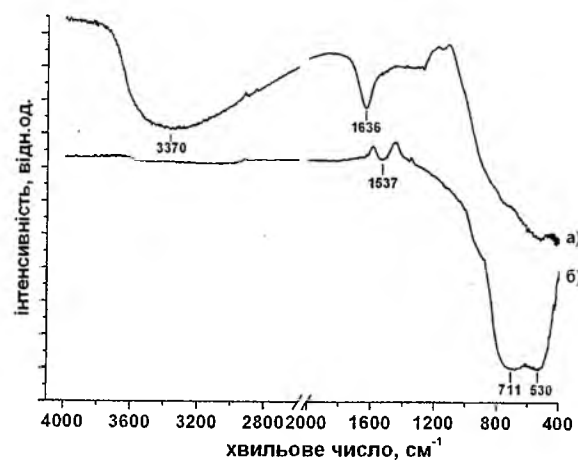
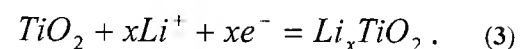


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків системи A3: вихідний після сушіння за 353 K (а) та після термообробки за 873 K (б).

Результати електронно-мікроскопічних досліджень узгоджуються з X-проміневими дифрактометричними даними. Матеріали A1 та A2 складаються з еліпсоїдальних полікристалічних частинок розміром $\sim 15\text{-}20\text{ nm}$, які в свою чергу містять ділянки когерентного розсіювання (ОКР) з лінійними розмірами 3-5 nm, що розділені аморфізованими зонами (рис. 6, а). Після просушування за 423 K формуються агрегати розміром 50-500 nm. Відпал викликає коалесценцію та ріст частинок, лінійні розміри яких досягають 30-40 nm при розмірах ОКР 10-15 nm (рис. 6, б).

4. Збільшення температури середовища під час коагуляційних процесів для випадку вихідного матеріалу системи A3 викликає ущільнення зернистої структури, сформованої аморфними зародками анатазу розміром 20-50 nm. Відпал за 873 K спричиняє кристалізацію сферичних частинок та збільшення їх розмірів до 40-300 nm з максимумом розподілу для діаметру 130 nm.

Отримані системи апробувалися в якості основи катодного матеріалу ЛДС. Катод виготовлявся методом запресовки композиції [синтезований матеріал (90 мас.%) + ацетиленова згура (8 мас.%) + порошок політетрафторетилену (2 мас.%) у струмозмідач (нікелеву сітку). В якості електроліту застосовувався 1M розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу струмоутворюючих реакцій розряд чарунки здійснювали у гальваностатичному режимі при густинах струму розряду 20-100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Процес електрохімічного вкорінення йонів літію у кристалічну ґратку основи катодного матеріалу описується рівнянням:



На розрядних кривих ЛДС з катодами на основі матеріалів A1 та A2 простежуються три стадії процесу розряду: початкова $0 < x < 0,6$; проміжна $0,65 < x < 2,0$ для A1 та $0,65 < x < 1,4$ для A2 і фінальна (рис. 7). Кінетика вкорінення Li^+ в катод на основі отриманого анатазу вивчалася методом

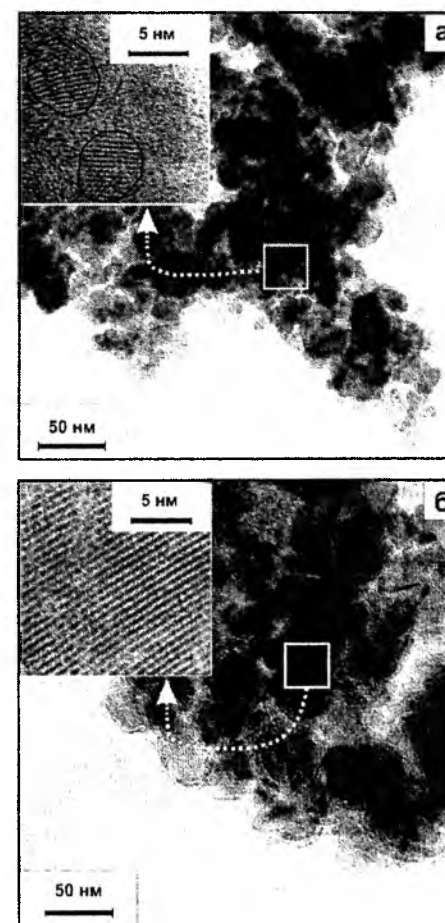


Рис. 6. Світлина частинок матеріалів A2: вихідний (а); після термообробки за температури 873 K (б).

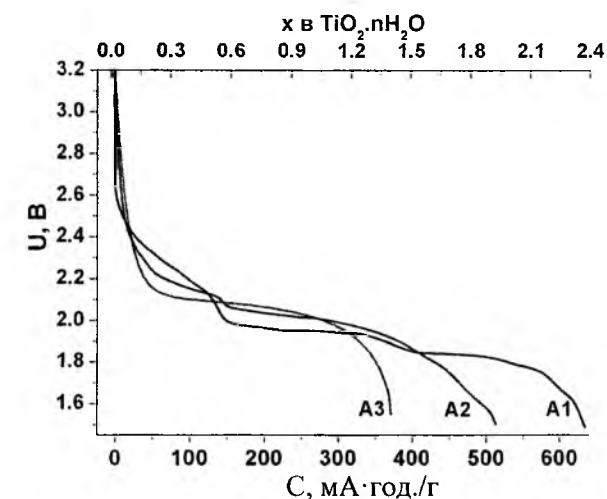


Рис. 7. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи A1; $TiO_2(0,5 \cdot H_2O)$ системи A2 та дегідратованого TiO_2 системи A3.

імпедансної спектроскопії в діапазоні $10^{-2}\text{-}10^5$ Гц. Зафіксована етапність простежується на діаграмах Найквіста, отриманих у координатах $Z'(-Z'')$, де $Z' = \text{Re}Z$, $Z'' = \text{Im}Z$ (рис. 8).

Оптимальні результати фітінгу кривих Z' (Z'') отримані під час застосування ЕЕС, базованої на моделі Войта, яка описує йонну провідність твердотільних систем за умови неомогенності їх електричних властивостей (рис. 8). Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання у випадку проявів фрактальних властивостей системи. На першому етапі

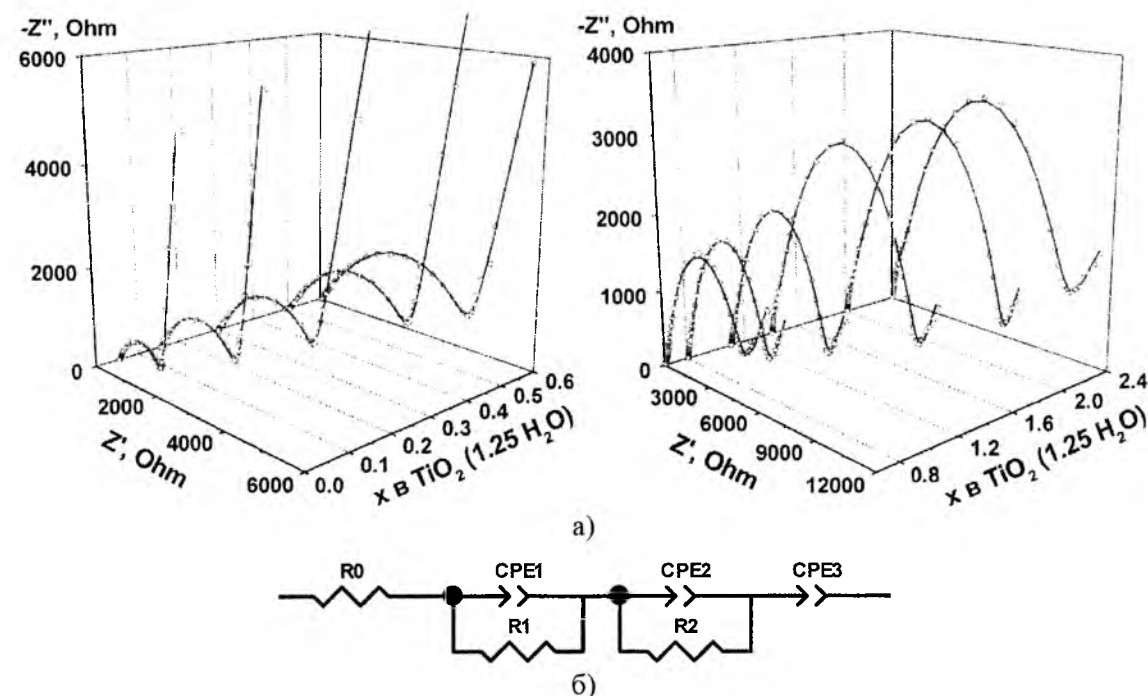


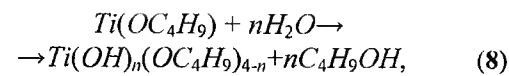
Рис. 8. Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі $TiO_2(1,25 \cdot H_2O)$ системи A1 (точки – експеримент, лінії – результат моделювання) (а) та використана для їх апроксимації ЕЕС (б).

шується з ростом розрядного струму (рис. 12). Значення питомої енергії ЛДС спадають з ростом струму розряду за експоненційним законом, виходячи на насичення при струмі 220 мкА та питомій енергії 0,83 Дж/г. Після розряду у всіх випадках зафіксовано формування на поверхні катодного матеріалу фаз LiF та $LiBF_4 \cdot H_2O$. На кривих Найквіста, отриманих для ЛДС, що розряджався струмом 100 мкА, ріст півкола у високочастотній частині спектру продовжується до $x = 0,8$ з одночасним зменшенням кутового коефіцієнта нахилу низькочастотної вітки. Після перехідної зони ($0,8 \leq x \leq 0,9$) характер спектра різко змінюється, опір системи зростає, дифузійні процеси припиняються, що відображається на розрядній кривій різким спадом напруги відкритого кола.

Для синтезу мезопористого TiO_2 використовували метод гідролізу тетраізопропоксиду $Ti(OPr^i)_4$ ($Pr^i - C_3H_7$) або тетрабутоксиду $Ti(OBu)_4$ ($Bu - C_4H_9$) титану в середовищі спиртів або неорганічних кислот, які гальмували ріст та агрегацію наночастинок. Темплатом-пороутворювачем служив поліетиленгліколь (ПЕГ) $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ чи хлорид цетилтриметиламонію (СТМА-Cl) (табл. 1).

Гідроліз $Ti(OPr^i)_4$ відбувався в середовищі ізопропілового спирту в присутності ПЕГ при значенні $pH=2,0$. Згідно з даними малокутового розсіювання (МКР) X-променів, гелеутворення у кислому середовищі відбувається через перекриття окремих полімерних ланцюгів, у той час як у лужних розчинах – шляхом агрегації дискретних кластерів. Для всіх матеріалів характерною рисою є слабка гідратованість та присутність мотивів анатазу.

9. Під час отримання зразків М3-М9 гідроліз $Ti(OBu)_4$ відбувався у кислому середовищі (5 М розчин H_2SO_4 , $pH = 1,0-1,8$) у присутності СТМА-Cl:



з наступним утворенням гідрокомплексів $[Ti(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{(4-n)+}$. Для зразків М4-М9 h лежить у діапазоні 1,97-2,30, що передбачає домінування мономерів $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$.

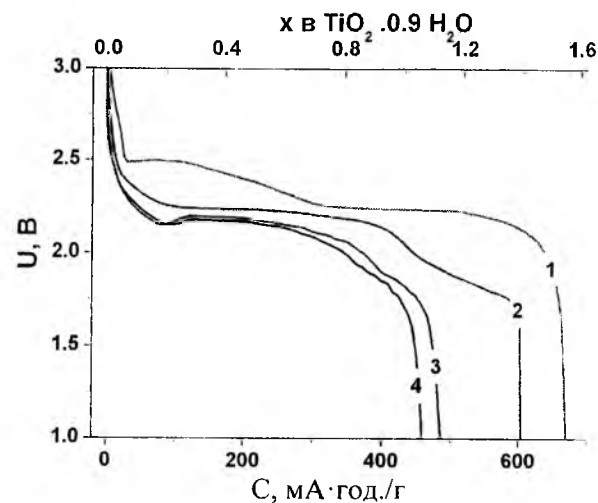


Рис. 12. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалу системи А7 для величини струму розряду 20 мкА (1), 40 мкА (2), 80 мкА (3) та 100 мкА (4).

Умови синтезу мезопористого TiO_2 та його характеристики

Таблиця 1

Зразок	Прекурсор	Темплат	pH	Метод видалення темплату	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$, m^2/g	Об'єм мезопор V_s , cm^3/g
М1	$Ti(OPr^i)_4$	ПЕГ-300 + α -терпініол	2,0	673 К	86	-
М2	$Ti(OPr^i)_4$	ПЕГ-200	2,0		143	-
М3	$Ti(OBu)_4$	ПЕГ-300	2,0		178	-
М4	$Ti(OBu)_4$	СТМА-Cl	1,1	773 К	88	0,56
М5	$Ti(OBu)_4$		1,0	екстракція етанолом	112	0,58
М6	$Ti(OBu)_4$		1,2		115	1,09
М7	$Ti(OBu)_4$		1,4		348	1,46
М8	$Ti(OBu)_4$		1,6		299	1,27
М9	$Ti(OBu)_4$		1,8		257	1,68

Під час оляційних реакцій утворюються олігомери $[Ti_n(OH)_{2m-1}(H_2O)_{2m-1}]^{(2m-1)+}$, взаємодія яких з групами SO_4^{2-} веде до нейтралізації комплексів та росту агрегативної стійкості золю. Вміст ПАР перевищував критичну концентрацію міцелоутворення; діаметр міцел, утворених катйонами СТМА лежав у межах 4-6 нм. У реакційному середовищі відбувалися самочинні процеси з формуванням щільного пакування міцел. Процеси оляційної взаємодії між окремими олігомерними ланцюгами відбувалися в проміжках між міцелами.

10. На фінальній стадії здійснювалося видалення темплату відпалом (М4) чи обробкою етанолом (М5-М9). Отриманий TiO_2 з гексагонально впорядкованою системою мезопор, про що свідчать результати МКР. Для зразка М4 найінтенсивніший пік в малокутовій ділянці відповідає міжплощинній відстані (найімовірнішому діаметру мезопор) 4,3 нм (рис. 13, а). Розподіл пор за розмірами набуває максимуму для діаметру пор 2,2 нм. Після екстракції темплату відпалом при 773 К мезопориста структури руйнується (рис. 13, б), $S_{\text{пит}}$ зменшується з 115 до 88 m^2/g . Отриманий матеріал є анатазом з розміром частинок 3-5 нм.

Екстракція темплату з ксерогелів, отриманих при різних pH реакційного середовища етанолом дозволила отримати мезопористий TiO_2 (М5-М9) з структурними мотивами анатазу. Для зразка М5 у малокутовій ділянці фіксується тільки один пік ($2\theta=2,9^\circ$), який відповідає міжплощинній відстані 3,0 нм. Результат узгоджується з даними адсорбції аргону, відповідно до яких зразок М5 характеризується вузьким розподілом пор за розмірами з максимумом при 3,1 нм. Для матеріалу М7 з максимальною величиною $S_{\text{пит}}$ домінують пори діаметром 2,5 та 1,7 нм. Характеристики зразків М8 та М9 близькі до параметрів системи М7. Розрядні криві ЛДС на основі мезопористого TiO_2 для струму 10 мкА представлено на рис. 14.

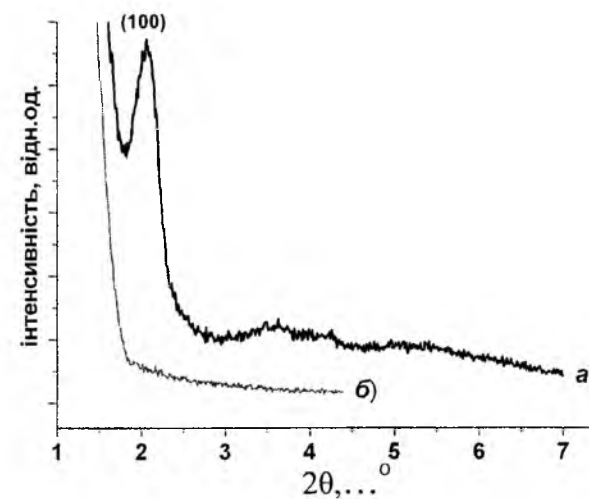


Рис. 13. Результати малокутової X-променевої дифракції для вихідного (а) та термообробленого за 773 К (б) TiO_2 системи М4.

Відсутність зв'язку між питомою потужністю $P_{\text{пит}}$ та величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ матеріалів М1-М9 є наслідком залежності їх питомої ємності від морфологічних характеристик, які визначали можливість залучення до накопичення заряду як об'єму катодного матеріалу, так і меж розділу його структурних елементів. Виявлено лінійну залежність між $P_{\text{пит}}$ та питомим об'ємом макропор, що є наслідком збільшення площі контакту катодний матеріал / електроліт.

Діаграми Найквіста для ЛДС на основі М7, отримані при різних значеннях ступеня вкорінення, мають типовий вигляд. На початковому етапі радіус півкола у високочастотній ділянці різко зростає, після чого поступово зменшується з одночасним згладжуванням перегину між низько- та високочастотною ділянками, що свідчить про ріст однорідності електричних властивостей катодного матеріалу. В системі спостерігається перебіг однорідного кінетичного процесу. Коефіцієнт дифузії йонів Li^+ зменшується в діапазоні $10^{-8}-10^{-10} cm^2/s$ при рості x до 1,0-1,5, після чого стабілізується в околі $10^{-11} cm^2/s$.

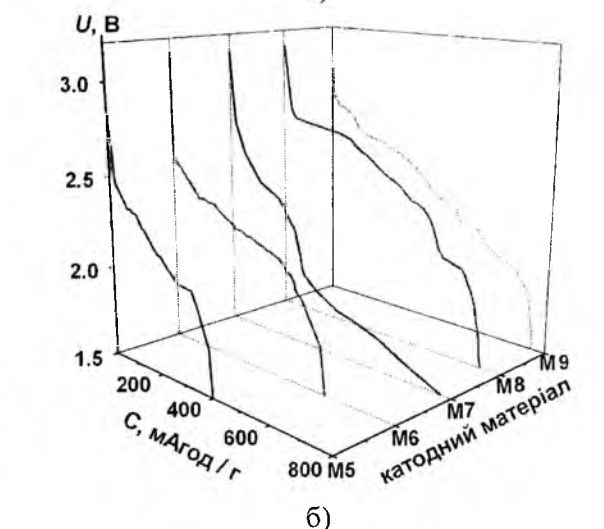
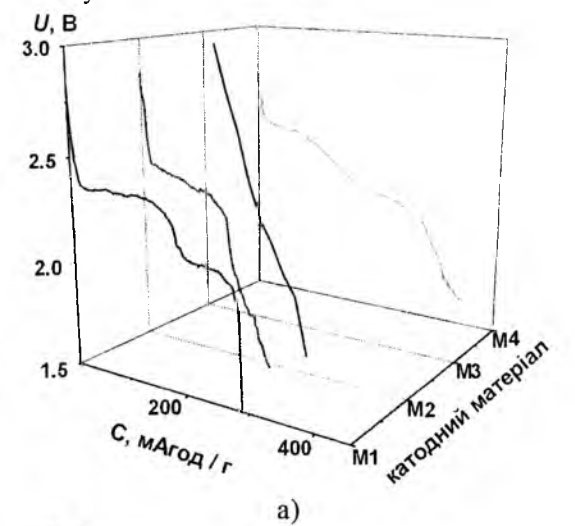


Рис. 14. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі мезопористого TiO_2 для матеріалів М1-М4 (а) та М5-М9 (б).

Для успішного застосування в якості катодного матеріалу оксид титану TiO_2 повинен мати морфологію тривимірної сітки зі збереженням умови спільності зони провідності для її ланок, наявності системи транспортних пор (радіус $>3-5$ нм) для забезпечення доступу молекул електроліту до поверхні та пор меншого діаметру (радіус <3 нм) для забезпечення значень $S_{\text{пит}}=200-300$ м²/г.

2.2. Структурні та електрохімічні властивості нанодисперсного рутилу, отриманого золь-гель методом. На першому етапі синтезу здійснювався гідроліз $TiCl_4$ розчином HCl , у результаті якого отримувалася 1,5 М $TiOCl_2$. На другому етапі здійснювалася взаємодія $TiOCl_2$ з етанолом (системи P1, P2), кристалічним $NaHCO_3$ (система P3) чи бензиловим спиртом (система P4).

1. Для зразків системи P1, характеристики яких наведено в табл. 2, типовою є еліпсоїдальна форма ОКР з орієнтацією вісі вздовж напрямку $[001]$. Зразок №2 характеризується мінімальним розміром ОКР (9x3 нм); для інших зразків системи розмір становить приблизно 12x5 нм.

Ступінь агломерації залежить від концентрації етанолу під час синтезу (рис. 15). Максимальним є середній розмір агломератів для зразка №2 (500-600 нм), в той час, як для зразків №1 та №3 він складає 150-200 нм. Для цих систем розміри окремих частинок у вигляді стрижнів та ОКР близькі. Частинок рутилу №4 слабо агрегатовані, мають лінійні розміри 20-70 нм при діаметрі 10 нм і є полікристалічними утвореннями. Значення $S_{\text{пит}}$ відображають зміни у морфології та ступені агломерованості первинних частинок отриманих матеріалів. Лінійна кореляція, що спостерігається, між величиною $S_{\text{пит}}$ та втратою маси для зразків системи P1 пояснюється тим, що основний вклад у зміну маси зразків під час нагрівання вносить десорбція поверхневих гідроксилів. Аналіза раман-спектрів виявила, що максимальною нестехіометрією характеризується зразок №2.

Таблиця 2

Характеристики рутилу системи P1

№	Вміст етанолу, об. %	Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м ² /г	Втрата маси, %	Склад $TiO_2 \cdot nH_2O$, n
1	0	12x4	165	15,8	0,8
2	10	9x3	77	6,7	0,3
3	20	12x6	90	7,7	0,4
4	30	12x4	106	11,4	0,6

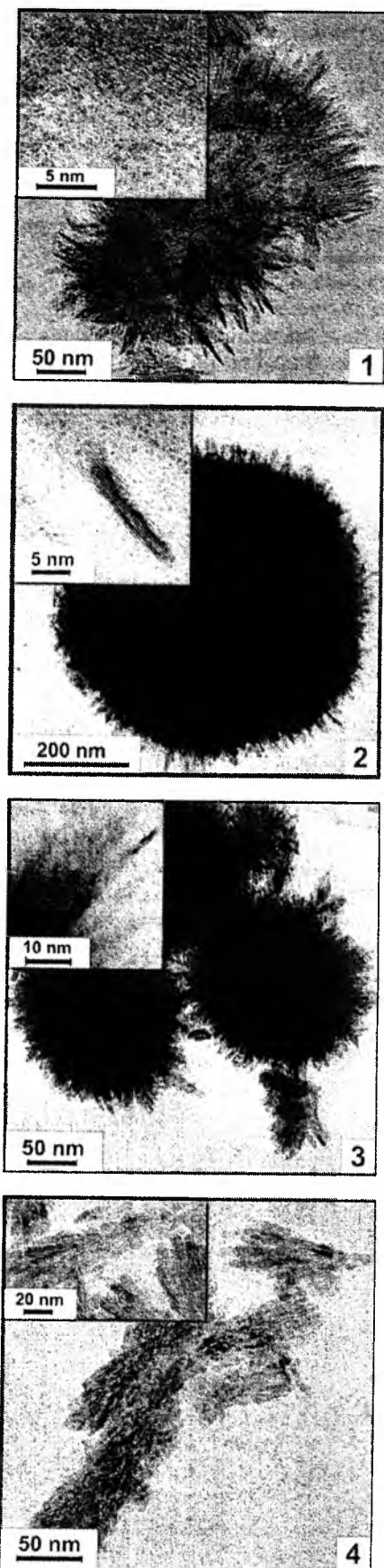


Рис. 15. Світлинні частинки рутилу P1, отриманих за різних концентрацій етанолу (1 – 0 об.%, 2 – 10 об.%, 3 – 20 об.%, 4 – 30 об.%).

2. Отримані матеріали були застосовані під час підготовки катодних композицій. Струм розряду становив 100 мкА. Хід розрядних кривих (рис. 16) відображає домінування на різних етапах розряду відмінних процесів: інтеркаляції Li^+ в рутил; формування в приповерхневій ділянці частинок ПЕШ; зміни фазового складу катоду та морфології його поверхні. На початковому етапі для всіх систем спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола, що пов'язане із сорбцією йонів Li^+ на поверхні та з їх подальшим вкоріненням. Ймовірно є локалізація йонів літію на кисневих октаедричних вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку $[001]$, причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими Li^+ в площині (110) призводить до блокування каналу. Використання нанодисперсного рутилу з $S_{\text{пит}}$ до 200 м²/г дозволяє збільшити питому ємність матеріалу за рахунок росту кількості відкритих для вкорінення каналів і нівелювання впливу їх блокування та можливості локалізації йонів Li^+ у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

3. На кривих Найквіста для ЛДС з катодом на основі матеріалу №2 простежуються два етапи: при $0 < x \leq 0,45$ та $0,45 < x \leq 0,75$ (рис. 17). Перший етап характеризується ростом півкола у високо-частотній ділянці, що свідчить про інтенсифікацію фарадєївських процесів на межі електрод/електроліт з одночасним формуванням ПЕШ на поверхні. Для цього діапазону низькочастотна (0,01-5 Гц) частина залежностей ReZ ($\omega^{-1/2}$) містить дві лінійні ділянки, що свідчить про існування двох кінетичних процесів.

Спостерігається різкий спад D_1 і D_2 на першому етапі з поступовим зменшенням різниці між їх абсолютними значеннями (рис. 18). Локальний мінімум значень D_1 і D_2 при $x=0,3$ обумовлений домінуванням дифузійного струму йонів Li^+ у катодний матеріал із сорбційного шару, який формується на поверхні. Вплив мають зміни морфології поверхні, а також структурні і фазові трансформації катодного матеріалу. На другому етапі відбуваються процеси дифузійного переносу заряду у пасивуючому шарі та інтеркаляції Li^+ у катодний матеріал.

Матеріали P2 отримувалися за умов, близьких до застосованих під час синтезу системи P1 при вмісті етанолу 10 об. %. Коагуляційні процеси відбувалися за 273-275 К впродовж 10 діб. Під час старіння гелю сформувалися пористі агрегати розмірами 0,4-0,5 мкм.

Ініціювання конденсаційних процесів введенням $NaHCO_3$ при $pH=1,0$ дозволило отримати нанодисперсний рутил P3 складу $TiO_2 \cdot 0,6 H_2O$ з розміром ОКР 10x5 нм та $S_{\text{пит}}=55$ м²/г (рис. 19 а).

Здійснено синтез рутилу методом алкоголізу $TiCl_4$ бензиловим спиртом (система P4). Отримано безводний продукт, сукупність сферичних агломератів, діаметром 0,5-0,8 мкм (рис. 19 б), які

характеризуються пористою структурою з діаметром мезопор близько 4,6 нм. $S_{\text{пит}}$ матеріалу дорівнювала 48 м²/г. Характерною особливістю розрядної кривої ЛДС з катодом на основі матеріалу системи P4 є повільний спад потенціалу на початковому етапі розряду, що передбачає збереження контакту частинки рутилу/електроліт до значень ступеня вкорінення $x \approx 0,6$.

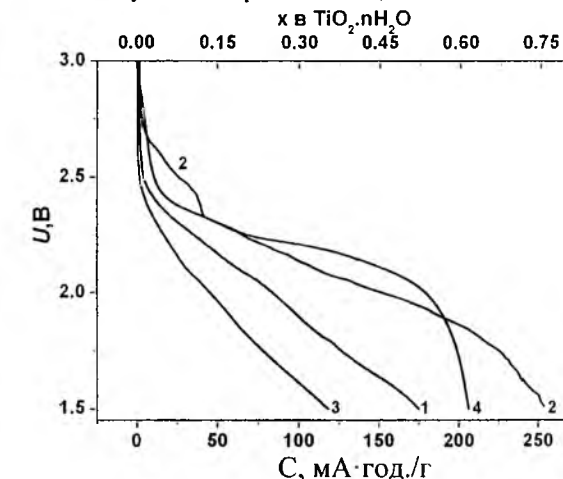


Рис. 16. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі рутилу системи P1.

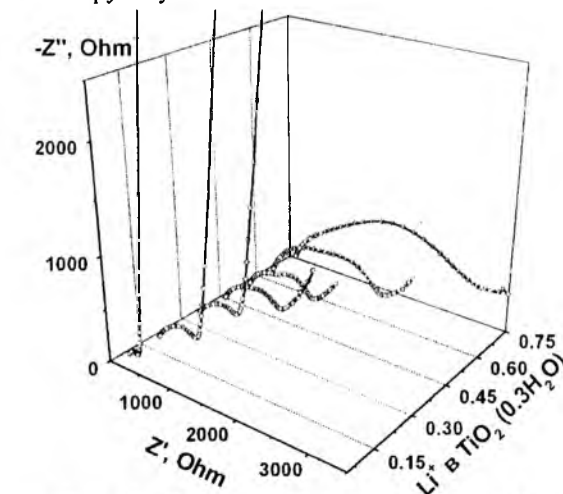


Рис. 17. Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі рутилу системи P1.

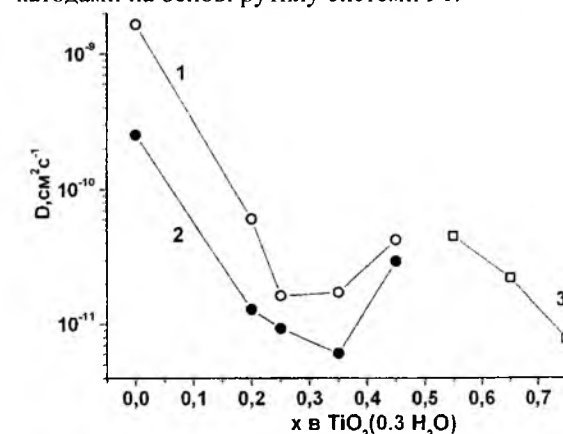


Рис. 18. Залежність коефіцієнтів дифузії йонів Li^+ у катодному матеріалі на основі рутилу №2 від параметра x .

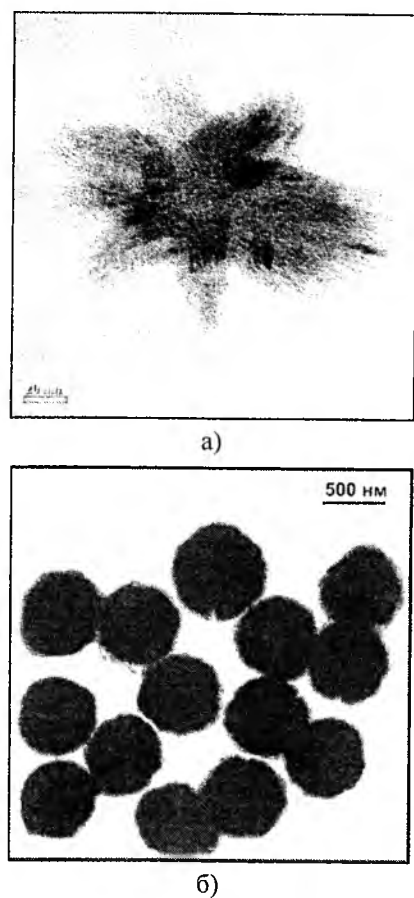


Рис. 19. Світлинні частинки рутилу систем P3 (а) та P4 (б).

2.3. Синтеза та властивості нанокомпозитних (кластери однієї фази в матриці іншої) або комбінованих (ізоморфне входження йонів домішки в кристалічну ґратку матриці) матеріалів.

1. Розробка методів отримання таких матеріалів відкриває нові шляхи до модифікації кристалічної та електронної структури, його морфології та фазового складу для досягнення наперед заданих, оптимізованих властивостей під конкретну галузь техніки. Умови отримання недопованих зразків були аналогічними до умов синтезу системи A1 за умови застосування в якості регулятора кислотності Na_2SO_4 . Під час синтезу систем TiO_2/nV_2O_5 , TiO_2/nCr_2O_3 , $TiO_2/nMnO_2$ додатковими прекурсорами були $V_2(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ та $Mn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ відповідно.

2. Фазовий склад та морфологія матеріалів визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів, pH та температурою реакційного середовища, присутністю додаткового прекурсора Na_2SO_4 . Для недопованого матеріалу при відсутності Na_2SO_4 отримано суміш анатазу (65 мас.%) та рутилу (35 мас.%), тоді як при його наявності єдиною нанокристалічною фазою є анатаз (рис. 20, а, б). Водночас $S_{пит}$ зростає з 152 до 328 m^2/g . Такий результат пояснюється формуванням місткових бідентатних комплексів між гру-

пами SO_4^{2-} та йонами Оксигену екваторіальної площини октаєдрів TiO_6 , з яких сформовані під час оксоляційно-оляційних реакцій олігомерні ланцюги, що сприяє нуклеації анатазу. Ці модельні уявлення підтверджуються даними ІЧ-спектроскопії.

3. Для систем TiO_2/V_2O_5 , TiO_2/Cr_2O_3 та TiO_2/MnO_2 , отриманих без Na_2SO_4 , з вмістом домішки 3 мас.%, присутність анатазу (16 мас.%) зафіксовано тільки для TiO_2/V_2O_5 , в той же час, як інші матеріали були монофазним рутилом. Значення $S_{пит}$ становили відповідно 236, 213 та 187 m^2/g , що узгоджується з даними середніх розмірів ОКР. При наявності Na_2SO_4 та аналогічних інших умовах єдиною кристалічною фазою є анатаз (рис. 21 а). В обох випадках Cr -, V - чи Mn -вмісні оксидні фази не формуються. Ступінь допування визначає питома ємність та питома потужність ЛДС (рис. 21 б).

Під час синтезу матеріалів TiO_2/Fe_2O_3 застосовувалися ті ж умови, що і для інших композитів, додатковим прекурсором був $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Для серії K1 гідроліз відбувався без присутності Na_2SO_4 . Виявлено, що масова концентрація $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакційному середовищі визначає співвідношення рутилу та анатазу в матеріалі TiO_2/Fe_2O_3 . При цьому Fe -вмісних нанокристалічних фаз не виявлено для всіх зразків цієї серії (рис. 22), недопований зразок є монофазним рутилом. При збільшенні ступеня допування збільшується вміст анатазу та ступінь дисперсності матеріалу, що знаходить пояснення в рамках наступної моделі. За даними месбауєрівської спектроскопії йони Fe^{3+} в TiO_2/Fe_2O_3 заміщують йони титану у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу, перебуваючи у високоспіновому стані в октаєдричній координації. Заміщення призводить до появи аніонних вакансій в приповерхневому шарі частинки, що фіксується як збільшення $S_{пит}$ та зменшення розмірів ОКР. Питома поверхня $S_{пит}$ лінійно зростає від 50 до 350 m^2/g при збільшенні n від 0 до 5 мас. %, не змінюючись після цього в межах похибки.

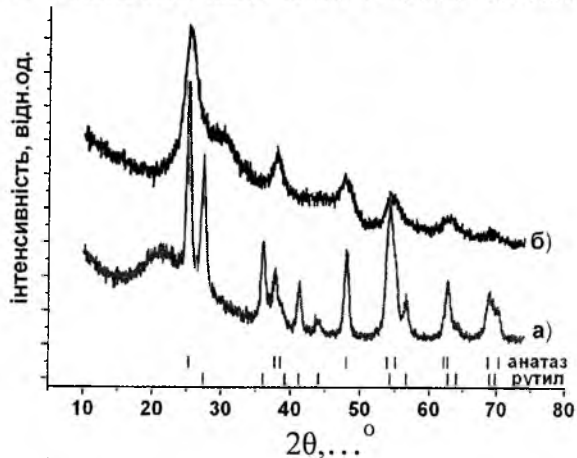


Рис. 20. X-проміневі дифрактограми недопованих зразків, отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину Na_2SO_4 в якості додаткового прекурсора.

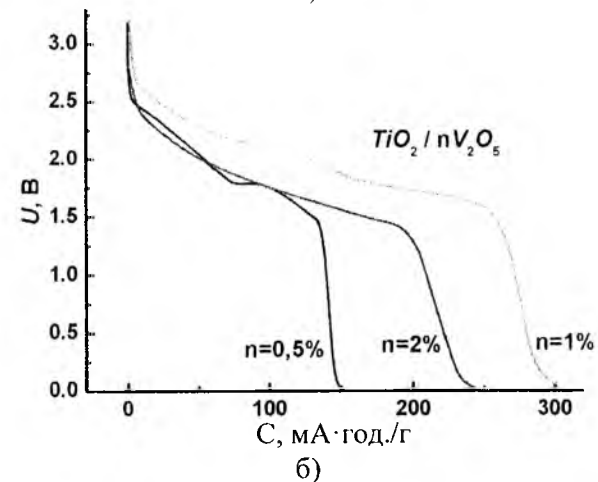
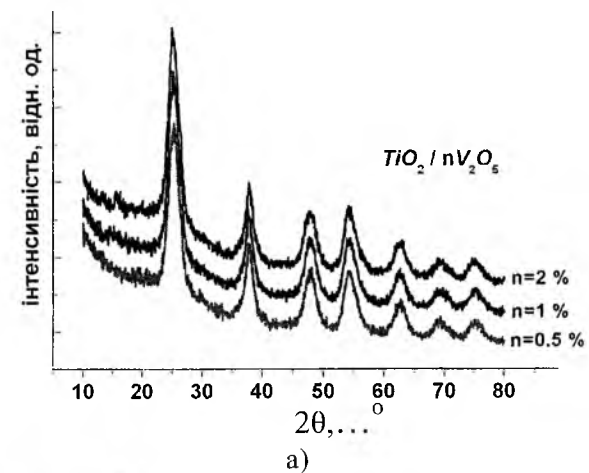


Рис. 21. X-проміневі дифрактограми (а) матеріалів TiO_2/nV_2O_5 , отриманих при наявності Na_2SO_4 в реакційній суміші та розрядні криві (б) ЛДС з катодами на їх основі.

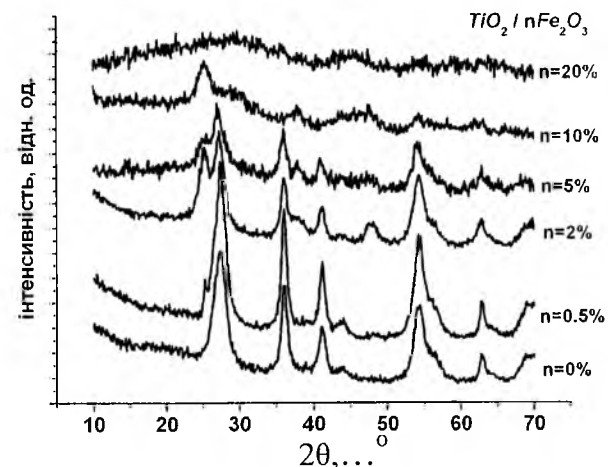


Рис. 22. X-проміневі дифрактограми матеріалів TiO_2/nFe_2O_3 , отриманих без Na_2SO_4 (серія K1).

Значення поверхневої енергії для рутилу та анатазу становлять $2,2 \pm 0,2$ Дж/ m^2 та $0,4 \pm 0,1$ Дж/ m^2 відповідно, тому ймовірність фазового переходу анатазу / рутил зменшується зі зменшенням розмірів кристалітів анатазу. Зразок $TiO_2/20$ мас.% Fe_2O_3 (рис. 23 а) містить близько 9 % наноаморфної фази γ - Fe_2O_3 . Відпал в інтервалі 423-973 К для

систем з n від 5,1 та 20 %, веде до сегрегації фази γ - Fe_2O_3 зі зникненням проявів суперпарамагнетизму.

4. Під час контакту катодного матеріалу з електролітом відбувається зниження симетрії ближнього порядку ядер йонів Fe^{3+} , поява ПЕШ на межі розділу катод/електроліт, а поляризаційні ефекти спричиняють прояви ефекту Гольданського-Карягіна. Розрядні криві ЛДС на основі TiO_2/Fe_2O_3 наведено на рис. 24. Вплив ефекту Гольданського-Карягіна зникає вже на початковій стадії розряду (дані in-situ месбауєрівської спектроскопії), що передбачає зникнення контакту частинки з електролітом внаслідок формування пасивуючого шару. Інтеркаляція Li^+ спричиняє появу на спектрах додаткової дублетної компоненти, що є наслідком появи в матеріалі йонів Fe^{2+} , концентрація яких лінійно зростає зі збільшенням ступеня вкорінення, досягаючи для ступеня вкорінення $x = 1,75$ значення 75 % (рис. 23).

5. На діаграмах Найквіста, отриманих для ЛДС на основі $TiO_2/20$ мас.% Fe_2O_3 , простежується три етапи процесу розряду. Перший ($0 < x \leq 0,4$) характеризується ростом півкола у високочастотній ділянці, що відповідає збільшенню опору приповерхневого шару матеріалу та внаслідок формування пасивуючого шару. При цьому відбувається дифузія Li^+ як у цьому шарі, так і в катодному матеріалі. На другому ($0,5 \leq x \leq 1,0$) відбувається зменшення радіусу півкола та зсув низькочастотної ділянки в бік зменшення дійсної частини опору системи; фіксується швидкий спад інтегрального значення коефіцієнту дифузії, значення якого стабілізуються на третьому етапі ($x > 1,0$).

6. Серія 2, що містила зразки TiO_2/nFe_2O_3 , $n=0,5; 2; 5$ та 10%, отримані в присутності Na_2SO_4 . Для всіх матеріалів серії єдиною нанокристалічною фазою був анатаз. Розмір ОКР немонотонно змінюється з ростом n , набуваючи локального максимуму за ступенем допування 5 %. Значення $S_{пит}$ спадає в діапазоні 110–60 m^2/g з ростом n . Аналогічно ці закономірності спостерігаються для ступеня гідратованості. Для ЛДС з катодами на основі TiO_2/nFe_2O_3 серії 2 спостерігається спад питомої ємності з ростом ступеня допування (рис. 24 а).

2.4. Синтеза, особливості структури і морфології та електрохімічні властивості пірогенних оксидів титану та силіцію та композитів на їх основі. Зразки синтезувалися на Дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Прекурсорами були $TiCl_4$, $SiCl_4$ та $AlCl_3$, які спалювалися у киснево/водневому полум'ї.

1. У результаті реакцій гідролізу/оксидзації отримані матеріали TiO_2 , SiO_2 , TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 , $TiO_2/SiO_2/Al_2O_3$ (рис. 25). Синтезований TiO_2 був сумішшю анатазу (73 мас.%) і рутилу з $S_{пит}$ рівною 73 m^2/g .

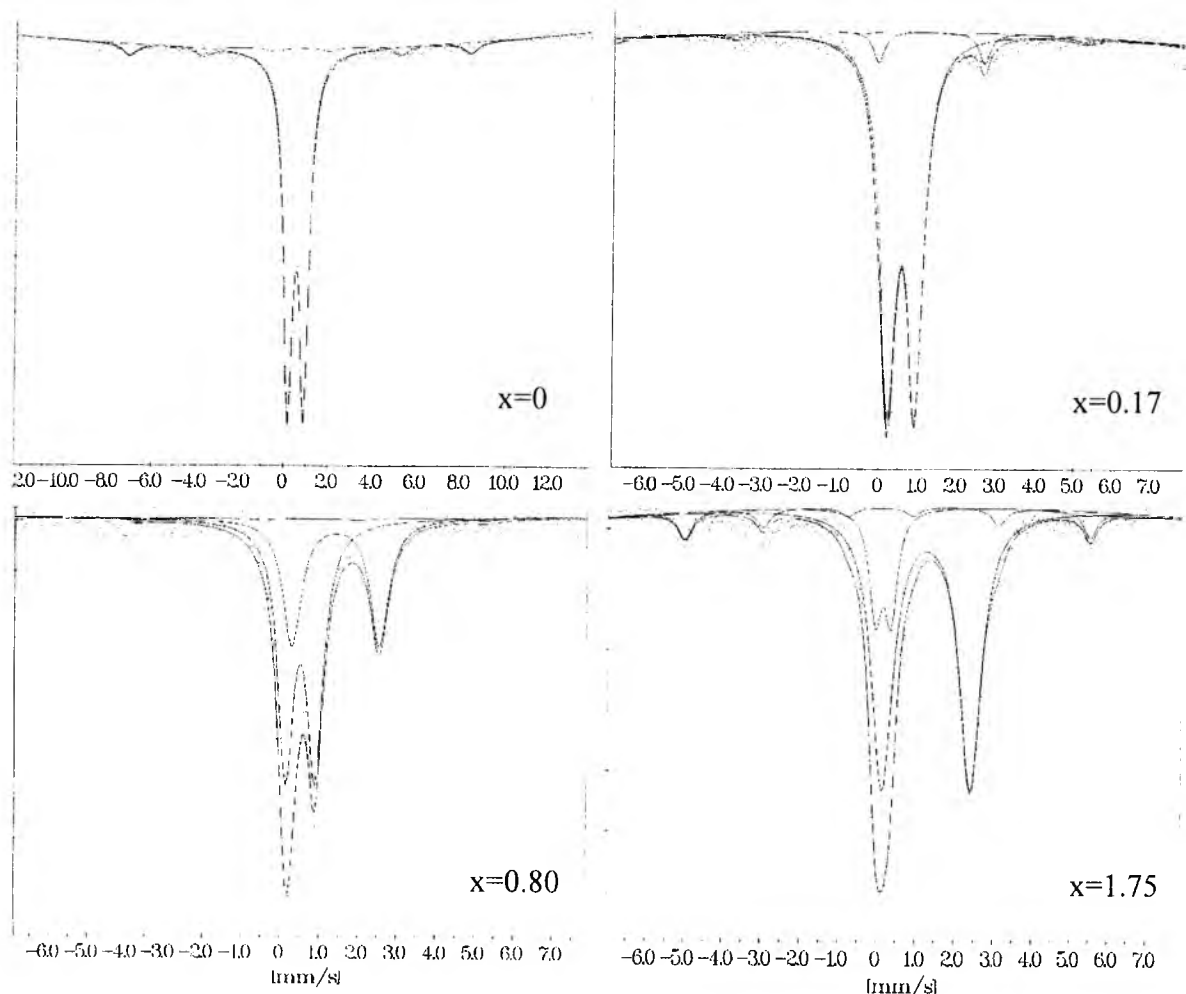


Рис. 23. Мессбауерівські спектри катодного матеріалу на основі $TiO_2/20$ мас. % Fe_2O_3 (серія K1).

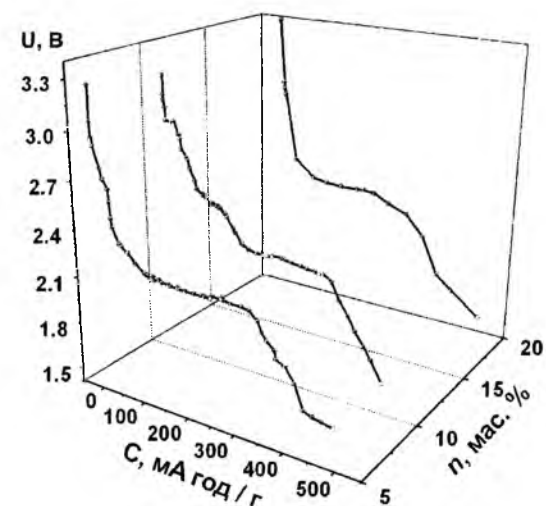


Рис. 24. Розрядні криві ЛДС на основі матеріалів $TiO_2/n Fe_2O_3$ (струм 40 мА).

Втрати маси під час нагрівання до 1173 К становили до 3 %. Вміст анатазу після відпалу за 573 К зростає до 79 %. З підвищенням температури відпалу його вміст зменшується і, після відпалу за 1173 К, складає 33 %. На залежності розміру ОКР для анатазу від температури відпалу спостерігається максимум в околі 773-873 К, який

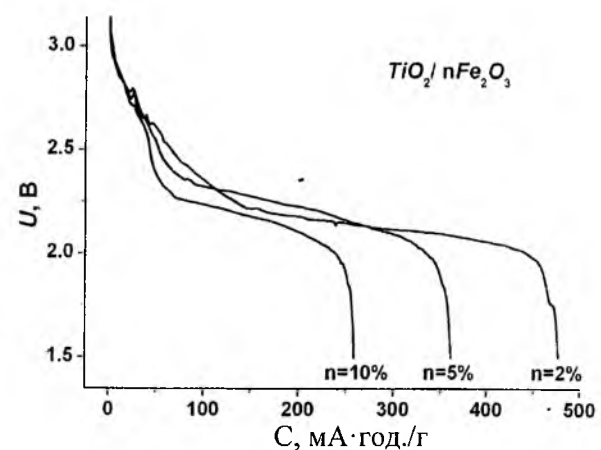


Рис. 24а. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі $TiO_2/20$ мас. % Fe_2O_3 (серія K1).

відповідає процесу завершення кристалізації. Наступний спад пояснюється початком фазового переходу анатаз/рутил на поверхні частинок зі зменшенням їх об'єму. Середній розмір ОКР для рутилу монотонно зростає, набуваючи максимуму (140 нм) після відпалу за 1173 К. Частинки вихідного матеріалу мають форму глобул розміром

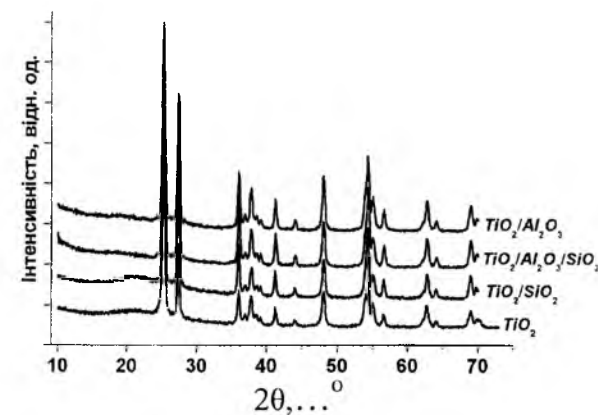
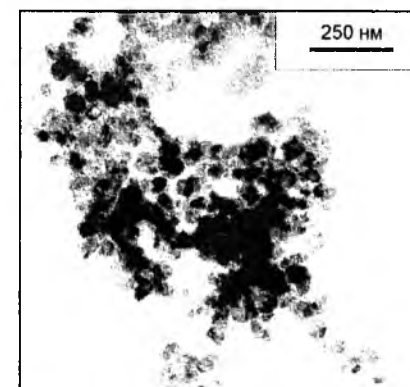
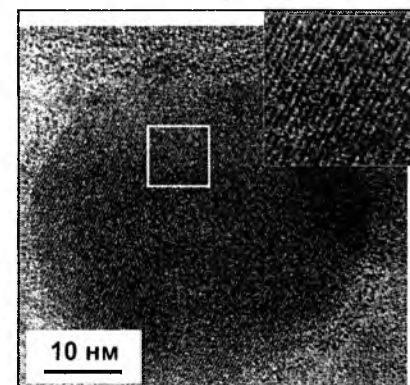


Рис. 25. Дифрактограми суміші пірогенних оксидів на основі TiO_2 .

40-60 нм (рис. 26 а). Після відпалу за 773 К та 1173 К їх розмір збільшується до 110 ± 20 та 170 ± 30 нм відповідно. Стан частинок пірогенного TiO_2 близький до монокристалічного (рис. 26 б). Зміни $S_{\text{пит}}$ з ростом температури відпалу відтворюють хід залежності розмірів ОКР від температури для анатазу. Співвідношення O/Ti (дані раман-спектроскопії) для вихідного матеріалу рівне 1,97. Після відпалу за 573 К воно зменшується до 1,96.



а)



б)

Рис. 26. Світлини частинок пірогенного TiO_2 .

2. Структурні та морфологічні характеристики змішаних оксидів, TiO_2/SiO_2 , $TiO_2/Al_2O_3/SiO_2$ та TiO_2/Al_2O_3 схожі. Питома поверхня $S_{\text{пит}}$ матеріалів лежить у межах $40-50 \text{ м}^2/\text{г}$. Параметри кристалічної ґратки рутилу та анатазу слабо залежать від складу, максимальне їх зменшення ($< 0,2\%$) зафік-

совано для фази анатазу в TiO_2/SiO_2 , що є наслідком ізоморфного заміщення $Si \rightarrow Ti$. Про це свідчить і наявність в ІЧ-спектрі матеріалу смуги за 955 см^{-1} , яка відповідає коливанням зв'язків $Si-O-Ti$. Для Al -вмісних матеріалів сталі ґратки анатазу змінюються порівняно менше, ніж для рутилу, що пояснюється ізоморфним заміщенням $Al \rightarrow Ti$ у рутилі. Для обох фаз розміри ОКР та частинок близькі.

3. Під час застосування пірогенного TiO_2 в якості основи катодного матеріалу зафіксовано аномально високі значення ступеня вкорінення (рис. 27). Значення питомої ємності ЛДС на основі пірогенного TiO_2 перевищують $900 \text{ ма} \cdot \text{год}/\text{г}$, а для матеріалу, відпаленого за 773 К, вона рівна $1550 \text{ ма} \cdot \text{год}/\text{г}$. У цих зразках вміст зв'язаної води та хемосорбованих гідроксилів не перевищував 3 %, проте він, а також морфологія зразків, є ключовими факторами. Слабка агрегатованість пірогенних оксидів є передумовою формування на їх поверхнях сорбційних шарів. Особливістю розрядної характеристики ЛДС на основі TiO_2/Al_2O_3 є мала швидкість зміни напруги відкритого кола на початковому етапі процесу ($x \leq 1,5$).

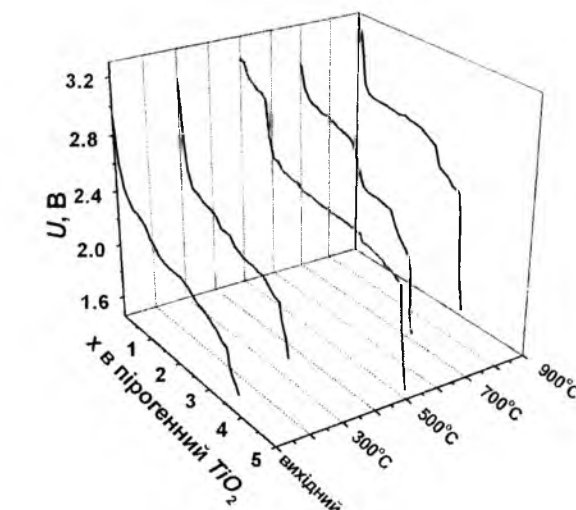


Рис. 27. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі пірогенного TiO (струм 20 мА).

4. Під час отримання SiO_2 пірогенним методом зародження та ріст первинних частинок здійснювали в умовах турбулентних потоків реакційного середовища з одночасними процесами коагуляції та агломерації. Зміною умов синтезу (тривалість процесу та температура полум'я) отримано зразки SiO_2 з $S_{\text{пит}}$ рівною 52, 150, 179, 270 і $414 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ці матеріали містили як мікро- (рис. 28 а, 1), так і мезопори (рис. 28 а, 2). Останні – порожнини між частинками – сформовані за їх часткового спікання під час синтезу. Вміст мікропор розміром $0,6-1,0 \text{ нм}$ не перевищує 3 % загального об'єму пор, вони локалізуються у ділянках, де формуються зв'язки між ланцюгами тетраєдрів $[SiO_4]$. Середній радіус мезопор зменшується з ростом $S_{\text{пит}}$ матеріалу від 35 до 7 нм. Інтегральний об'єм

пор лінійно зростає зі збільшенням $S_{\text{пит}}$ кремнезему. Всі матеріали серії є наноаморфними. Глобули SiO_2 містили лінійні доменні структури довжиною 0,6-2,4 нм та шириною 0,26-0,28 нм, що розділені мікропорами такої ж ширини (рис. 28 б).

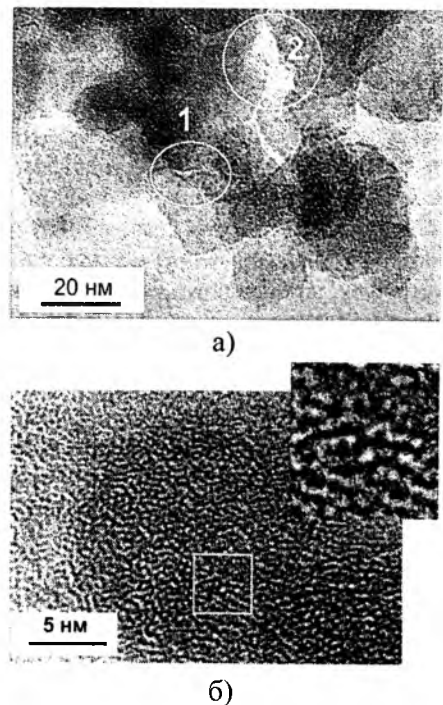


Рис. 28. Світлини частинок пірогенного SiO_2 з $S_{\text{пит}}$, рівною $52 \text{ м}^2/\text{г}$ (а) та $179 \text{ м}^2/\text{г}$ (б).

5. На основі пірогенного SiO_2 методом гідротермальній обробки за температури 473 К з наступним відпалом за 773 К отримувалася α -кварц (рис. 29). Розряд ЛДС з катодом на основі α - SiO_2 характеризується наявністю кількох етапів (рис. 30). X-проміневі дифрактометричні дослідження катоду виявили зміни структури α - SiO_2 , що зумовлені електростатичними спотвореннями після інтеркаляції Li^+ . На основі даних X-проміневих дифрактограм отримано інформацію про просторовий розподіл електронної густини в ґратках вихідного та інтеркальованого α - SiO_2 (рис. 31). Виявлено, що збільшення ступеня вкорінення супроводжується зростанням електронної густини вздовж вісі структурного каналу в напрямку $[001]$

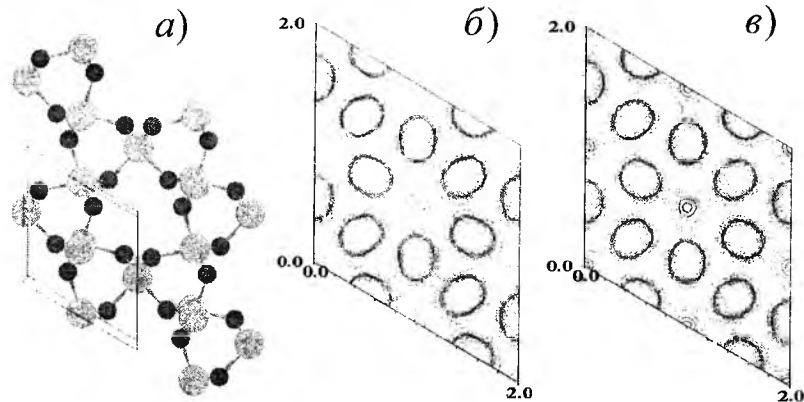


Рис. 31. Фрагмент ґратки α -кварцу в напрямку $[001]$ (а) та карти електронної густини в площині (110) цього фрагменту для ступенів вкорінення $x=0$ (б) та $x=0,7$ (в).

(рис. 31). На поверхні частинок α - SiO_2 формуються дефектні зони, насичені літієм зі сталою ґратки меншою, порівняно з неспотвореним внутрішнім об'ємом. Вже на початку розряду в матеріалі фіксуються сліди фази LiF , проте навіть за ступеня вкорінення $x=0,65$ її вміст не перевищує 1-2 %. Поява цієї фази пояснюється особливостями експерименту на стадії компоновки ЛДС. Одним з компонентів катодної композиції є ацетиленова згура, яка завдяки розвиненій $S_{\text{пит}}$ (до $350 \text{ м}^2/\text{г}$) є активним сорбентом H_2O .

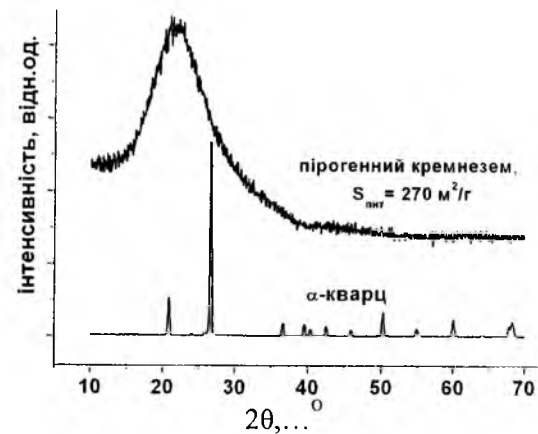


Рис. 29. X-проміневі дифрактограми пірогенного SiO_2 та α -кварцу, отриманого з пірогенного SiO_2 гідротермальним методом.

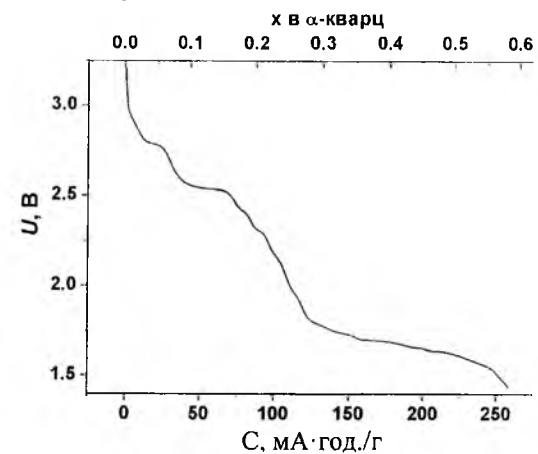


Рис. 30. Розрядні криві ЛДС з катодом на основі α -кварцу, отриманого гідротермальним методом.

Діаграми Найквіста для всього діапазону ступенів вкорінення є однотипними і складаються з високочастотного півкола та низькочастотної лінійної частини. Радіус півкола збільшується до $x \approx 0,2$, після чого спадає до $x \approx 0,4$ з наступною стабілізацією. Аналогічно поводить себе кутовий коефіцієнт нахилу низькочастотної частини. Спостерігається перебіг одного кінетичного процесу; коефіцієнт дифузії зменшується з ростом ступеня вкорінення в діапазоні 10^{-10} - $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ з максимальною швидкістю спаду за $0 < x \leq 0,2$.

2.5. Синтеза, структура, морфологічні особливості ультрадисперсного гідроксиду магнію.

1. Гідроксид магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отримувалася шляхом взаємодії $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NaOH за температур 293 К та 353 К і $\text{pH}=8-10$. Додатково апробувалося застосування в якості магнійвмісного прекурсору NaMgF_3 . Утворення наночастинок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ відбувається за наступним механізмом. Під час розчинення $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у воді утворюються комплекси $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Для σ -зв'язків $\text{Mg}-\text{OH}_2$, перенос заряду відбувається зі зв'язуючих $3a_1$ молекулярних орбіталей координованих молекул води на порожні орбіталі катйона, тому зв'язки $\text{O}-\text{H}$ у молекулі H_2O слабнуть. При спонтанній депротонізації ($\text{pH}=6$) формуються мономери $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$. У результаті олійних взаємодій утворюються тетраметри $[\text{Mg}_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_{12}]^{4+}$, які при додаванні розчину NaOH (до $\text{pH}=8-10$) нейтралізуються з утворенням $[\text{Mg}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_8]^0$, що є поштовхом до початку процесу нуклеації. Ріст зародка відбувається під час об'єднання тетраметрів $(n[\text{Mg}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_8]^0 \rightarrow 4n\text{Mg}(\text{OH})_2 + 8n\text{H}_2\text{O})$ у площині (001) з утворенням тришарових структур $\text{HO}-\text{Mg}-\text{OH}$ та формуванням ламелярних кристалітів гексагональної симетрії. З ростом концентрації гідроксидів збільшуватиметься ймовірність їх хемосорбції на поверхні зародка в процесі його росту з формуванням зв'язків $-\text{Mg}-\text{O}-\text{H}-\text{O}$, причому їх максимальна густина спостерігатиметься в площині (001) , що слугуватиме лімітуючим фактором приєднання катйонних комплексів і визначатиме ріст частинки в напрямку $[110]$. При високих концентраціях гідроксидів, низьких концентраціях магнійвмісного прекурсора та рівних інших умов слід очікувати формування нанострижнів. Збільшення концентрації гідрокомплексів магнію призводитиме до більшої ймовірності формування ламелів.

2. Синтезовано дві серії зразків, які відрізнялися концентрацією прекурсорів у розчині та його температурою. Перша була націлена на дослідження перебігу дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$, друга – на вивчення впливу концентрації прекурсорів та температури на склад та морфологію матеріалу. Виявлено, що вихідний матеріал серії 1 – монофазний $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з частинками у формі стрижнів довжиною 100-200 нм та діаметром 5-13 нм. Відпал за температури 713 К призводить до формування

одночасно із MgO не визначеної фази, яка не відповідає жодній стабільній кристалічній формі кристалогідратів магнію. Після термообробки за 873 К матеріал стає монофазним MgO з частинками пластивчастої форми. Зафіксоване зростання $S_{\text{пит}}$ матеріалу в процесі дегідратації $\text{Mg}(\text{OH})_2$ пояснюється розшаруванням його частинок.

Незалежно від вмісту $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NaOH за температури 293 К формуються частинки у вигляді голок довжиною 100-180 нм та діаметром 5 нм (рис. 32, зразки 2.1 та 2.3). Підвищення температури до 353 К викликає утворення пластинчастих структур (зразки 2.2 та 2.4). В умовах порівняно вищої концентрації прекурсорів (25 % MgCl_2 та 30 % NaOH) формуються окремі пластівці діаметром 50-70 нм (зразок 2.2). За тієї же температури та вмісту прекурсорів 12 % MgCl_2 та 15 % NaOH утворюються пластинчасті частинки і стрижні довжиною 100-200 нм та діаметром 10-12 нм (зразок 2.4). При застосуванні NaMgF_3 (зразок 2.5) спостерігаються присутність 15 мол. % фази NaMgF_3 та структурні зміни отриманого $\text{Mg}(\text{OH})_2$, зокрема зменшення сталих ґратки, що пояснюється утворенням аніонних вакансій. Особливістю ІЧ-спектрів матеріалів серії 2 є смуги за $1425-1429 \text{ см}^{-1}$ та $1487-1491 \text{ см}^{-1}$, що належать вирожденним асиметричним коливанням зв'язку $\text{C}-\text{O}$ карбоксильних та карбонатних йонів, хемосорбованих на поверхні $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

3. Уперше $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та MgO апробувалися в якості основи катодної композиції. Ймовірно, розряд ЛДС на основі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ супроводжуватиметься заміщенням протонів гідроксильних груп йонами Li^+ . На всьому діапазоні зміни x залежність $Z'(Z'')$ для ЛДС на основі ламелярного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (зразок 2.4) складається з високочастотного півкола та низькочастотної лінійної ділянки. З ростом x радіус півкола зменшується з одночасним розмиттям переходу між високо- та низькочастотними ділянками та зменшенням кута нахилу прямолінійної ділянки. Двостадійний характер залежності $Z'(\omega^{1/2})$ при $x > 0,6$ пов'язаний з дифузією літію як у частинках $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так і в пасивуючому шарі. Зміни опору системи в процесі розряду пов'язані з десорбцією карбонатів з поверхні розділу $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{електроліт}$. Коефіцієнт дифузії йонів Li^+ змінюється в межах 10^{-11} - $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Для ЛДС з катодом на основі $\text{Mg}(\text{OH})_2$ стрижнева морфологія (зразок 2.2) пояснена наявністю двох кінетичних процесів для діапазону $0 \leq x \leq 0,7$ (рис. 33).

2.6. Результати дослідження впливу морфології, особливостей та умов отримання нанодисперсного оксиду стануму на питому ємність ЛДС, виготовлених на його основі.

1. Апробувалися три варіанти синтезу SnO_2 . Під час отримання системи S1 в SnCl_4 додавався розчин NaOH до значення $\text{pH}=2,0$ з наступним сушінням продукту гідролізу за температури 383 К. SnO_2 системи S2 отримувалася під

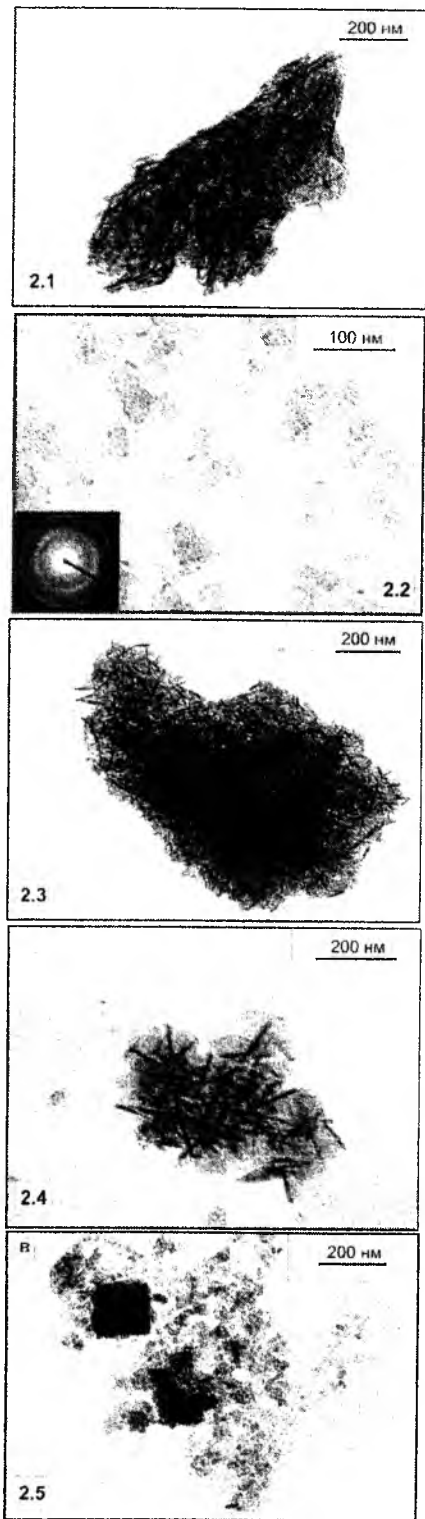


Рис. 32. Світлинні частинки $Mg(OH)_2$ серії 2.

час взаємодії розчинів $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ та $NaOH$ ($pH=4,0$). Система S3 синтезувалася пірогенним методом спалювання пари $SnCl_4$ у воднево-повітряному полум'ї. Всі отримані матеріали були монофазними відносно SnO_2 (рис. 34). При цьому ОКР для зразків S1 та S2 мали форму еліпсоїда, головна вісь якого лежить вздовж напрямку [111]; довжини вісі – 1,6 та 2,2 нм відповідно, що узгоджується з даними мікроскопії (рис. 35). Розмір

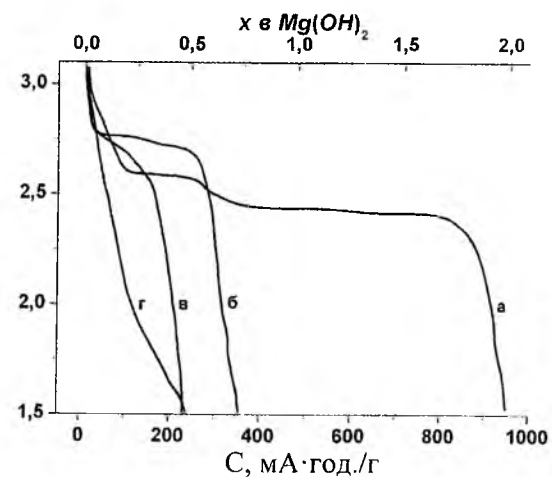


Рис. 33. Розрядні криві ЛДС на основі матеріалів 2.4 (а), 2.2 (б), 2.3 (в) та вихідного матеріалу системи 1, відпаленого за температури 1173 К.

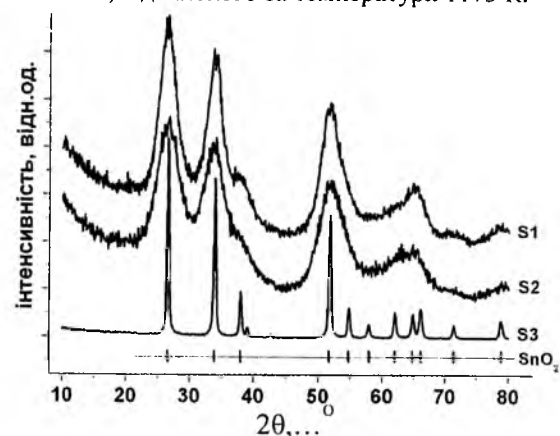


Рис. 34. X-проміневі дифрактограми синтезованого SnO_2 системи S1, S2 та S3.

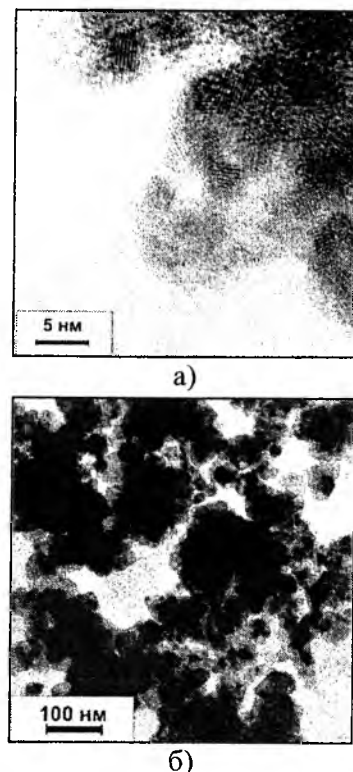


Рис. 35. Світлинні матеріалів S1 (а) та S3 (б).

ОКР для пірогенного SnO_2 становить 15-20 нм. Значення $S_{\text{пит}}$ для S1, S2 та S3 дорівнювали 186, 92 та 16 m^2/g відповідно, що узгоджується з даними дериватографічної аналізи та ІЧ-спектроскопії про ступінь гідратованості матеріалів.

2. **Питома ємність ЛДС не залежить від морфології SnO_2** (рис. 36). На всіх розрядних кривих можна виділити дві точки зміни швидкості спаду $U(C)$. На першому етапі розряду відбувається формування пасивуючої плівки фази LiF , на другому – утворення Li_2O та відновлення Sn , на третьому – формування Li_xSn . При дифрактометричному вивченні фазового стану катодів після розряду для ЛДС на основі всіх систем зафіксовано фазу LiF , а металічна цина виявлена тільки в складі катоду на основі S3.

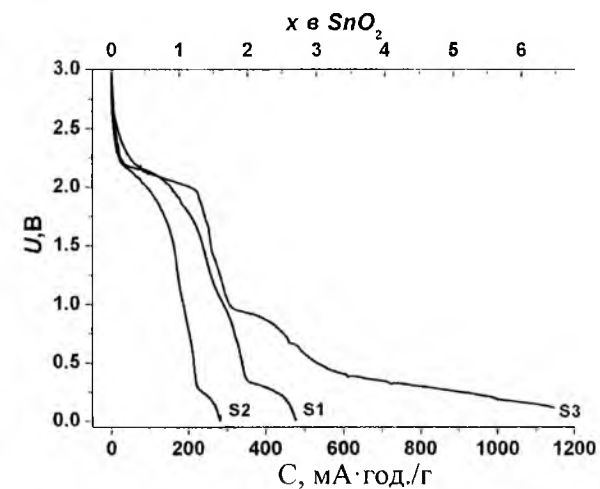


Рис. 36. Розрядні криві ЛДС на основі SnO_2 систем S1, S2 та S3.

2.7. **Особливості кристалічної та магнітної мікроструктур оксидів заліза.**

1. Під час одержання ультрадисперсного Fe_2O_3 водний розчин $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ взаємодіяв з $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Осаджений $C_6H_5O_7 \cdot Fe \cdot 3H_2O$ впродовж 5-7 діб висувували на повітрі. Було синтезовано та досліджено дві системи зразків, перша з яких (F1) орієнтувалася на встановлення впливу співвідношення прекурсорів, а друга (F2) – на вплив температури та часу старіння гелю на фазовий склад і магнітну мікроструктуру Fe_2O_3 . Під час отримання зразків системи F1 гель витримувався за температури 333 К протягом 5 діб з наступною термообробкою за 473, 573, 673 К.

2. **Матеріали цієї системи є сумішшю α - та γ - Fe_2O_3** . Співвідношення фаз визначалося вмістом прекурсорів та температурою відпалу. Розміри ОКР для α - та γ - Fe_2O_3 становили 27-39 нм та 6-17 нм відповідно. За даними ІЧ-спектроскопії на поверхні матеріалів присутні недисоційована вода, гідроксили та карбонати. Зменшення значень ефективних магнітних полів $H_{\text{еф}}$ на ядрах Fe^{57} , що входять у склад фази γ - Fe_2O_3 порівняно з $H_{\text{еф}}$ для мікрокристалічного еталону, зумовлюється послабленням надобмінної взаємодії внаслідок де-

фектності структури та поверхневих ефектів. Суперпарамагнітна складова фіксувалася у вигляді двох дублетних компонент месбауерівського спектру з близькими значеннями ізомерного зсуву $\delta=0,34$ - $0,36$ мм/с і різними значеннями квадрупольного розщеплення Δ (0,88 та 0 мм/с). Приймаючи 6,0 нм як мінімальний розмір частинки γ - Fe_2O_3 та вважаючи, що при $T=88$ К для них відбувається припинення осциляцій магнітного моменту (рис. 37), розраховано сталу магнітної анізотропії: $(5,3$ - $7,8) \cdot 10^4$ Дж/м³.

3. **Для системи F2 молярні вмісти прекурсорів були рівними, гель витримувався за температури 313 К впродовж 15 діб з наступною термообробкою за 373, 423, 473, 523, 573 К.** Термообробка за 373 та 423 К не змінює наноморфного стану матеріалів. Після відпалу за 473, 523 та 573 К єдиною кристалічною фазою є γ - Fe_2O_3 з розміром ОКР 6 нм (рис. 38). Всі отримані матеріали характеризуються пористою мікроструктурою (рис. 39).

4. **Функція розподілу ефективних магнітних полів має максимум за 49 Тл.** Парамагнітна складова містить дві компоненти, що відповідають поглинанню в частинках різного розміру. Характерною особливістю зразків, відпалених за 473 та 523 К, є наявність уширеного квадрупольного дублета з близьким до нуля Δ , який відповідає проміжному стану між магнітопорядкованим та

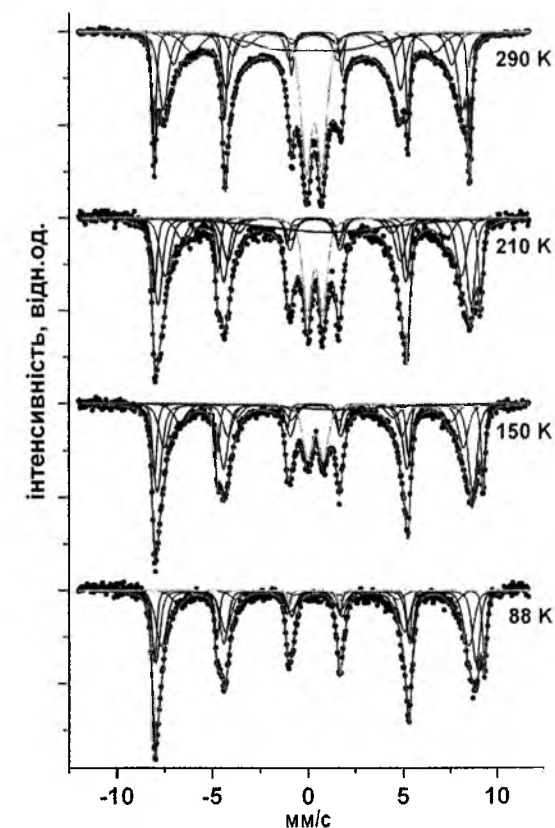


Рис. 37. Низькотемпературні месбауерівські спектри матеріалу F1, отриманого за рівності вмісту прекурсорів після відпалу ксерогелю за 573 К.

5. Уперше досліджено механізм інтеркаляції Li^+ в α -кварц, який отриманий гідротермальним способом та встановлено позиції їх локалізації в кристалічній ґратці.

6. Розкрито механізм формування наночастинок $Mg(OH)_2$ під час гідролізу $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, вперше апробовано $Mg(OH)_2$ в якості основи катодної композиції та досліджено вплив його морфології на питому ємність ЛДС.

7. Уперше в наноаморфному пірогенному кремнеземі відкриті лінійні домени зі структурою кристалічних форм SiO_2 .

8. Уперше вивчено вплив морфології мезопористого TiO_2 , отриманого темплатним методом шляхом гідролізу тетраізопропоксида або тетрабутоксиду титану на питому ємність ЛДС з катодами на його основі.

Практичне значення отриманих результатів

1. Розкриття взаємозв'язків між умовами синтезу та структурними і морфологічними характеристиками широкого класу оксидних наноматеріалів відкриває шляхи отримання функціональних матеріалів з напередзаданими, оптимізованими властивостями для застосування у певній галузі техніки.

2. Встановлення впливу структури та морфології нанодисперсних оксидів титану, силіцію, стануму, заліза та гідроксиду магнію на кінетику процесу розряду літєвих джерел струму з катодами на основі розроблених матеріалів дозволяє розробити нове покоління гальванічних елементів з високими енергоємнісними характеристиками.

Література

1. Миронюк І.Ф. Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів / І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, Б.К. Остафійчук. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2011. – 448 с.
2. Коцюбинський В.О. Синтез і свойства нанокондитивних матеріалів на основі діоксида титану і оксидів переходних металів / В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, І.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк // Фуллерени і наноструктури в конденсованих середовищах: збірник наукових статей. – Мінськ: ІТМО НАН Білорусі, 2011. – С. 222-228.
3. Миронюк І.Ф. Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, В.Д. Федорів, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, А.Ю. Підлужна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 4. – С. 687-694.
4. Гасюк І.М. Інтеркаляційні процеси в лазерно облученому рутил, модифікованому α -Fe і Fe_3O_4 / І.М. Гасюк, І.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинський, С.А. Галигузова // Електрохімічна енергетика. – 2006. – Т.6, №2. – С. 81-91.
5. Остафійчук Б.К. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в α -кварц / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.І. Мандзюк, Ю.В. Гавенчук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т.4, №3. – С. 585-597.
6. Миронюк І.Ф. Структурні перетворення в пірогенному TiO_2 при електрохімічній інтеркаляції літію / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2007. – Т.5, №2. – С. 1001-1019.
7. Миронюк І.Ф. Будова та електрохімічні властивості нанодисперсного залізовмісного діоксиду титану / І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №1. – С. 109-120.
8. Гунько В.М. Структурні і адсорбційні властивості пірогенних оксидів TiO_2 , TiO_2/SiO_2 та TiO_2/Al_2O_3 / В.М. Гунько, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.О. Коцюбинський, Т.В. Гергель, Р. Лебода, Я. Скубішевська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С. 321-326.
9. Остафійчук Б.К. Соляні елементи на основі сенсоризованих барвниками напівпровідників (огляд) / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Д. Глуханюк, В.Л. Челядин, Н.І. Нагірна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С. 11-18.
10. Mandzyuk V.I. The investigation of properties of SiO_2 | 1M $LiBF_4$ in butyrolactone | Li electrochemical pair. / V.I. Mandzyuk, B.K. Ostafychuk, I.F. Myronyuk, V.O. Kotsyubynsky, Yu. V. Gavenchuk // IX міжнародна конференція «Фундаментальні проблеми передоброобразования енергії в литієвих електрохімічних системах». – Уфа, 2006. – С. 115-120.
11. Миронюк І.Ф. Будова та морфологічні особливості частинок гідроксиду магнію, одержаного методом осадження / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, У.Я. Джура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С. 555-563.
12. Миронюк І.Ф. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в гідроксид магнію / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ю. Костів, І.І. Григорчак, У.Я. Джура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №4. – С. 784-792.

13. Миронюк І.Ф. Одержання ортотитанової кислоти та дослідження її каталітичних властивостей / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура, Л.І. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №2. – С. 347-356.
14. Коцюбинський В.О. Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ - Fe_2O_3 / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, І.В. Урубков // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, № 3. – С. 565-572.
15. Остафійчук Б.К. Нанокондитивний матеріал TiO_2/Fe : синтез та фізико-хімічні властивості / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Металлофізика і новішіє технології. – 2009. – Т.38, №8. – С. 1083-1090.
16. Остафійчук Б.К. 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.
17. Миронюк І.Ф. Одержання наночастинок MgO шляхом термічної деструкції $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ / І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, І.Ю. Костів, У.Я. Джура // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №4. – С. 848-856.
18. Коцюбинський В.О. Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму / В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 484-492.
19. Миронюк І.Ф. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему / Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Якубовський Р.Р., Коцюбинський В.О. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №2. – С. 409-418.
20. Коцюбинський В.О. Отримання та структура нанокондитивного матеріалу $(1-x)TiO_2/xFe_2O_3$ / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №3. – С. 618-624.
21. Челядин В.Л. Будова та морфологія частинок TiO_2 , одержаних рідкофазним гідролізом $TiCl_4$ / В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 416-427.
22. Strelchuk V.V. Raman spectroscopy of the laser irradiated titanium dioxide / V.V. Strelchuk, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, R.V. Hnytskyu, V.O. Kotsyubynsky, M.Ya. Segin, L.S. Yablon // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2010. – V. 13, № 3. – P. 309-313.
23. Миронюк І.Ф. Інтеркаляція іонів литія в нанодисперсний рутил: структура і електрохімічні властивості / І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, Р.В. Ільницький, В.І. Мандзюк, В.В. Мокляк, Б.К. Остафійчук // Сборник трудов XI международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литієвих електрохімічних системах». – Новочеркасск, 2010. – С. 32-36.
24. Челядин В.Л. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану / В.Л. Челядин, О.С. Коваленко, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, В.Г. Ільїн // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №4. – С. 868-875.
25. Миронюк І.Ф. Будова та морфологія частинок SnO_2 , одержаних пірогенним і рідкофазним методами / І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, №1. – С. 416-427.
26. Остафійчук Б.К. Влияние термического и лазерного воздействия на процессы интеркалирования в нанодисперсном TiO_2 / Б.К. Остафійчук, И.М. Будзуляк, Р.В. Ильницький, В.О. Коцюбинський, И.Ф. Мыронюк, В.И. Мандзюк, В.В. Угорчук // Материалы VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». – Саратов, 2005. – С. 307-310.
27. Остафійчук Б.К. Особливості рідкофазного отримання діоксиду титану для літєвих джерел енергії / Б.К. Остафійчук, В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин // Матеріали XI Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2007. – С. 193-194.
28. Chelyadyn V.L. Sol-gel prepared nanosized titania as a raw material for Li-ion chemical current source / V.L. Chelyadyn, B.K. Ostafychuk, V.O. Kotsyubynsky, I.S. Petryk, N.P. Smirnova // 5th International Conference «NEET 2007». – Zakopane, Poland, 2007. – P. 15.
29. Коцюбинський В.О. Суперпарамагнітний γ - Fe_2O_3 : синтез та властивості / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, В.Л. Челядин // Матеріали XII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 199-201.
30. Миронюк І.Ф. Електрохімічна інтеркаляція іонів литія в рентгеноаморфний H_2TiO_3 / І.Ф. Миронюк, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, У.Я. Джура // Материалы X Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литієвих електрохімічних системах». – Саратов, 2008. – С. 135-137.

31. Остафійчук Б.К. Нанокompозитний матеріал TiO_2/Fe : синтез та фізико-хімічні властивості / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, **В.О. Коцюбинський**, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Международная конференция «Современные проблемы физики металлов». – Киев, 2008. – С. 138-139
32. **Kotsyubynsky V.O.** Obtaining and magnetic microstructures of nanocomposite material $g-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$ / V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, V.L. Chelyadyn, K.B. Ostafiychuk, A.B. Grubiak // Международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы». – Донецк, 2009. – С.46
33. **Коцюбинский В.О.** Синтез и свойства нанокompозитного материала $\gamma-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$: мессбауэровские исследования / В.О. Коцюбинский, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин // Мессбауэровская спектроскопия и ее применение. – Екатеринбург, Россия, 2009. – С. 54.
34. **Kotsyubynsky V.O.** Magnetic Microstructures of Nanocomposite $\gamma-Fe_2O_3/\alpha-Fe_2O_3$: Mossbauer Studies / V.O. Kotsyubynsky, V.V. Mokliak, V.L. Chelyadyn, K.B. Ostafiychuk // V Mezinárodní vědecko-praktická conference “Aktuální vymoženosti vědy-2009”. – Praha, 2009. – P. 47-49.
35. Muronyuk I.F. Kinetics of lithium intercalation processes into amorphous hydrated titania / I.F. Muronyuk, **V.O. Kotsyubynsky**, V.L. Chelyadyn // VIII Міжнародна конференція Електронні процеси в органічних та неорганічних матеріалах (ICEROM-8). – Івано-Франківськ, 2010. – С. 68-69.
36. **Коцюбинский В.О.** Комбинированные наноматериалы диоксид титана / оксиды переходных металлов / В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, А.О. Григорук // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина». – Киев, 2010. – С. 189.
37. **Kotsyubynsky V.O.** Electrochemical intercalation of Li^+ in the dehydrated anatase synthesized by the method of $TiCl_4$ hydrolysis / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, R.V. Ilnytskyu, I.F. Myronyuk, V.V. Mokliak // Матеріали XIII Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 2011. – С. 144.
38. Chelyadyn V.L. Current Generation Processes of Lithium Power Sources with Cathode on The Base of Hydrated Form of X-Ray Amorphous Titanium Dioxide / V.L. Chelyadyn, **V.O. Kotsyubynsky**, R.V. Ilnytskyu, V.I. Mandzyuk, M.I. Danylenko // NanoEuroMed 2011 Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting.– Uzhgorod, 2011.– P.186–187.
39. **Kotsyubynsky V.O.** Hydrated nanodispersed anatase as cathode material for lithium power sources / V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, I.F. Myronyuk, V.V. Moklyak // 7th International Conference. – Zakopane, 2011. – P. 37.
40. **Kotsyubynsky V.** Lithium Ions Intercalation in Nanodispersed Rutile : Structure and Electrochemical Properties / V. Kotsyubynsky, I. Myronyuk, V. Chelyadyn, V. Moklyak // 2nd International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications. – Ottawa, 2011. – P. 343-1 – 343-5.
41. **Коцюбинский В.О.** Кинетика электрохимической интеркаляции Li^+ в синтезированный золь-гель методом анатаз / Коцюбинский В.О., Челядин В.Л., Ильницький Р.В., Миронюк И.Ф., Мокляк В.В., Колковский П.И. // Электрохимическая энергетика. – 2011. – Т.6, №2. – С. 185-196.

Коцюбинський Володимир Олегович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензент

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

УДК 544.227

Б.К. Остафійчук¹, В.І. Кравець¹, І.П. Яремій¹, С.Я. Клюка²

Профілі деформації імплантованих йонами бору монокристалічних плівок ферум-ітрієвого гранату на гадоліній-галієвому гранаті, які обчислені з одночасним використанням результатів симетричної та асиметричної геометрій зйомки

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Івано-Франківський національний медичний університет,
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Монокристалічна плівка ферум-ітрієвого гранату, яка вирощена методом рідкофазної епітаксії на монокристалах гадоліній-галієвого гранату з площиною зрізу (111) та імплантована йонами бору з енергією 80 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, досліджувалась методом двокристалного спектрометра в геометрії Бреґґа. Обчислено профіль деформацій плівки з одночасним використанням результатів симетричної та асиметричної геометрій зйомки. Показано важливість того, що для коректного обчислення профілів необхідно наперед визначитися з характером деформації плівки, а також вказано методи, якими це можна зробити. Одержано точні формули для кута пристосування під час нормальної деформації чарунки у випадку відбиваючої площини (110) і площини зрізу (111).

Ключові слова: ферум-ітрієвий гранат, йонна імплантація, X-промінева дифрактометрія, профілі деформацій.

В.К. Ostafiychuk¹, V.I. Kravets¹, I.P. Yaremiy¹, S.Ya. Klyuka²

The Profiles of the Deformation of the Monocrystalline Films Iron-Yttrium Garnet on Gadolinium-Gallium Garnet Implanted by Boron's Ions, Calculated with the Simultaneous Usage of the Results of the Symmetric and Asymmetric Geometries of the Surveyor

¹Yasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Ivano-Frankivsk National Medical University,
2, Halytska Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The monocrystalline films of the iron-yttrium garnet grown by the method of the liquid phase epitaxy on the monocrystalline Gadolinium-Gallium garnet with the plane-cut (111) and implanted by boron's ions with the energy of 80 keV and the dose of $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ was investigated by the method of two crystalline spectrometer in Bregg's geometry. The profile of the deformation of the film with the simultaneous usage of the results of the symmetric and asymmetric geometries of the surveyor is calculated. The importance of the preceding determination of the character of the tape's deformation, in order to calculate the profiles accurately is shown, and the methods of the possible actions are indicated. The accurate formula of the angle of the plane in case of the normal deformation of the unit in case of the reflecting surface (110) and the plane-cut (111) is obtained.

Key words: iron-yttrium garnet, ion implantation, X-ray diffractometry, deformation profiles.

Стаття поступила до редакції 15.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Одним із можливих способів зміни структурних і, відповідно, магнітних параметрів приповерхневих шарів епітаксійних ферит-гранатових плівок (ФГП) є їх йонна імплантація. Важливим практичним завданням під час розробки фізичних основ науково-обґрунтованого керування структурними і магнітними властивостями плівок та прогнозування їх поведінки в процесі експлуатації є встановлення закономірностей формування структури приповерхневої зони плівки в процесі йонного опромінення [1, 2].

З метою одержання інформації великого обсягу про порушений внаслідок імплантації приповерхневий шар отримують дифракційні криві від кількох відбиваючих площин. У цьому випадку можна відновити профілі зміни міжплощинної відстані у відповідних кристалографічних напрямках – нормальному до поверхні та під кутом до нормалі. Якщо вважати, що кристалічна ґратка не руйнується, а тільки спотворюється, що має місце при малих дозах імплантованих йонів, то обчислення профілів за кривими дифракційного відбивання (КДВ) від різних непаралельних між собою площин дає можливість визначити глибинні залежності відносної зміни сталої ґратки та кута при вершині ромбедрі, а також наявність і густину дислокацій, які можуть виникнути в монокристалі внаслідок його розширення у напрямку, рівнобіжному до поверхні.

Зрозуміло, що для площини зрізу (111) профілі деформацій, які відповідають відбиванням (444) і (888), повинні бути однаковими. Та далеко не завжди під час розрахунків можна досягти повного співпадіння таких профілів, що пояснюється не тільки труднощами розв'язування оберненого завдання дифракції, але й неточностями експериментального визначення дифракційних кривих. Тоді, виникає питання, який з одержаних профілів вважати правдивим. До того ж, при виборі тільки одного з профілів не враховується вся одержана інформація. Додаткові труднощі виникають під час обробки КДВ від косої площини за результатами асиметричної зйомки. Тому, для коректного використання інформації, одержаної при зйомці КДВ від непаралельних площин (наприклад, (444) і (888)), виникла необхідність провести додаткові теоретичні та розрахункові дослідження.

I. Теоретична частина

1. При імплантації плівка може спотворюватися як у нормальному до поверхні напрямку, так і в рівнобіжній до поверхні площині. У випадку однакового у всіх напрямках спотворення (кубічного), для будь-якої відбиваючої площини виконується умова Бреґґа для відхилення дифрагованого променя від бреґґівського напрямку:

$$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg}\Theta_B, \quad (1)$$

де $\frac{\Delta d}{d}$ – відносна зміна міжплощинної відстані;

Θ_B – відповідний кут Бреґґа для недеформованої частини плівки.

При цьому, форма елементарної чарунки не змінюється, тобто залишається кубічною (для зрізу (111) кут при вершині рівний 90°). В іншому граничному випадку, коли плівка деформується тільки в нормальному до поверхні напрямку (рис. 1), змінюються не тільки відстані між сусідніми відбиваючими площинами, але й кут нахилу непаралельних до поверхні площин, що призводить до зміни кутового відхилення дифрагованого променя (так званого кутового пристосування). Тоді кутова відстань між головним бреґґівським піком (ГБП) і додатковим піком від порушеного шару визначається за формулою:

$$\Delta\Theta = -\frac{\Delta d}{d} (\operatorname{tg}\Theta_B \pm \operatorname{tg}\psi), \quad (2)$$

де $\psi = \Theta_B - \Theta_m$;

$\frac{\Delta d}{d}$ – відносна зміна міжплощинної відстані косої площини;

Θ_m – кут ковзання падаючого променя.

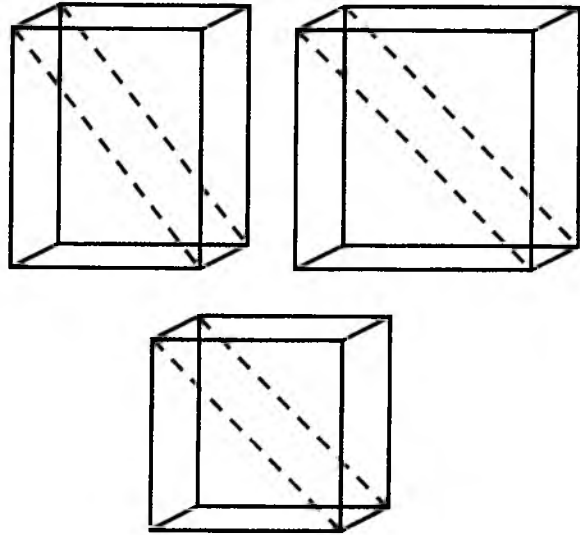


Рис. 1. Варіанти спотворення плівки для зрізу (100), відбиваюча площина – (110).

При цьому, елементарна чарунка (для зрізу (111)) з кубічної перетворюється в ромбедринну із змінними за глибиною сталою ґратки та кутом при вершині (рис. 2). У більш загальному випадку, коли і нормальна $\frac{\Delta d^\perp}{d}$, і тангенціальна $\frac{\Delta d^\parallel}{d}$ складові деформації залежать від глибини, кутове відхилення визначається за формулою:

$$\Delta\Theta = -\left(\frac{\Delta d^\perp}{d} + \frac{\Delta d^\parallel}{d} \frac{\operatorname{tg}\psi}{\cos\psi} \right) \operatorname{tg}\Theta_B \pm \left(\frac{\Delta d^\perp}{d} - \frac{\Delta d^\parallel}{d} \right) \operatorname{tg}\psi. \quad (3)$$

Звичайно, для симетричної зйомки під час обчислення профілю деформації (точніше, профілю зміни міжплощинної відстані) байдуже, чи елементарна чарунка розширюється у боки, однак й інформацію про таке розширення одержати неможливо. Щодо асиметричної зйомки, то виникає питання: котрий з трьох вищевказаних випадків реалізується у досліджуваній плівці, оскільки від цього залежить спосіб обчислення профілю?

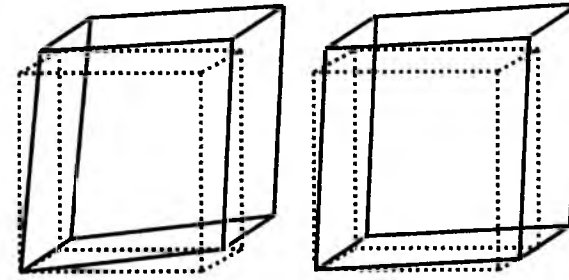


Рис. 2. Варіанти спотворення плівки, вирешеної на площині (111).

2. У [3] приведено розв'язок системи рівнянь Такаґі для кристалу, в якому спотворення є функцією тільки однієї координати глибини, відраховуваної вздовж внутрішньої нормалі до поверхні. На монокристал падає монохроматизована неполяризована Х-промінева хвиля під кутом, близьким до бреґґівського для однієї з відбиваючих площин. Для характеристики структури кристалу введено такі змінні за товщиною порушеного шару параметри: усереднена за площиною, рівнобіжною до поверхні кристалу; міжплощинна відстань; аморфізація (фактор Дебая-Валлера), що характеризує хаотичні зміщення атомів у середині елементарної чарунки. Для випадку Бреґґа приведено диференціальне рівняння Такаґі-Топена для комплексної амплітуди дифрагованої хвилі $A(z', y)$:

$$iL_{ex} \frac{dA(z', y)}{dz'} = 2[y - iy_0 - Y(z')] \times A(z', y) + \tilde{C} \exp[-W(z')] [1 + A^2(z', y)], \quad (4)$$

де $L_{ex} = \lambda \frac{\sqrt{\gamma_o |\gamma_H|}}{\pi |\chi_{hr}|}$ – довжина екстинкції;

$z' = L - z$;

L – товщина порушеного шару;

z – глибина від поверхні кристалу;

$y = -\sqrt{\beta} \frac{\sin 2\theta_B}{|\chi_{hr}|} \Delta\theta$ – приведений кут;

$$y_0 = \frac{\chi_{oi}}{|\chi_{hr}|} \frac{1 + \beta}{2\sqrt{\beta}};$$

$$\beta = \frac{\gamma_o}{|\gamma_H|};$$

$$Y(z') = \pi \frac{L_{ex}}{d} \frac{\Delta d(z')}{d};$$

$\Delta d/d$ – зміна міжплощинної відстані;

$$\tilde{C} = C \frac{\sqrt{\chi_h \chi_h}}{|\chi_{hr}|};$$

$$C = \begin{cases} 1, & \sigma - \text{поляризація}; \\ |\cos 2\theta_B|, & \pi - \text{поляризація} \end{cases};$$

$W(z)$ – фактор аморфізації.

В якості граничної умови для диференціального рівняння (4) використовується амплітуда інтенсивності дифрагованої від ідеального монокристалу хвилі, яку можна одержати з (4) за умовою $dA/dz' = Y = W = 0$:

$$A(0, y) = A_0(y) = -\left[y - iy_0 \pm \sqrt{(y - iy_0)^2 - \tilde{C}^2} \right] / \tilde{C}. \quad (5)$$

3. У частинному випадку бікристалу, який складається з товстої досконалої підкладки ($Y=W=0$) і шару товщиною L з постійними значеннями $Y \neq 0$ і $W \geq 0$, тобто шар частково однорідно аморфізований і має відмінну від підкладки міжплощинну відстань, рівняння (4) має аналітичний розв'язок у ділянці $0 < z < L$ з граничною умовою (5):

$$A(z, y) = \frac{x_1 - x_2 x_3 \exp[-2\sigma(L - z)]}{1 - x_3 \exp[-2\sigma(L - z)]}, \quad (6)$$

де $x_{1,2} = -\frac{1}{\tilde{C} \exp(-W)} \left[b \pm \sqrt{b^2 - \tilde{C}^2 \exp(-2W)} \right]$;

$$b = y - iy_0 - Y;$$

$$x_3 = \frac{x_1 - A_0}{x_2 - A_0};$$

$$\sigma = \frac{1}{iL_{ex}} \sqrt{b^2 - \tilde{C}^2 \exp(-2W)} = \sigma_r + i\sigma_i.$$

4. Експериментально вимірний коефіцієнт відбивання зразка пов'язаний з амплітудою (6) таким чином:

$$I(y) = \frac{I^\sigma(y) + I^\pi(y) |\cos 2\theta_B|}{1 + |\cos 2\theta_B|}. \quad (7)$$

Профілі деформацій, що відповідають нерівнобіжним площинам, на загал, відрізняються між собою. Відрізняються також і міжплощинні відстані в ідеальній та спотвореній ґратці:

- міжплощинна відстань у напрямку $\langle 111 \rangle$:

$$d_{111} = a \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha}{2}}; \quad (8)$$

- міжплощинна відстань у напрямку $\langle 110 \rangle$:

$$d_{110} = a \sqrt{3} \sin \frac{\alpha}{2} \sqrt{1 - \frac{4}{3} \sin^2 \frac{\alpha}{2}}. \quad (9)$$

Для випадку, коли ґратка не розширюється у рівнобіжній до поверхні площині (111) (нормальна деформація) (рис. 3), на параметри ромбоєдра накладається додаткова умова:

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a_0}{a}. \quad (10)$$

тоді вирази для міжплощинних відстаней дещо спрощуються:

$$d_{111} = \sqrt{a^2 - \frac{2}{3} a_0^2}; \quad (11)$$

$$a = \sqrt{d_{111}^2 + \frac{2}{3} a_0^2}; \quad (12)$$

$$d_{110} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{a_0}{a} \sqrt{a^2 - \frac{2}{3} a_0^2}}. \quad (13)$$

а профілі зміни міжплощинних відстаней однозначно визначаються профілями відносної зміни сталої кристалічної ґратки $\frac{\Delta a}{a}$:

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{111} = \sqrt{1 + 6 \frac{\Delta a}{a} + 3 \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2} - 1 \approx 3 \frac{\Delta a}{a}; \quad (14)$$

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{110} = \frac{a_0}{a} \sqrt{1 + 6 \frac{\Delta a}{a} + 3 \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2} - 1 \approx 2 \frac{\Delta a}{a}, \quad (15)$$

і в цьому випадку їх легко привести до нормального до поверхні напрямку.

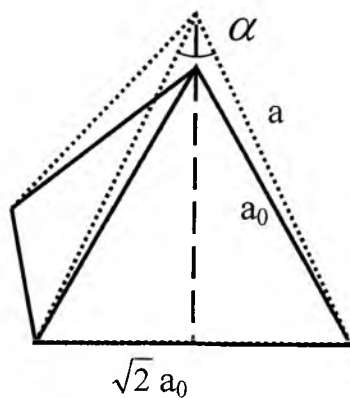


Рис. 3. Нормальна деформація у напрямку $\langle 111 \rangle$.

5. Кут між відбиваючою площиною (110) та площиною зрізу (111) в ідеальній чарунці становить:

$$\psi_0 = \arccos \left(\frac{hh' + kk' + ll'}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \sqrt{h'^2 + k'^2 + l'^2}} \right) = \arccos \left(\frac{2}{\sqrt{6}} \right) \approx 35,26^\circ, \quad (16)$$

де h, k, l та h', k', l' – кристалографічні індекси цих площин відповідно.

Під час нормальної деформації площина (110) повертається на кут пристосування (рис. 4):

$$\Delta \psi \approx \sin \Delta \psi = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\delta_{111}}{\sqrt{3 + 2\delta_{111} + \delta_{111}^2}}, \quad (17)$$

де $\delta = \frac{a_0}{3} \delta_{111}$.

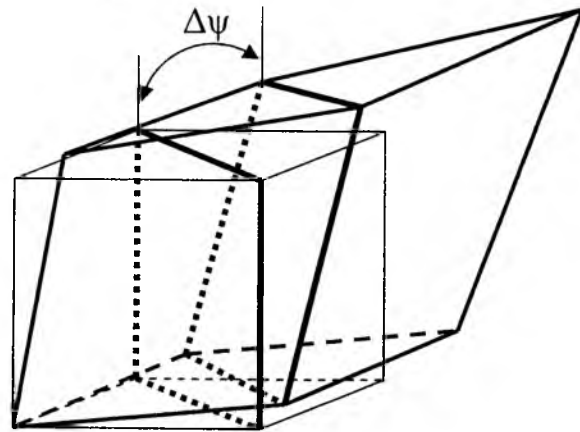


Рис. 4. Кутове пристосування площини (110) для площини зрізу (111).

Тут кожна координата вершини куба змінюється на величину 3δ по відношенню до його протилежної вздовж нормалі вершини. Таким чином, кут між (110) та (111) змінюється і становить:

$$\psi = \arccos \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3 + 2\delta_{111} + \delta_{111}^2}} > \psi_0. \quad (18)$$

Останні формули дають можливість визначити точний кут пристосування для будь-якої заданої деформації чарунки.

6. Дифракція X-променів від косої площини може відбуватись як при падінні променя під малим кутом до поверхні кристалу $\Theta_B - \psi_0$ (падаючий промінь 1 на рис. 5), так і під великим $\Theta_B + \psi_0$ (падаючий промінь 2). Деформація ґратки призводить до зміни кута Бреґа на величину:

$$\Delta \Theta' = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \Theta_B \quad (19)$$

і появи додаткових осциляцій на КДВ поза ГБП. Поворот відбиваючої площини зміщує ці осциляції: при меншому куті падіння (промінь 1') відсуває їх ще далі від ГБП на кут $\Delta \psi$, при більшому куті падіння (промінь 2') – підсуває на

такий же кут до ГБП (рис. 5), внаслідок чого дифракційна картина різко звужується. Різна також відносна інтенсивність осциляцій: при більшому куті падіння промінь глибше проникає у кристал, і тому інтенсивність ГБП є більшою, а додаткових осциляцій – відповідно меншою. Для досліджених наборів площин (відбиваючої і зрізу) $\Delta \psi < |\Delta \Theta'|$, тому розгортка осциляцій в обох випадках іде у бік зменшення брегівського кута.

7. Вектори оберненої ґратки $\vec{h} = 2\pi/d$, які входять у вираз для $Y(z')$, відрізняються для різних відбиваючих площин як за величиною, так і за напрямком (рис. 6). Відповідно відрізняються між собою і профілі зміни міжплощинної відстані для непаралельних площин. Для того щоб можна було легко порівнювати між собою обчислені від різних площин профілі, у програму для обчислення замість вектора оберненої ґратки введено його проекцію на нормальний напрям (множник $\cos \psi$ для $Y(z')$). Завдяки цьому множнику профіль для будь-якої косої площини перераховується у профіль для нормального напрямку. Це означає, що в ідеалі профілі деформації, які розраховані по КДВ від різних відбиваючих площин, повинні співпадати між собою для випадку нормальної деформації. Крім того, завдяки введеному множнику приведені до нормалі профілі деформації не залежать від розширення плівки в боки. При наявності тангенціальної складової деформації кутове пристосування приймає відмінне від випадку нормальної деформації значення, досягаючи «0» для кубічної чарунки (це видно також з формули (2)). Як наслідок, форма експериментальної КДВ для того ж приведеного до нормалі профілю буде іншою. Отже, для правильного пошуку оптимального профілю важливо знати, до якого типу відноситься ґратка в деформованому шарі: кубічна, нормально деформована чи проміжний випадок. У випадку невідповідності кутової розгортки додаткових осциляцій випадку нормальної деформації з'являється можливість оцінити кутове пристосування і, відповідно, величину тангенціальної деформації принаймні в найбільш деформованому шарі.

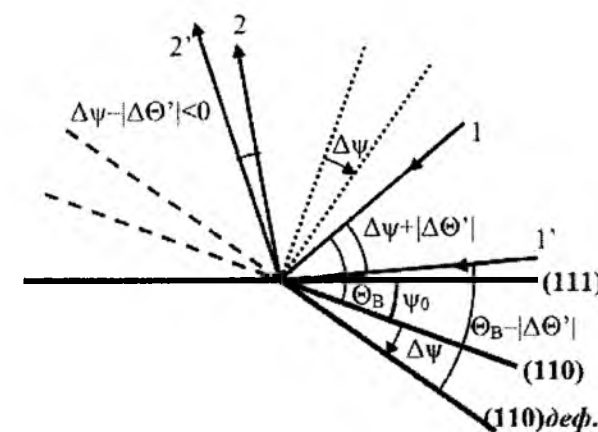


Рис. 5. Дифракція від площини (110) із зміненою орієнтацією.

8. Однозначний висновок про характер деформації можна одержати, аналізуючи карти оберненого простору від непаралельних площині зрізу площин [5, 6]. У випадку, коли у поверхневому шарі розорієнтації блоків немає (про це можна судити за узгодженістю КДВ, отриманих у режимі $\Theta/2\Theta$ -сканування з вузькою щілиною чи кристалом аналізатором і без них), попередній висновок про відповідність деформації плівки тому чи іншому з трьох перерахованих випадків можна зробити, перевіривши відповідність кутового пристосування положенню останньої осциляції на КДВ, отриманій під час асиметричного відбивання. Більш точно це можна перевірити, визначивши оптимальний профіль деформації з симетричної зйомки, та обчисливши від нього теоретичну КДВ для косої площини. Якщо розрахована КДВ співпадає з експериментальною (а звертати увагу слід у першу чергу на максимальне кутове відхилення КДВ), то можна зробити висновок про те, що ґратка нормально деформована. Однак, навіть цей факт не дає повної гарантії визначення характеру деформації, оскільки зміна кутового відхилення додаткових осциляцій від положення ГБП при переході від нормальної до кубічної деформації відбувається у тому ж напрямку, що і зміна кутового відхилення за рахунок кута пристосування. Надійніше такий висновок можна зробити при наявності двох зйомок від тієї ж косої площини: при малому куті падіння кут пристосування додається до кутового відхилення $\Delta \Theta$, при великому – віднімається. При кубічній деформації, наприклад, кутові відхилення додаткових осциляцій від ГБП будуть однаковими під час падіння як під малим, так і під великим кутом, а відповідні експериментальні КДВ повинні приблизно накладатись одна на одну з точністю до масштабу (при падінні під малим кутом інтенсивність осциляцій буде набагато більшою). При нормальній деформації, як було вказано вище, кутова розгортка додаткових осциляцій для цих двох зйомок відрізняється на величину $2\Delta \psi$. Для проміжного характеру деформації з'являється можливість оцінити кутове пристосування і, відповідно, величину тангенціальної деформації принаймні в найбільш деформованому шарі.

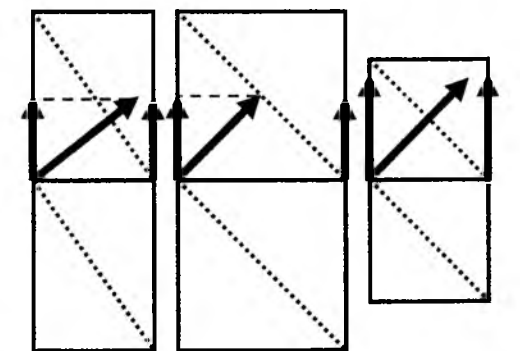


Рис. 6. Вектори оберненої ґратки та їх проекції для площини зрізу (100), відбиваюча площина – (110).

9. При частковому чи повному розширенні ґратки в боки змінюється пристосування, що приводить до зміни форми експериментальної КДВ і неспівпадання її з розрахованою. Але якщо правильно задати глибинну залежність тангенціальної деформації, то співпадання КДВ у принципі досягти можна. Це позначиться на зміні кутових положень додаткових осциляцій КДВ. Так, наприклад, при введенні у кутову змінну множника $\frac{|\gamma_h| \cos \psi}{\sin \Theta_h}$ реалізується випадок кубічної деформації по всій товщині порушеного шару.

10. Диференціальне рівняння Такагі-Топена (4) встановлює зв'язок між профілем зміни міжплощинної відстані та кутовою залежністю амплітуди дифрагованої Х-променевої хвилі. Експериментально визначається КДВ, яка являє собою кутову залежність інтенсивності відбитих Х-про-

$$D = \begin{cases} D_{\max}^H \exp[-(z - R_p^H)^2 / \sigma_1^{H2}], & \text{якщо } z < R_p^H \\ D_{\max}^L \exp[-(z - R_p^L)^2 / \sigma_2^{L2}], & \text{якщо } z \geq R_p^L \end{cases} + D_{\max}^E \exp[-(z - R_p^E)^2 / \sigma^E2], \quad (20)$$

де $D = \frac{\Delta d}{d}$;

z – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу;

R_p^H – точка зшивки асиметричної гавсіани;

σ_1^H , σ_2^L і σ^E – параметри гавсіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

Перший доданок – асиметрична гавсіана – складова профілю, яка пов'язана з ядерними втратами. У другому доданку $R_p^L < 0$, тобто складова профілю, яка пов'язана з електронними втратами, є монотонно-спадною.

12. Порушений шар умовно поділявся на підшари, в кожному з яких відносна деформація вважалася сталою. У зв'язку з тим, що рівняння Такагі в загальному випадку аналітичного розв'язку немає, то амплітуда інтенсивності дифрагованої хвилі обчислювалася за допомогою рекурентних співвідношень, причому для кожного наступного підшару використовувалась амплітуда дифрагованої хвилі від підкладки, ідеальної частини плівки та всіх нижчезалегаючих підшарів.

13. У [10, 11] наведено профіль деформації для плівки ферум-ітрієвого гранату (ФІГ) на підкладці гадоліній-галієвого гранату (ГГГ) з площиною зрізу (111), імплантованої йонами бору з енергією 80 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, який обчислений за експериментальною КДВ, знятою в симетричній геометрії Бреґґа від площини (444). Завдяки удосконаленню методики обчислення профілів деформації [8], що дало змогу провести добре наближення додаткової осциляційної структури на всьому кутовому діязоні, отримано уточнений профіль деформації, який представлений на рис. 7. З рис. 7 видно, що спостерігається дуже добре співпадіння як кутових положень додаткових осциляцій, так і їх інтенсивностей.

менів, причому, фазу дифрагованої хвилі дифрактометричним методом одержати неможливо [7]. Крім того, не існує можливості прямого обчислення профілю за відомою КДВ, у чому й полягає основна проблема при відновленні профілів деформації. Їх доводиться шукати методом підбору або за допомогою спеціальної методики, яка, наприклад, викладена в [8].

11. У [9] показано, що профіль дефектів має дві складові: дефекти, які утворюються внаслідок зіткнень ядер мішені та дефектів, що є результатом збудження електронної підсистеми. Зважаючи на те, що при невеликих дозах профіль деформації пропорційний профілю дефектів, який можна описати сумою асиметричної та спадної гавсіан, профіль деформації $\frac{\Delta d}{d}(z)$ також вибирався у вигляді суми асиметричної та спадної гавсіан:

14. Обчислено також профіль деформації для тієї ж плівки по експериментальній КДВ, знятій в асиметричній геометрії Бреґґа від площини (880) при падінні променя під малим кутом до поверхні кристалу Θ_{ψ} (промінь 1 на рис. 5). На рис. 8 наведено профіль, приведений до нормального напрямку [111], а також експериментальну і розраховану за цим профілем КДВ. Отримана товщина порушеного шару виявилась несуттєво більшою, ніж у профілю, обчисленому для відбивання (444), але сама форма профілів, а також величина і глибина залягання максимальної деформації досить добре співпадають між собою.

Перерахунок максимальної деформації на напрямок [110] за умови нормальної деформації з використанням формул (14) дав значення 0,0037. Відхилення від кута Бреґґа за рахунок зміни міжплощинної відстані для відбивання (880) за формулою (1) становить 12,4 мін., кутове пристосування за умови нормальної деформації, що обчислена за формулами (17), (18) – 8,7 мін. Таким чином, ширина осциляційної структури КДВ повинна становити ~21 мін., що і спостерігаємо на КДВ для (880). Для випадку кубічної деформації вона становить 18,7 мін., і це означає, що результати зйомки тільки під малим кутом падіння не дають гарантованої відповіді на питання про характер деформації. Та ґрунтуючись на результатах дослідження карти оберненого простору для імплантованих йонами гелію плівок із значно більшою дозою, які показали на відсутність розширення плівки в боки [12], можна зробити висновок про нормальний характер деформації і для бору. Підтвердженням нормального характеру деформації досліджуваної плівки також є те, що ширина осциляційної структури експериментальної КДВ для відбивання (880) за кутом падіння Θ_{ψ} (промінь 2 на рис. 5) є набагато меншою і

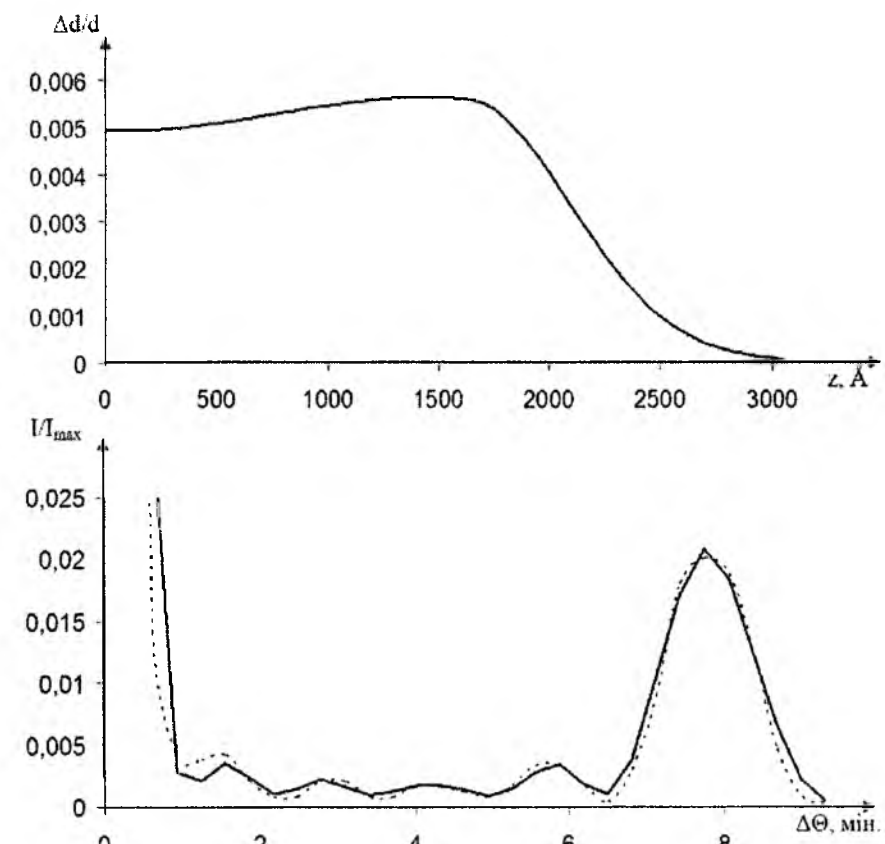


Рис. 7. Профіль деформації, експериментальна (- - -) та розрахована (—) КДВ плівки ФІГ/ГГГ з площиною зрізу (111), імплантованої йонами бору з енергією 80 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, відбиваюча площина – (444).

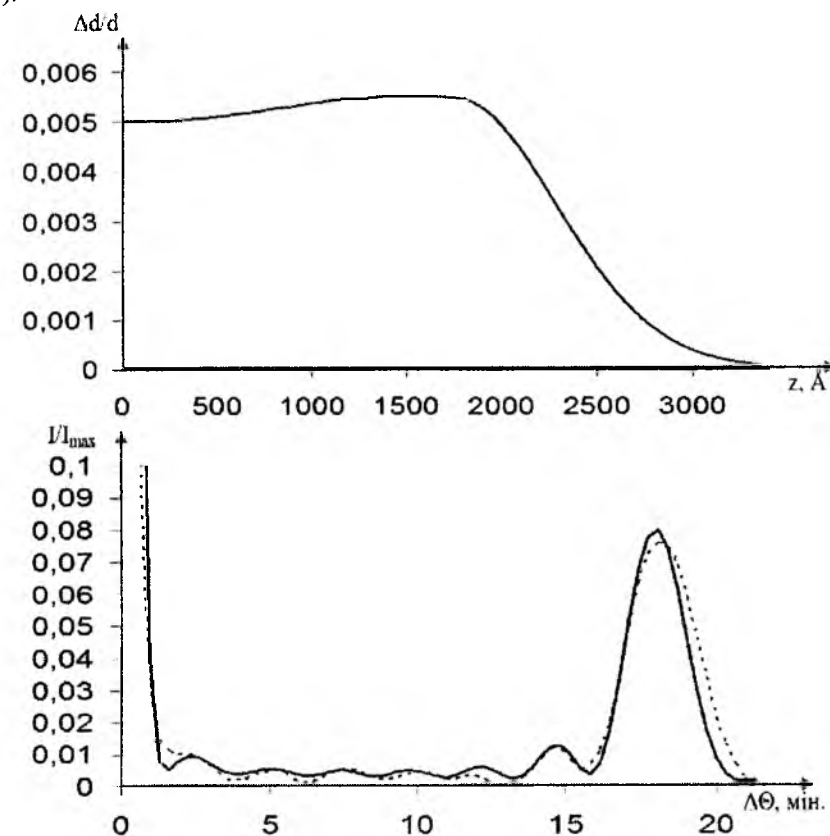


Рис. 8. Профіль деформації, експериментальна (- - -) та розрахована (—) КДВ плівки ФІГ/ГГГ з площиною зрізу (111), імплантованої йонами бору з енергією 80 кеВ і дозою $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, відбиваюча площина – (880).

приблизно відповідає обчисленій за формулою (2). Цей факт надав можливість обчислити профіль деформації для даної плівки одночасно за результатами зйомки двох КДВ, при цьому середнє квадратичне відхилення (СКВ) розрахованої КДВ від експериментальної мінімізується з урахуванням питомого вкладу кожної з них. У результаті

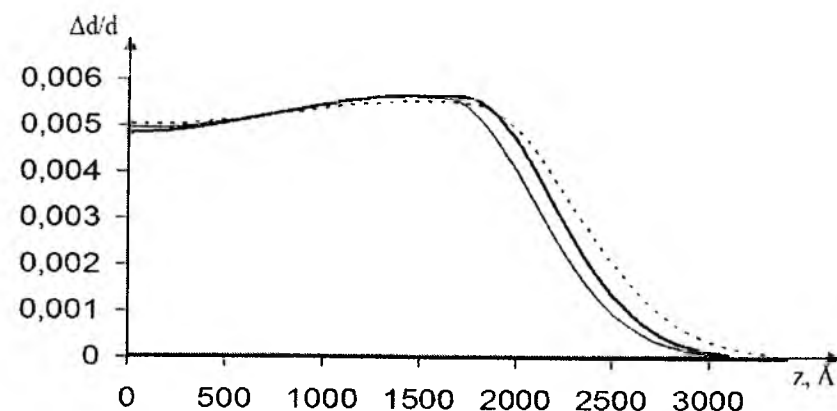


Рис. 9. Профілі деформації: обчислені для відбиваючої площини (444) (—), (880) (- - -) та одночасно за результатами обох зйомок (—).

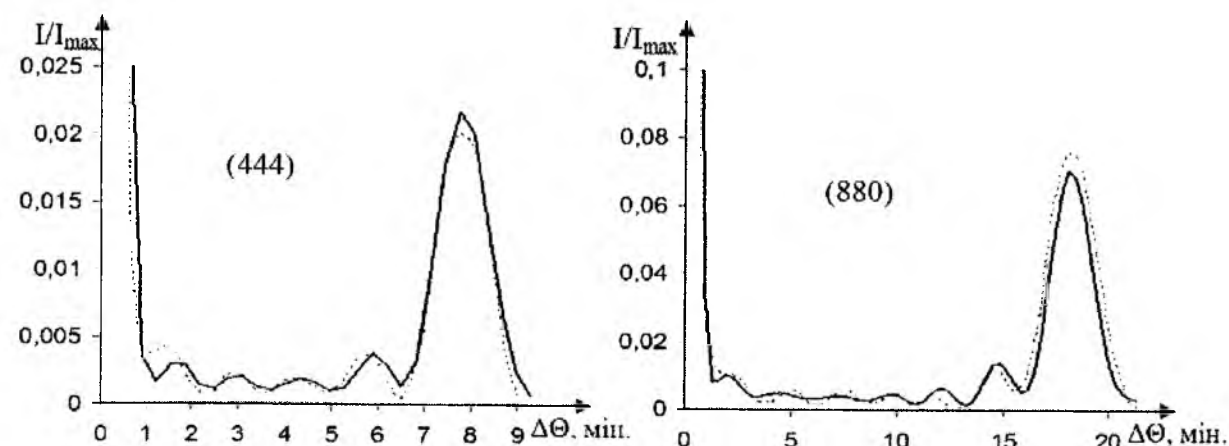


Рис. 10. Експериментальні (- - -) та розраховані (—) за профілем деформації, обчисленим одночасно за результатами обох зйомок, КДВ для відбиваючої площини (444) та (880).

Висновки

1. Під час деформації імплантованої плівки може змінюватись орієнтація площин, непаралельних до поверхні, що призводить до зміщення кутового положення додаткових осциляцій на КДВ. Тому, для коректного обчислення профілю деформації за результатами асиметричної зйомки насамперед необхідно визначитися щодо характеру деформації плівки. Для визначення характеру деформації плівки важливо використовувати результати асиметричної зйомки для обох випадків падіння X-променів на монокристалічний зразок.

2. Встановлено залежності між відносними змінами міжплощинних відстаней у різних кристалографічних напрямках для нормальної деформації та одержано точні формули для кута пристосування для будь-якої заданої деформації

обчислення отримано профіль деформації, який найоптимальніше відповідає результатам обох зйомок (рис. 9). З рис. 10 видно добре співпадіння експериментальних КДВ з розрахованими за знайденим профілем теоретичними КДВ для відбивань (444) та (880).

чарунки у випадку відбиваючої площини (110) і площини зрізу (111).

3. Введення множника $\cos(\Theta_B - \Theta_{in})$ у формулу для проекції вектора оберненої ґратки дало можливість порівнювати між собою профілі деформації, які розраховані за КДВ від різних відбиваючих площин, оскільки приведені до нормалі профілі обов'язково є однаковими і не залежать від розширення плівки в боки. Також з'явилася можливість дати оцінку кутового пристосування і, відповідно, величини тангенціальної деформації, принаймні в найбільш деформованому шарі.

4. Обчислено профіль деформації плівки ферум-ітрієвого гранату на гадоліній-галієвому гранаті, імплантованої йонами бору (енергія 80 кеВ, доза $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), одночасно за результатами двох зйомок: (444) і (880) та одержано добре співпадіння розрахованих КДВ з експериментальними.

Література

1. Kostishyn V.G. Hard bubble suppression in (Ca, Ge)-substituted magnetic epigarnets by high-dose gamma-irradiation / V.G. Kostishyn, L.M. Letyuk, A.G. Kirpenko, A.T. Morchenko, M.N. Shipko // J. Magn. And Magnet. Mater. – 1996. – V. 160. – P. 365-366.
2. Kalandadze L. The influence of dielectric permittivity of the medium on the magneto-optical properties of the magnetite // J. of IEEE Transactions on Magnetics. – 2008. – Vol. 44, N 11. – P. 3293-3296.
3. Kohn V.G., Kovalchuk M.V. On the Theory of External Photoeffect Accompanying X-Ray Diffraction in an Ideal Crystal with Disturbed Surface Layer / Kohn V.G., Kovalchuk M.V. // Phys. stat. sol. A. – 1981. – Vol. 64, N 2. – P. 359-366.
4. Ковальчук М.В., Кон В.Г., Лобанович Э.Ф. Измерение малых деформаций в тонких эпитаксиальных пленках кремния методом фотоэлектронной эмиссии, возбужденной стоячей рентгеновской волной // ФТТ. – 1985. – Т. 27, Вып. 11. – С. 3379-3387.
5. Динамічна дифракція X-променів у багатошарових структурах / О.М. Єфанов, В.П. Кладько, В.Ф. Мачулін, В.Б. Молодкін. – Київ: Наукова думка, 2008. – 220 с.
6. Рентгенодифракционная диагностика упруго-напряженного состояния наногетероструктур / Под ред. Б.С. Карамурзова, Ю.П. Хапачева // Кабардино-Балкарский государственный университет. – Нальчик. – 2008. – 205 с.
7. Гончарский А.В., Степанов А.А. Математические модели и фазовая проблема в обратной задаче рентгеновской дифракции // Математическое моделирование. – 1994. – Т. 6, N 12. – С. 117-127.
8. Структурна діагностика приповерхневих шарів іонно-імплантованих монокристалів та плівок зі структурою гранату / І.П. Яремій, В.І. Кравець, В.М. Пилипів та ін. // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – Вип. 3. – 2007. – С. 59-65.
9. Механізми дефектоутворення при імплантації монокристалів ГГГ іонами В⁺ та He⁺ / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорів, С.І. Яремій та ін. // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 8. – С. 1061-1068.
10. Кравець В.И., Остафійчук Б.К., Олиховский С.И. Определение профиля деформации в ионно-имплантированных пленках железо-иттриевого граната с помощью кинематической теории рассеивания // Металлофізика. – 1991. – Т. 13, № 6. – С. 102-106.
11. Структура приповерхностного слоя феррит-гранатовой пленки, имплантированной ионами бора / Б.К. Остафійчук, В.Д. Федорив, В.И. Кравець и др. // Металлофізика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 2. – С. 67-72.
12. Вплив опромінення іонами He⁺ на дефектну структуру монокристалів ГГГ / С.І. Яремій, В.Д. Федорів, І.П. Яремій та ін. // Науковий вісник Чернівецького національного університету: збірник праць. Фізика. Електроніка. – Чернівці: Рута, 2009. – Вип. 438. – С. 89-94.

Остафійчук Богдан Костянтинович – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Кравець Володимир Іванович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Яремій Іван Петрович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Клюка Світлана Ярославівна – асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики.

Рецензент

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

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.І. Кириченко², Л.М. Кириченко²

Структура та антифрикційні властивості присадок на основі лігандів комплексних сполук купруму (II)

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький національний університет,
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Синтезовані комплексні сполуки міді на основі бензольних і гетероциклічних лігандів. За результатами випробувань на чотирикульовій машині тертя в умовах граничних навантажень показано, що мідні комплекси з гетероциклічними лігандами переважають за протизадирними властивостями мідні комплекси з бензольними лігандами, при цьому зв'язок купруму з киснем та нітрогеном одночасно набагато ефективніший, ніж з кожним першим окремо.

Ключові слова: ліганд, комплексні сполуки, гліцерин, полігліколь, компресорна олива, пластичне мастило, тертя, зношування, навантаження заїдання, знос.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.I. Kyrychenko², L.M. Kyrychenko²

Structure and Antifriction Properties of Additives based on Ligands of Complex Compounds of Copper (II)

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

Complex compounds of copper based on benzene and heterocycle ligands were synthesized. By results of tests on four-bullet friction machine in conditions limit loads has been shown that copper complexes with heterocycle ligands dominate copper complexes with benzene ligands by anti-welding properties, herewith bond of copper with oxygen and nitrogen simultaneously much more effective than with each element separately.

Key words: ligand, complex compounds, glycerine, polyglycols, compressor oil, greases, friction, wear, load binding, wear.

Стаття постуила до редакції 14.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Значний вплив на трибохімічні процеси в контакті пар метал – метал і метал – полімерний композит при наявності на їх поверхнях мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил, чинять протизношувальні та протизадирні присадки – хемічні сполуки, які містять у своїй структурі хемічно-активні атоми N, P, Cl, S, O [1-6]. В умовах граничного тертя дія присадок у значній мірі залежить від їх поверхневої активності, яка характеризується двома основними факторами: фізичною і хемічною адсорбцією

присадок на межі розділу фаз і хемічної активності молекул адсорбента (присадок) у приповерхневому шарі по відношенню до матеріалів пар тертя. Хемічна активність (або трибохемореакційна здатність) присадки визначає характер утворених у перебігу тертя та зношування хемічно-модифікованих поверхневих шарів, структура і енергетика яких має вирішальний вплив на антифрикційні властивості мастил [7].

Ефективність дії присадок залежить від співвідношення вказаних факторів, яке визначається, з одного боку, хемічною будовою і складом присадок, а, з другого боку, умовами тертя та триболо-

гічними параметрами. Саме тому актуальними питаннями фізико-хемічної мотології є:

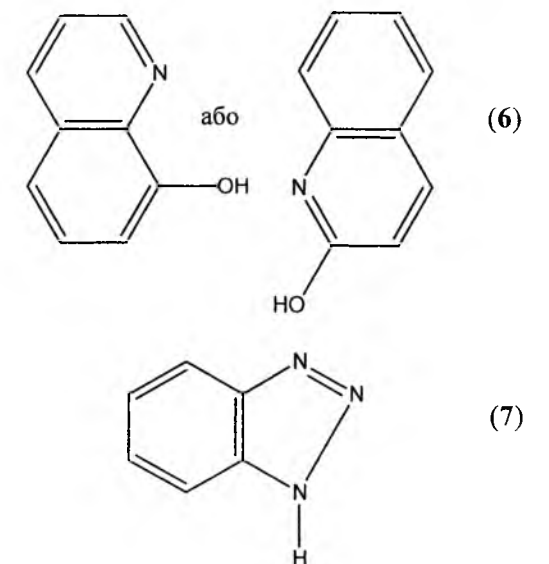
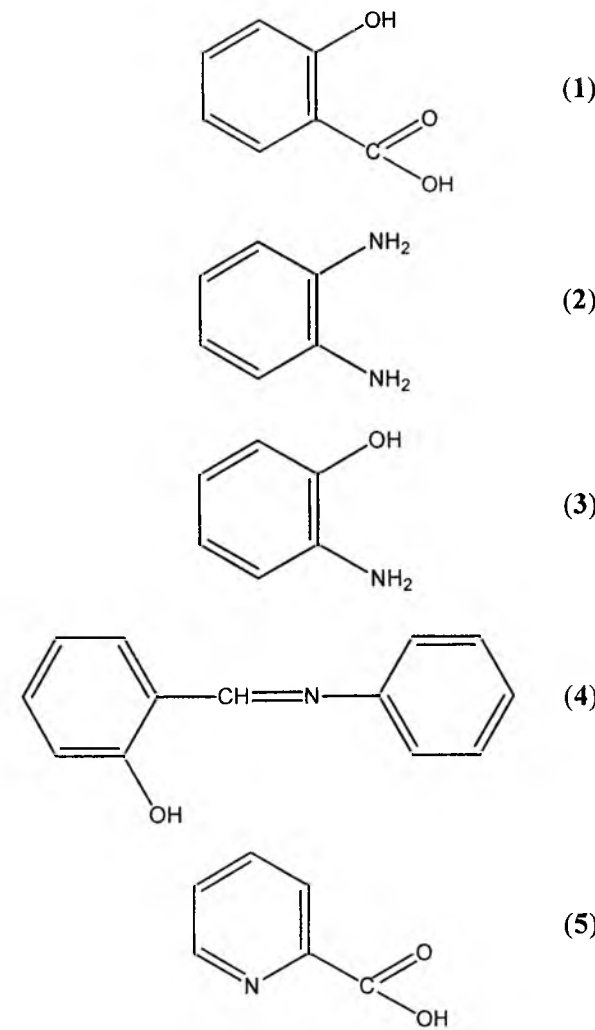
- пошук економічно доступних і, одночасно, хемічно-активних присадок універсальної дії, наприклад, комплексних сполук міді, нікелю, кобальту, які покращують антифрикційні властивості мастил;
- вивчення впливу структури і складу лігандів органічного походження на ефективність комплексних сполук як присадок до мастильних матеріалів пари сталь – сталь і сталь – полімерний композит [7, 8, 46, 47].

I. Експериментальна частина

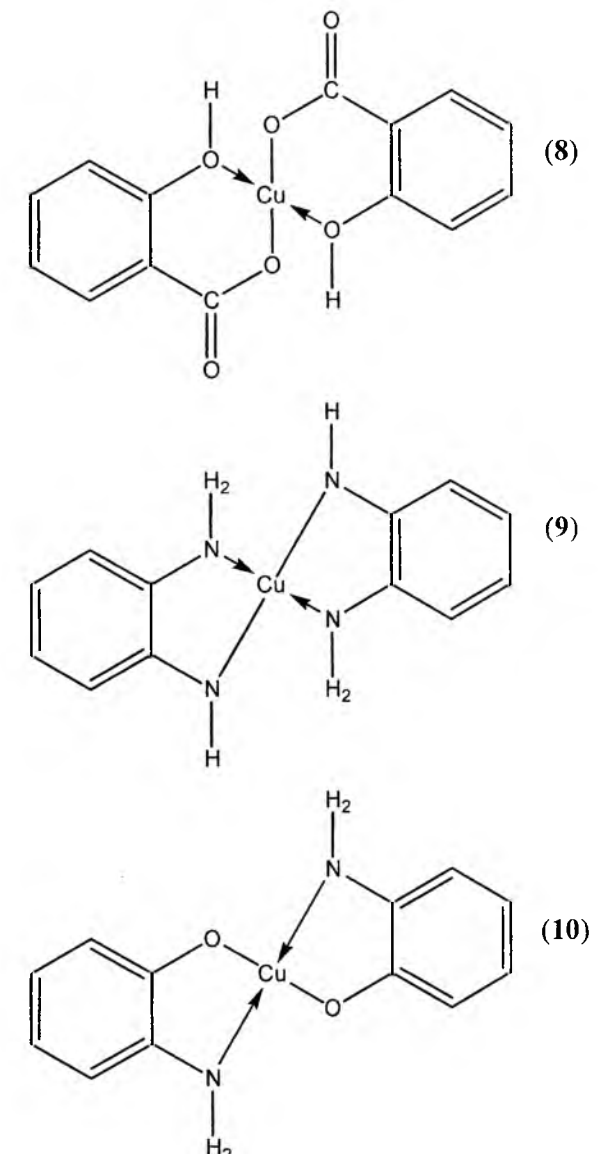
1.1. Досліджені ліганди двох груп, що відрізняються своєю будовою:

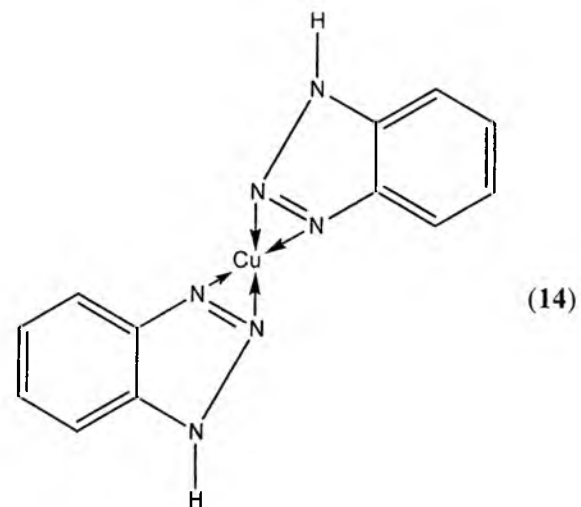
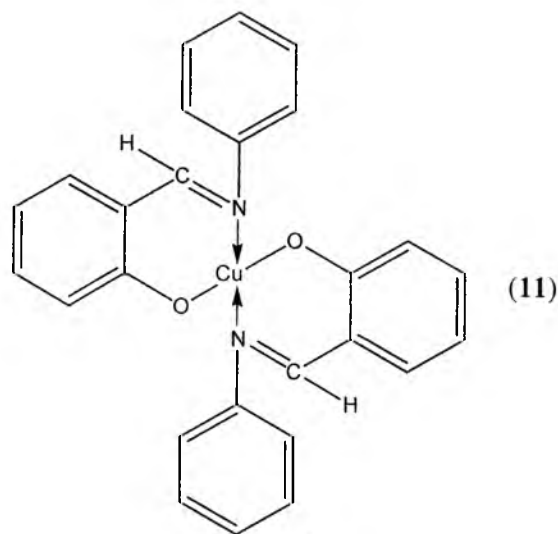
а) похідних бензолу: саліцилова (о-гідроксибензойна) кислота (1); о-фенілендіамін (2); о-амінофенол (3); основа італійського хеміка Г. Шиффа [H. Schiff (1834-1915)] (о-гідрокси-N-бензиліденанілін) (4) [9, 10];

б) гетероциклічні сполуки: піколінова (2-піридинкарбонова) кислота (5); 8-оксихінолін (8-оксисбензо[b]піридин) або 2-оксихінолін (6); бензотриазол (7) [9-11];



Всі розглянуті полідентатні ліганди (1)–(7) утворюють комплексні сполуки з міддю з відповідним металхелатним шести- чи п'ятичленним циклом (8)–(14):



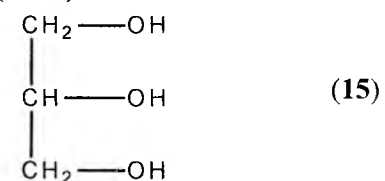


• у формі мідних, нікелевих і кобальтових комплексів;

• у формі вихідних сполук (солей металів і лігандів), які в перебігу тертя та зношування беруть участь у комплексоутворенні за рахунок трибохемоактивації процесу [8, 12, 46, 47].

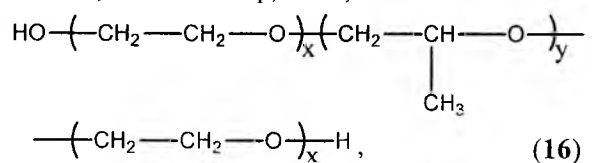
Дисперсійні середовища (мастильні базові оливи) мали таку хемічну будову та хемічні і фізико-механічні властивості:

1. Гліцерин (ч.д.а.):



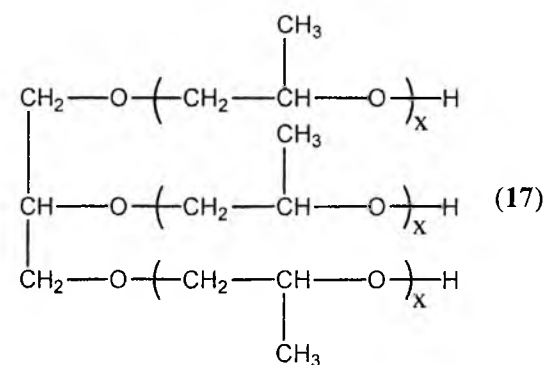
кінематична в'язкість: за 318 К $\nu = 129$ сСт, за 363 К $\nu = 15,6$ сСт; навантаження заїдання: за 318 К $N_i = 275$ Н, за 378 К $N_i = 86$ Н; знос під час навантаження (4 год.): $N_i = 82$ Н $d_i = 0,64$ мм.

2. Лапрол 2502-2-70 – статистичний кополімер оксиду пропілену та етилену (НВЗ «Полімерсинтез», м. Володимир, Росія):



густина за 303 К $\rho = 1078$ кг/м³; середня молекулярна маса $M = 2500$; 70% оксіетиленових груп; кінематична в'язкість за 303 К $\nu = 417$ сСт, за 313 К $\nu = 269$ сСт, за 373 К $\nu = 54$ сСт; концентрація ОН-груп $C = 1,37\%$; рН 6,6; динамічна в'язкість за 298 К $\eta = 504$ сПз, за 303 К $\eta = 353$ сПз; кислотне число $K = 0,02-0,03$ мг КОН/г; температура спалаху в закритому тиглі $T_{сп} = 489$ К; температура застигання $T_{зг} \leq 276$ К.

3. Лапрол 3003 – розгалужений пропіленгліколь на основі гліцерину (НВО «Полімерсинтез», м. Володимир, Росія): $M = 3000$; кінематична в'язкість за 303 К $\nu = 295$ сСт, за 313 К $\nu = 266$ сСт, за 363 К $\nu = 46$ сСт; навантаження заїдання $N_i = 320$ Н; знос за 4 год. $N_i = 82$ Н $d_i = 0,52$ мм:



4. Вуглеводневі нафтові компресорні оливи КС-19 та 12(М). Компресорна олива-12(М): кінематична в'язкість: за 313 К $\nu = 109,8$ сСт, за 363 К $\nu = 19,5$ сСт; за 373 К $\nu = 11,5$ сСт; навантаження заїдання: за 318 К $N_i = 278$ Н, за 378 К $N_i = 82$ Н; знос під час навантаження (4 год.): $N_i = 82$ Н $d_i = 0,92$ мм, $N_i = 287$ Н $d_i = 3,50$ мм; густина: за 318 К $\rho = 883$ кг/м³, за 363 К $\rho = 861$ кг/м³.

5. ЦИАТИМ-205 [13, 14] – нафтове вуглеводневе пластичне мастило, яке одержують шляхом загущення суміші глибокоочищених в'язких нафтових оливо, наприклад, вазелінового медичного та парфумного (85:15), білим церезином (45%) (лат. сега – віск). Білий церезин уявляє собою суміш твердих ациклічних і циклічних високомолекулярних насичених вуглеводнів, яку одержують з озокериту або певних продуктів нафтопереробки [15]. Температурний діапазон застосування: 253-333 К, нижня температура використання у вузлах з'єднань: $t_{в} \geq 253$ К (рухомі), $t_{в} \geq 223$ К (нерухомі). Мастило стабільне під час контакту з концентрованими неорганічними кислотами та їх паром, малостійке до кисню, водостійке. Корозійна стійкість сталі, алюмінію (позитивна за 333 К 24 год.), інтенсивність корозії за 30 міс. (максимум 10 бал.): 0,6 бали (внутрішня консервація), 4,6 бали (зовнішня консервація); температура краплепадіння $t_{кр} \geq 338$ К (343-350 К); межа міцності під час зсуву: $\tau \geq 1,2$ кПа (293 К), $\tau = 0,4-0,8$ кПа (323 К), $\tau = 0$ кПа (353 К); динамічна в'язкість (за температури): $\eta = 35-60$ кПз (258 К), $\eta = 15-25$ кПз (273 К), $\eta = 1-3$ кПз (293 К); колоїдна стабільність 1-3%; межа міцності на розрив за 293 К: $\sigma_p > 5$ кПа (вихідний стан), $\sigma_p = 3$ кПа (після руйнування), $\sigma_p > 2$ кПа (після 5 діб відпочинку); випаровуваність (за 1 год.): 0,8% (373 К); 15% (423 К).

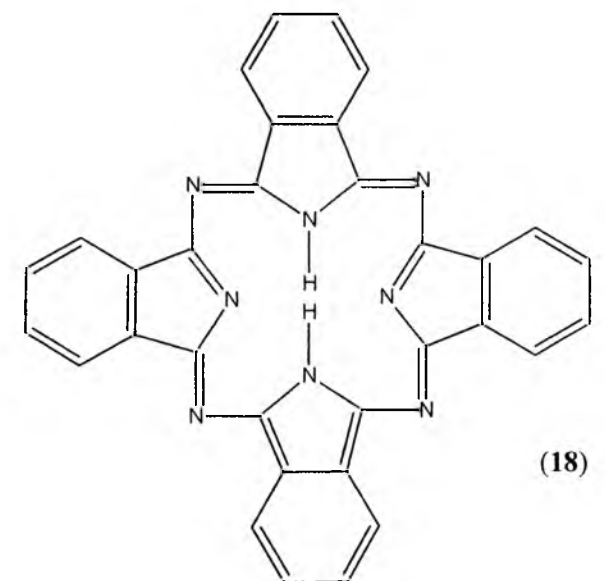
6. Анальогі присадок як об'єкти порівняння.

1. Відомо [14, 31, 32] застосування високодисперсних природних та синтетичних пігментів як загусників (20-50%) вуглеводневих оливо і синтетичних рідин [33, 34] та пластичних мастил, наприклад, у мастило № 158 [14] на основі авіаційної оливи МС-20, загущеної літєвими (16%) та калієвими (4%) милами стеаринової і рицинової кислот та каніфолі (12:4,5:0,7), вводять 1,7% фталоціаніну міді. Пігменти, як загусники та добавки, характеризуються високою здатністю до структуротворення в базових оливах, високою хемічною та термічною стабільністю, антиокси-

даційними та протизносними властивостями, нерозчинністю у воді, спиртах, оливах [31, 44, 45]. До таких пігментів відносять фталоціаніни (безметалеві), фталоціаніни міді (Cu), індантрони (безметалеві), ізовілантрони (безметалеві), індіго (безметалеві), барвалан чорний М (Сг), активний жовтий світлостійкий 2ЧТ (Cu), аніонний коричневий 5«3» М (Fe), активний яскравоблакитний 5«3» Ш тощо [14, 31, 32, 35-43].

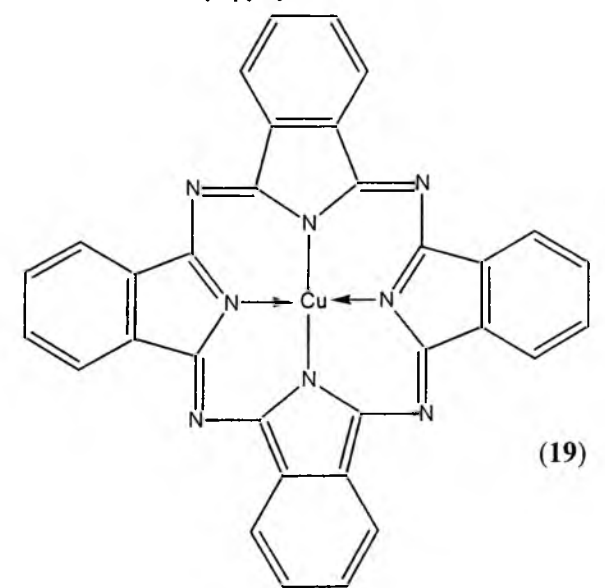
В якості модельних сполук порівняння вибрали два пігменти [31, 36]:

• **неметалевий фталоціанін** (пігмент зелено-блакитний фталоціаніновий), що не містить координаційно зв'язаний атом купруму:



[емпірична формула $C_{32}H_{18}N_8$; молекулярна маса 514,55; частинки плоско-прямокутної форми довжиною 0,05-0,5 мкм, відношення довжини до ширини від 1 до 10 (частинки утворюють агломерати довжиною 0,3-2 мкм, шириною 0,1-0,6 мкм)];

• **фталоціанін міді** (пігмент блакитний фталоціаніновий), що містить координаційно зв'язаний атом купруму:



1.2. Зразки мастильних композицій одержували шляхом введення у базове дисперсійне середовище (гліцерин, полігліколі, компресорні оливи КС-19 та 12(М), авіаційна олива МС-20 та вуглеводневе пластичне мастило тощо) сполук (8) – (14) у кількості 0,002 моля на 50 г мастильної основи. Причому, вивчалися два варіанти використання присадок:

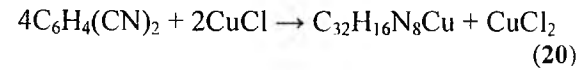
[емпірична формула $C_{32}H_{16}N_8Cu$; на повітрі не розкладається до 773 К; нерозчинний у воді, спиртах, нафтових оливах та у багатьох органічних розчинниках; світло та термостійкий; молекулярна маса 576,10; частинки плоско-прямокутної форми довжиною 0,1-0,2 мкм, відношення довжини до ширини від 2 до 5 (рідко зустрічаються голковидні частинки)].

Фталоціянини [33, 34] одержують нагріванням ароматичних о-дикарбонових кислот або їх ангідридів з амоніаком або сполуками, які розкладаються з виділенням амоніака, наприклад, сечовини [31]. Реакцію здійснюють у середовищі розчинника, наприклад, трихлорбензола, або без розчинника за участю каталізаторів – пентаоксиду, молібдата амоніака, борної кислоти тощо [31].

За [31, 33, 34] пігмент (18) отримували з натрієвої солі фталоціянина, яку добували під час взаємодії фталонітрилу з алкоголятом натра у високомолекулярному спирту з високою температурою кипіння.

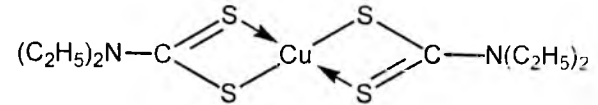
За [31, 33, 34] фталоціянин міді (19) отримували, нагріваючи суміш фталонітрилу з $CuCl$ до 415-420 К (температура топлення фталонітрила

$T_{тон}=414$ К) і далі використовуючи екзотермічну реакцію (533-573 К) утворення фталоціянину міді:



Перед введенням в базову компресорну оливу 12(М) фталоціянінові пігменти (18), (19) термооброблювали за 493-498 К для видалення домішок.

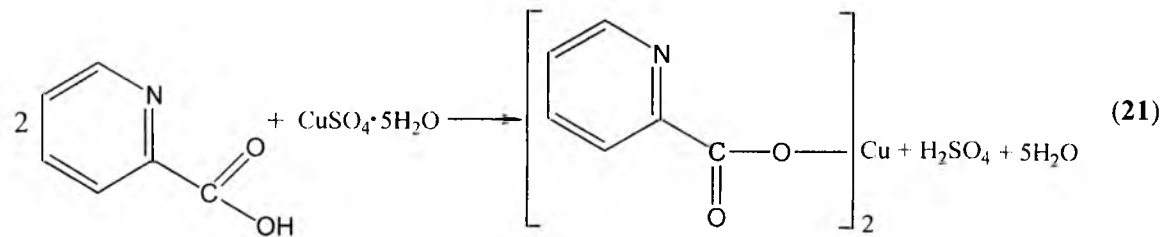
2. Об'єктом порівняння також вибраний мідний комплекс диетилдитіокарбоната (ДЕДТК):



1.3. Технологія отримання присадок.

1. Приклад 1: Отримання мідної кислоти:

13 г піколінової кислоти розчиняли в 70 мл води під час нагрівання до 343 К і змішували з розчином, який містив $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у 50 мл води; розчин охолоджували з метою найповнішої кристалізації на протязі 12 год. за 293 К; потім кристали промивали на фільтрі до практично повної відсутності сульфат-йонів. Процес утворення мідної солі можна показати за рівнянням хемічної реакції:



2. Приклад 2: Отримання мідного комплексу піколінової кислоти в гліцерині: мідну сіль піколінової кислоти розчиняли за 293 К в розчині, який складається з 3 г КОН та 60 мл гліцерину. При повному розчиненні солі в лужно-гліцериновому середовищі утворюється інтенсивний синій розчин мідного комплексу (21), який містить: гліцерину – 71 г (78%), моногліцерату калію – 5 г (5,5%), мідного комплексу піколінової кислоти – 15 г (16,5%).

3. Приклад 3: Можливий інший варіант одержання мідного комплексу піколінової кислоти: 43 г піколінової кислоти розчиняли в розчині 40 мл гліцерину + 3 г КОН під час нагрівання до 373 К; потім готували розчин 15 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 30 мл гліцерину під час нагрівання, при цьому утворюється розчин мідного комплексу з невеликою домішкою мідної солі кислоти. До того ж сульфат-йони, що внесені у розчин з сульфатом міді, залишаються у даному розчині.

Склад розчину практично такий же, як і в порошковому варіанті: гліцерин – 82 г (84%), моногліцерат калію – 5 г (4,2%), мідної солі піколінової кислоти – 6 г (4,9%), мідного комплексу – 6,9%.

4. Приклад 4: Дослідження фізико-хемічних основ одержання нових присадок привели до розробки методики синтезу мідного комплексу 8-оксихіноліна. Даний комплекс має такий склад: гліцерин – 75,9%; моногліцерат калію – 5,3%; мідний комплекс 8-оксихіноліна – 18,8%.

5. Технологія одержання мастил:

1) 5 г розчину мідного комплексу (12) додавали до 95 г мінеральної оливи КС-19 та інтенсивно диспергували у пропелерній мішалці 10 хв. за 500 об./хв. Отримували мастильну композицію складу: мінеральна олива КС-19 95%, гліцерин 3,9%, моногліцерат калію 0,275%, мідний комплекс (12) піколінової кислоти 0,825%;

2) 25 г розчину мідного комплексу (12) додавали до 75 г мінеральної оливи КС-19; інтенсивно диспергували 10 хв. при 500 об./хв. Отримували мастильну композицію складу: мінеральна олива КС-19 75%, гліцерин 19,5%, моногліцерат калію 1,375%, мідний комплекс (12) 4,125%.

Отже, в цілому можна констатувати, що розроблені оптимальні композиції мастил на основі гліцерину як дисперсної фази і мідних комплексів окси- чи карбоксигетероциклів як присадок (протизношувальних і протизадирних).

Композиція 1: гліцерин 3,9 – 19,5%; моногліцерат калію 0,265 – 1,375%; мідний комплекс піколінової кислоти (12) 0,825 – 4,125%; синтетична рідина (дисперсне середовище) – решта до 100%.

Композиція 2: гліцерин 3,795 – 18,975%; моногліцерат калію – 0,265 – 1,325%; мідний комплекс 2-окси- або 8-оксихіноліна (13) 0,94-4,7%; дисперсне середовище (мінеральні або синтетичні в'язкі рідини) – решта до 100%.

1.4. Дослідження впливу структури лігандів на антифрикційні властивості композицій на основі мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил на їх основі проводились на модифікованій чотирикульовій машині тертя (ЧКМТ) ХТІ-72М (рис. 1) [16-21]. Кульки діаметром $12,70 \pm 0,02$ мм (калібровані) із сталі ШХ15 хемічного складу:

$C = 1,00^{+0,10}_{-0,05}\%$; $Mn = 0,28^{+0,12}_{-0,13}\%$; $Si = 0,25 \pm 0,10\%$;

$Cr = 1,48^{+0,17}_{-0,18}\%$, загартованої (~ 1123 К) з низьким відпуском (4 год., 423-473 К) з твердістю кульок HRC 62-66; шорсткість поверхні $\nabla 9 - \nabla 10$ ($Ra_0 = 0,32 - 0,16$ мкм; $Rz_0 = 1,6 - 0,8$ мкм) [22-25].

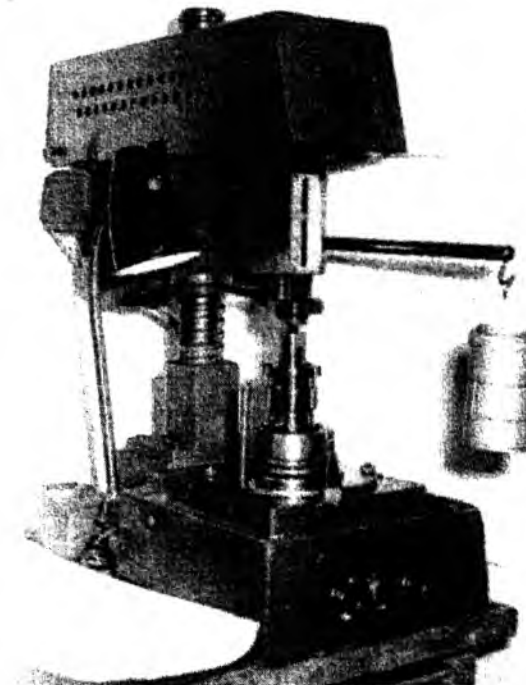


Рис. 1. Чотирикульова машина тертя (ЧКМТ) ХТІ-72М (загальний вигляд).

Умови досліджень:

а) навантажувальну здатність (навантаження заїдання) на три кулі N (відповідно, на одну кулю: $N_i = 0,4086N$) визначали на протязі 15 с на кожному ступені навантаги від $N = 200$ Н ($N_i = 82$ Н) до $N = 10000$ Н ($N_i = 4086$ Н) за 660 обертів верхньої кулі за хвилину (частота обертання 11 с^{-1});

б) протизносні властивості визначали за середнім діаметром плями зносу за 4 год. випробувань при нормальному навантаженні на верхню

кульку $N = 164$ Н ($N_i = 67$ Н) та $N = 328$ Н ($N_i = 134$ Н) за 660 обертів верхньої кулі за хвилину.

Для кожного з досліджених зразків одержані значення таких показників антифрикційних властивостей: критичне навантаження на одну кулю N_c , навантаження зварювання $N_{зв}$, індекс задиру I_z , середній діаметр плями зносу однієї кулі d_i .

II. Результати та обговорення

1. Результати досліджень (табл. 1, 2, рис. 2-5) показують, що легування дисперсійних середовищ комплексними сполуками міді (8)-(14) лігандів (1)-(7) приводить до високих антифрикційних властивостей композицій. Тобто, в цілому, сам процес трибохемоактивованого комплексоутворення позитивно впливає на фізико-хемічні процеси в динамічному високонавантаженому контакті твердих тіл (табл. 1, 2). У той же час, зміна типу лігандів (1)-(7) і, відповідно, Cu-комплексів (8)-(14) призводить до значних коливань антифрикційних властивостей мастильних композицій. Зокрема, встановлено, що Cu-комплекси (8)-(11) лігандів бензольного ряду (1)-(4) показують нижчі результати у порівнянні з лігандами гетероциклічного ряду (5)-(7) і, відповідно, комплексів (12)-(14) (табл. 1). Хоча, слід було чекати протилежних результатів з огляду на меншу ароматичність гетероциклів у порівнянні з бензольними циклами. Проте, враховуючи можливість додаткової фіксації на поверхні тертя молекул комплексів (12)-(14) за рахунок лігандного гетероциклічного азоту (5)-(7) – сильного електродонора – стабільність поверхневого шару в зоні тертя повинна зростати, а разом з нею покращуватися й антифрикційні властивості мастильних композицій, особливо протизадирні.

Таблиця 1

Антифрикційні властивості 30% Cu-комплексів присадок бензольного ряду (8)-(11) та гетероциклічного ряду (12)-(14) у гліцерині під час машення пари сталь – сталь

Ліганд	Присадка	Випробування на ЧКМТ	
		Критичне навантаження на 1 кульку N_i , Н	Середній діаметр плями зносу d_i [мм] за 4 год., навантаження на 1 кульку $N_i = 67$ Н
(1)	(8)	1200	0,94
(2)	(9)	1050	0,88
(3)	(10)	1480	1,09
(4)	(11)	1540	1,21
(5)	(12)	2265	1,41
(6)	(13)	3200	1,32
(7)	(14)	2060	1,30

Таблиця 2

Вплив природи дисперсійного середовища, сполук міді (II), оксиду міді (II), колоїдної міді та твердих мастил на антифрикційні властивості мастильних композицій у парі сталь – сталь

Базисні мастила та рідини	Присадки	Випробування на ЧКМТ		
		Критичне навантаження на 1 кульку N_i , Н	Середній діаметр плями зносу d_i [мм] за 4 год. та умов навантаження:	
			N=164 Н ($N_i=67Н$)	N=328 Н ($N_i=134Н$)
1. Компресорна олива 12(М)	–	320	0,88	1,29
Те саме	30% фталоціянина	410	0,78	1,16
Те саме	30% фталоціянина міді	720	0,82	1,22
2. Компресорна олива КС-19	–	350	1,08	1,47
Те саме	10% гліцератного комплексу міді (II) (ГКМ)	514	0,98	1,38
Те саме	10% ГКМ + 7% CuO	402	1,08	1,41
Те саме	10% ГКМ + 8% CuO + 7% Cu ⁰ (колоїдної)	360	1,12	1,58
Те саме	30% мідного (II) комплексу піколінової кислоти розчину гліцерину (МКПК-Г)	680	0,96	1,34
3. Гліцерин	–	394	0,64	1,47
Те саме	10% ГКМ	1845	1,93	2,37
Те саме	30% МКПК-Г	2265	1,41	1,00
Те саме	30% мідного комплексу 8-оксихіноліна розчину гліцерина	3200	1,32	1,74
4. Лапрол-3003	–	685	0,62	0,93
Те саме	8% CuO	800	0,76	1,15
Те саме	30% МКПК-Г + 8% CuO	820	0,82	1,20
Те саме	30% МКПК-Г	860	0,86	1,21
Те саме	10% ГКМ	780	0,90	1,28
Те саме	10% PbS	1100	0,78	1,25
Те саме	10% MoS ₂	1210	0,72	1,15
5. Лапрол-2502-2-70	–	817	0,60	0,90
Те саме	18,5% ГКМ	1870	0,88	1,24
Те саме	16,5% МКПК-Г (без SO ₄ ²⁻) + 5,5% моногліцерату калію (МГК)	2738	0,80	1,17
Те саме	16,5% МКПК-Г (з SO ₄ ²⁻) + 5,5% МГК	1226	0,70	1,05
6. ЦИАТИМ-205	–	270	0,74	1,08
ЦИАТИМ-205	8% CuO + 8% Cu ⁰ (колоїдної)	1320	1,11	1,39
ЦИАТИМ-205	15% МКПК + 8% CuO + 7% Cu ⁰ (колоїдної)	1560	1,08	1,36
ЦИАТИМ-205	20% ГКМ + 7% CuO + 8% Cu ⁰ (колоїдної)	1440	0,97	1,32
7. Ріпакова олива сульфидована [6] 98% (6% S)	6% сірки + 2% мідної (II) солі піколінової кислоти	1600	0,46	0,72
50% (6% S)	6% сірки + 50% МКПК-Г	2100	0,94	1,31

2. Аналіза результатів, зведених у табл. 1, дозволяє зробити наступні висновки:

- трибохімічна активність присадок (8)-(14) на поверхні тертя метал – метал визначається зв'язками Cu з O та N;

- так для Cu-комплексів (8)-(11) з лігандами бензолного ряду (1)-(4), якщо Cu зв'язаний лише з киснем (8) або нітрогеном (9), то протизадирні властивості є нижчими (при цьому кисень більш ефективний, ніж нітроген), порівняно з комплексами, у яких Cu одночасно зв'язаний як з киснем, так і з нітрогеном (10), (11), при цьому збільшення ароматизації ліганда (4) комплексу (11) позитивно впливає на протизадирні властивості, що можна пояснити двома неантогоністичними (але й не синергетичними) процесами: вибірконим переносом Cu в контакт і утворенням полімерів тертя;

- для Cu-комплексів (12)-(14) з лігандами гетероциклічного ряду (5)-(7) спостерігаються найвищі показники протизадирних властивостей ($N_i=2060-3200$ Н для гетероциклічних лігандів порівняно з $N_i=1050-1540$ Н для бензолного ряду лігандів);

- порівняння Cu-комплексів (12), (13) з (14) виявляє, що й для гетероциклічних лігандів характерна закономірність, яка існує для бензолних лігандів: Cu-комплекси, у яких Cu зв'язаний одночасно з киснем й нітрогеном (12), (13), мають більші показники протизадирних властивостей, ніж лише з нітрогеном (14).

Слід підкреслити, що рівень протизношувальних властивостей досліджених композицій знаходиться в оберненій залежності від величини протизадирних характеристик: чим вище N_i , N_{zv} і I_3 , тим більшим є діаметр плями зносу d_i . Пояснити цей ефект можливо з позицій термоди-

намічної стабільності комплексів міді: чим міцнішим є виникаючий комплекс, тим сильніше він «втягує» атом металу з його кристалу під час тертя та зношування і, чим слабшим є зв'язок металокомплекс-метал ґратки, тим легшим буде відрив атома металу в зоні тертя і перенесення його в об'єм мастильного матеріалу, тим більшою буде пляма зносу (d_i) [8, 26, 27].

Далі розглянемо найбільш ефективні присадки на основі піколінової кислоти (5), (12) та 8-оксихіноліна (6), (13).

3. Дослідженням встановлено, що найбільш доцільним є внесення до складу компресорної оливи КС-19 такої присадки як гліцератний комплекс міді ГКМ (рис. 2-4; табл. 2). Як видно з рис. 2-4; табл. 2, додавання комплексних присадок ГКМ з добавками CuO та колоїдної міді Cu⁰ до компресорної оливи КС-19 не приводить до суттєвого покращення його антифрикційних властивостей.

Порівняння мідних комплексів, що введені в компресорні оливи 12(М) та КС-19 показало, що під час введення 30% фталоціянину міді навантаження заїдання зростає у 2,25 рази, а знос зменшується у 1,07 (67 Н) та у 1,06 (134 Н) рази; під час введення 30% МКПК-Г навантаження заїдання зростає в 1,94 рази, а знос зменшується в 1,13 (67 Н) та 1,10 (134 Н) рази, тобто суттєвого покращення протизношувальних властивостей не спостерігається, що є характерним для вуглеводневої базової оливи під час введення будь-якого мідного комплексу, спостерігається зростання навантажувальної здатності у 1,94-2,25 рази.

Найбільшу ефективність проти заїдання поверхонь сталі проявляють мідні комплекси на основі таких лігандів як піколінова кислота чи 8-оксихінолін за умови приготування їх у

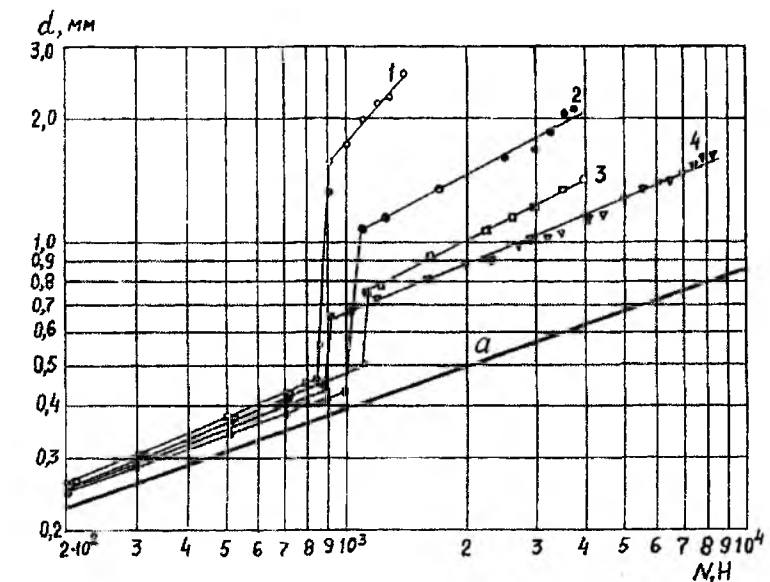


Рис. 2. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) компресорної вуглеводневої оливи КС-19 (1) і композицій на її основі з присадками: 2 – 16% гліцератного комплексу міді + CuO; 3 – 20% гліцератного комплексу міді; 4 – 15% гліцератного комплексу міді + 4% CuO + 4% Cu⁰; а – лінія пружної деформації за Герцем.

гліцериновому розчині. Комплексні сполуки міді з циклічними лігандами є хемічно-активні присадки, що беруть участь у створенні (за рахунок механо-хемічних реакцій в зоні тертя) енергетично-стійкого поверхневого шару, який забезпечує високі антифрикційні властивості мастил в умовах граничного змащення та ефекту вибіркового переносу міді [7, 8, 12]. При введенні в полігліколь Лапрол-3003 мідьорганічних комплексних сполук критичне навантаження зростає у 1,14-1,26 рази при одночасному невеликому збільшенні діаметра плями зносу ($d=0,8-0,9$ мм).

Для покращення антифрикційних властивостей полігліколя Лапрол-3003 більш доцільно вводити до його складу такі присадки як халькогеніди металів. Так, Лапрол-3003 з присадкою сульфід плюмбуму (II) та дисульфід молібдену мають значно кращі протизадирні властивості ($N_i = 1100$ Н та $N_i = 1210$ Н, відповідно), ніж ця ж полігліколева олива без присадки ($N_i = 685$ Н).

4. **Результати досліджень показують**, що найбільш ефективними присадками є комплексні сполуки на основі гетероциклічних лігандів (піколінової кислоти та 8-оксихіноліна), які забезпечують високі антифрикційні властивості

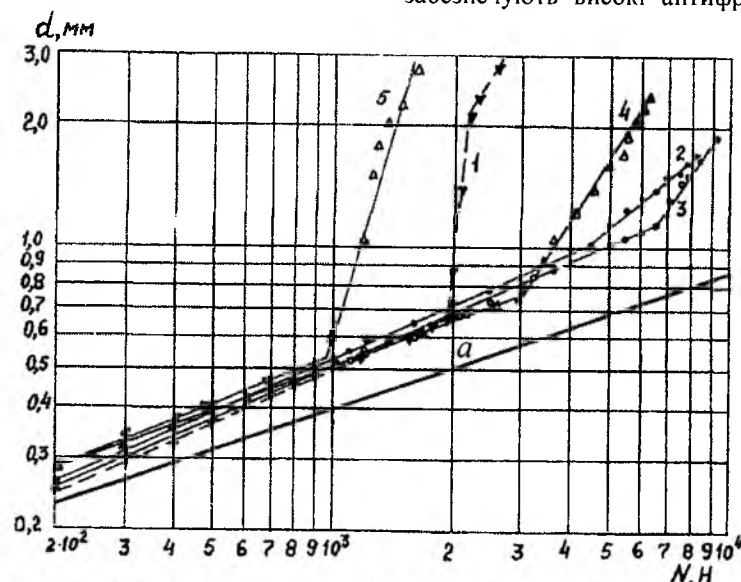


Рис. 3. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) гліцерину (5), полігліколя Лапрол 2502 (1), і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 18,5% гліцератного комплексу міді; 3 – 16,5% мідного комплексу на основі піколінової кислоти без аніона SO_4^{2-} + 5,5% моногліцерата калію; 4 – 16,5% мідного комплексу піколінової кислоти з SO_4^{2-} + 5,5% моногліцерата калію; *a* – лінія пружної деформації за Герцем.

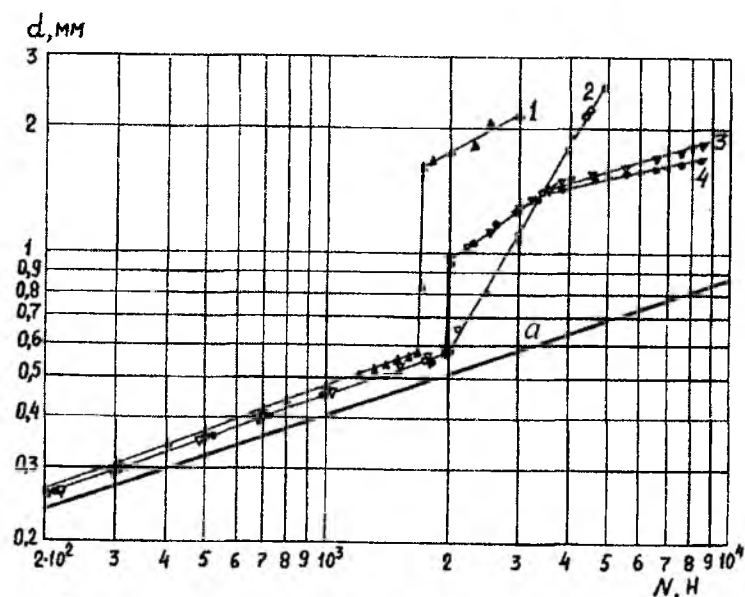


Рис. 4. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) полігліколя Лапрола 3003 (1) і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 15% CuO ; 3 – 15% мідного комплексу розчину на основі піколінової кислоти; 4 – 10% мідного комплексу розчину на основі піколінової кислоти + 10% CuO ; *a* – лінія пружної деформації за Герцем.

мастильних композицій (табл. 2, рис. 2-4). Причому, такі ліганди можуть використовуватись у двох варіантах:

а) у структурі комплексних сполук міді (II) або нікелю та кобальту, приготовлених заздалегідь присадок;

б) як сполуки, які утворюють мідні комплекси на металізованих (Cu, Ni, Co, Cu+Ni, Cu+Co, Ni+Co) вуглецевих волокнах або дисперсному графіті;

в) як вихідні сполуки, які беруть участь у комплексоутворенні з міддю (II) під час тертя за рахунок трибоактивації (наприклад, мідна сіль піколінової кислоти, зокрема найефективніше у формі розчинів у гліцерині).

Як видно з рис. 2-4, критичне навантаження мастильних композицій зростає в 2,8-4,8 рази. Крім того, значно покращуються протизношувальні властивості мастильних композицій на основі сульфидованої ріпакової оливи [6] у випадку добавки згаданих присадок мідної (II) солі піколінової кислоти чи гліцеринового розчину мідного (II) комплексу піколінової кислоти.

Важливо підкреслити, що ці присадки – комплексні сполуки – ефективно працюють і в складі пластичних мастил, наприклад, на основі вуглеводневого мастила ЦИАТИМ-205 (рис. 5). Вони покращують, перш за все, протизадирні властивості [27]. Тому, до складу цих композицій необхідно додатково вводити протизношувальні присадки.

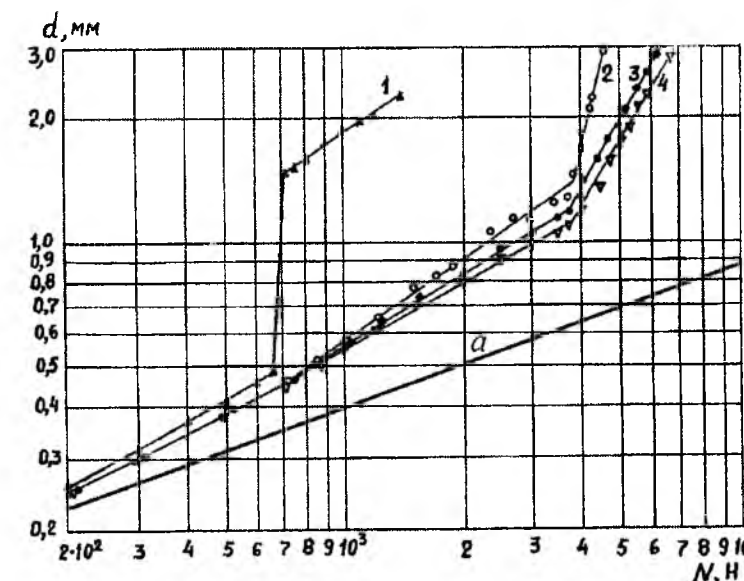


Рис. 5. Залежність діаметра плями зносу від навантаження під час дослідження на ЧКМТ ($n=660$ об./хв.) пластичного мастила на основі вуглеводневої оливи та вуглеводневого загущувача ЦИАТИМ-205 (1) і мастильних композицій на його основі з присадками: 2 – 8% Cu^0 (колоїдний) + 8% CuO ; 3 – 20% гліцератного комплексу міді + 7% CuO + 8% Cu^0 (колоїдний); 4 – 15% мідного комплексу піколінової кислоти (розчин) + 8% CuO + 7% Cu^0 (колоїдний); *a* – лінія пружної деформації за Герцем.

Висновки

1. **Найбільш ефективними присадками** до мастильних композицій на основі мінеральних олив, синтетичних рідин та пластичних мастил на їх основі є азотисті гетероциклічні ліганди типу піколінової кислоти чи 8-оксихіноліна, які можна використовувати як у формі комплексних сполук міді (II), так і у формі окремих компонентів для трибоактивованого комплексоутворення в зоні тертя чи створення комплексів міді на мідних вуглецевих волокнах або дисперсних графітах.

2. **Мідне комплексоутворення під час тертя** та зношування є ефективним процесом забезпечення високих протизадирних властивостей мастильних матеріалів у парі сталь – сталь, особливо у присутності органічних сполук із сіркою, що

дозволяє зробити висновок про високі протизносні властивості цих комплексів у парі сталь (або мідні стопи) – полімерний композит.

3. **На підставі проведених досліджень** розроблена технологія мастильних композицій на основі мінеральних олив і синтетичних рідин, які містять 5-25% мідного комплексного розчину, який складається з 78% гліцерину, 5,5% моногліцерату калію та 16,5% мідного комплексу оксипіколінової кислоти або 75,9% гліцерину, 5,3% моногліцерату та 18,8% мідного комплексу 8-оксихіноліна [28].

4. **Розроблена технологія отримання** комплексів міді з лігандами бензольного та гетероциклічного рядів дозволяє модифікувати вуглецеві волокна, що оміднені за технологією [29] для створення полімерних композицій [30].

Література

1. **Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д.** Использование машин с точечным контактом тел трение та оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Метод испытаний на изнашивание. – Москва: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 152-163.
2. **Баркрофт Ф.Т., Даниел С.Г.** Действие нейтральных органических фосфатов как присадок против заедания // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 7-24.
3. **Годфрей Д.** Механизм смазочного действия трикрезилфосфата при трении стали // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 25-42.
4. **Клаус Е.Е., Бибер Х.Е.** Влияние примесей, содержащих изотоп ³²P, на поведение меченого по фосфору трикрезилфосфата как противоизносной присадки // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 43-59.
5. **Химические модифицирования** поверхностей трения / П.И. Санин, Е.С. Шепелева, А.О. Мянник, Б.В. Клейменов // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 60-73.
6. **Сакураи Т., Икеда С., Окабе Х.** Исследование кинетики взаимодействия меченых серусодержащих соединений со сталью в процессе граничного трения // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 121-137.
7. **Хайнике Г.** Трибохімія. – Москва: Химия, 1987.
8. **Исследование структуры** граничного слоя и влияние комплексообразующих присадок на триботехнические свойства пары трения медный сплав-сталь / А.С. Кужаров, В.В. Чуваев, Б.В. Меринов, В.В. Сучков, В.И. Кудрявцев // Трение и износ. – 1987. – Т.8, № 5. – С. 851-861.
9. **Ластухін Ю.О., Воронов С.А.** Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
10. **Органічна хімія: Підручник** / В.Я. Чирва, С.М. Ярмолук, Н.В. Толкачова, О.Є. Земляков. – Львів: БаК, 2009. – 996 с. – ISBN 966-7065-87-4.
11. **Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури:** Довідник / Б.М. Гуцуляк, Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко та ін. – Івано-Франківськ: Видавець Третяк І.Я., 2009. – 206 с.
12. **Кириченко В.І., Сіренко Г.О., Кириченко Л.М.** Трибоактивация хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // Тези доповідей науково-практичної конференції «Наукомісткі технології подвійного призначення». – Київ. – 1994. – С. 76.
13. **Смазочные материалы:** Антифрикционные и противоизносные свойства. Методы испытаний: Справочник / Р.М. Матвеевский, В.Л. Лахши, И.А. Буяновский и др. – Москва: Машиностроение, 1989. – 224 с. – ISBN 5-217-00390-1.
14. **Синицын В.В.** Подбор и применение пластичных смазок. – Москва: Химия, 1969. – 376 с.
15. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник у 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т. 2. – 450 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
16. **Буяновский И.А., Лашхи В.Л.** Исследование пятен износа при изучении противоизносных свойств масел на четырехшариковой машине // Трение и износ. – 1992. – № 2. – Т. 13.
17. **Сіренко Г.О., Кузишин О.В.** Зношування твердих тіл при наявності на їх поверхнях наноплівки мастильних матеріалів: оцінка гідродинамічних ефектів та розрахунок товщини плівки // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 508-514.
18. **Сіренко Г.О.** Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошоків термостійких полімерів та вуглецевих волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.
19. **Виноградов Г.В., Подольский Ю.Я., Безбородько М.Д.** Использование машин с точечным контактом тел трения для оценки износа металлов, противоизносных и антифрикционных свойств смазочных материалов // Методы испытания на изнашивание. АН СССР. – Москва, 1962. – С. 152-163.
20. **Гриневиц Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С.** Специализированные машины трения // Применение полимерных материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 33-36.
21. **Сиренко Г.А., Смирнов А.С.** Критерии оценки смазочной способности масел на четырехшариковой машине трения // Труды Новочерк. политех. института «Вопросы теории трения, износа и смазки». – 1969. – Т. 215. – С. 38-42.
22. **Мозберг Р.К.** Материаловедение: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. / Рудольф Карлович Мозберг. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил., табл. – ISBN 5-06-001909-8.
23. **Лахтин Ю.М.** Материаловедение: Ученик для машиностроительных вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – Москва: Машиностроение, 1980. – 493 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 485-486. – Предмет. указ.: с. 487-489.
24. **Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г.** Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Изд. 5-е, доп. и перераб. / Под заг. ред. А.Г. Рахштадта. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.
25. **Металознавство:** Підручник. – 2-ге вид., перероб., доп. / О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с. – ISBN 966-622-090-3.
26. **Назаренко Т.И., Лознецова Н.Н.** Исследование смазочных свойств масел с добавками медьсодержащих соединений // Трение и износ. – 1992. – № 2. – Т. 13.
27. **Кужаров А.С., Фисенко О.В.** Влияние медьсодержащих добавок на триботехнические свойства пластических смазок ЦИАТИМ-201 // Трение и износ. – 1992. – № 2. – Т. 13.
28. **Мастильна композиція:** Пат. 21510А (Україна), МКІ С10М5/07 / Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський. – Заявка №95020852. – Заявл. 23.02.95. – Опубл. 16.12.97. – Оф. бюл. «Промислова власність». – №2. – 1998.
29. **Способ химического меднения** углеродных материалов: А.с. 1604862 (Украина), МКІ С23С18/38; С23С18/54 / В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. – Заявка №4465219. – Заявл. 16.05.88. – Опубл. 7.11.90. – Бюл. №41. – С. 132.
30. **Антифрикционная композиция** флуобон-М: А.с. 1165048 (Украина), МКІ С08L27/18; С08K3/04 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – Заявка №3655636. – Заявл. 24.10.83. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 1.03.85. – Опубл. 1985. – Бюл. №24.
31. **Ищук Ю.Л.** Технология пластичных смазок. – Киев: Наукова думка, 1986. – 248 с. – Библиогр.: после гл. (482 назв.).
32. **Луцишин Н.І., Сіренко Г.О.** Антифрикційні властивості металічних поверхонь при машинні перфторполіетерами, загущених твердими мікрочастинками комплексів металів // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, Вип. V, 2008. – С. 59-64.
33. **Степанов Б.И.** Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва: Химия, 1977. – 487 с.
34. **Moser F.H., Thomas A.J.** Phtalocyanine compounds. – New Jork: Reinhold, 1969. – 216 p.
35. **Бонер К.Д.** Производство и применение консистентных смазок /Пер. с англ. под ред. В.В. Синицына. – Москва: Гостоптехиздат, 1958. – 704 с.
36. **Высокотемпературные смазки** / Е.М. Опарина, С.Б. Вселюбский, В.Г. Дмитриева и др. // Пластические смазки и твердые смазочные покрытия. – Труды ВНИИ НП. – Вып. 11. – Москва: Химия, 1969. – С. 164-183.
37. **Lubricant:** Пат. №2597018 (США) / R.L. Merker, C.R. Singletery. – Опубл. 20.05.52.
38. **Silicone oil grease containing phthalocyanine and acetylene black:** Пат. №2929779 (США) / F.F. Sullivan, H.R. Baker. – Опубл. 22.03.60.
39. **A high-temperature-resisting lubricant** based on polysiloxane: Пат. №906009 (Велика Британія) / Wacker-Chemie GmbH. – Опубл. 19.06.62.
40. **Hochtemperaturschmierfett:** Пат. №1123421 (ФРН) / D.E. Loeffler. – Опубл. 30.08.62.
41. **Lubricating grease compositions:** Пат. №802896 (Велика Британія) / N.T.Dc. Botaafsche Maatschapii. – Опубл. 15.10.58.
42. **Противоржавейное масло:** А.с. 131432 (СССР) / А.Н. Равикович, Г.Г. Виппер, В.В. Соколовская и др. – Опубл. в Б.и., 1960, № 17.
43. **Lubricating grease thickened with indide and soap mixture:** Пат. №3009879 (США) / J.R. Roach. – Опубл. 21.11.61.
44. **Об эффективности** антиокислительных присадок во фталоцианиновых смазках / Р.И. Кобзова, З.Д. Егорова, Е.Э. Писаревская, В.Г. Дмитриева // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – №10. – С. 59-61.
45. **Кобзова Р.И., Егорова З.Д., Михеев В.А.** Влияние фталоцианина на смазочные свойства дисперсных сред смазок // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – №11. – С. 11-19.
46. **Кужаров А.С., Онищук Н.Ю.** Влияние ароматических оснований Шиффа на триботехнические свойства медьсодержащих пластических смазок в паре трения сталь – сталь // Трение и износ. – 1987. – Т. 8, №6. – С. 1105-1110.
47. **Кужаров А.С., Рябухин Ю.И.** Трибоактивация комплексообразования контактной меди // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, №1. – С. 99-107.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кириченко Віктор Іванович – доктор педагогічних наук, професор кафедри хемії.

Кириченко Людмила Мефодіївна – старший науковий співробітник.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, В.І. Кириченко², В.П. Свідерський²,
М.Б. Складанюк¹

Фізико-хімічні основи металізації вуглецевих волокон та явище вибіркового переносу міді в трибоконтакті полімерний композит – метал

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Хмельницький національний університет,
вуль. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016, Україна

Досліджено зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонових волокон міддю, яке здійснювалося в процесі металізації за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями. Встановлено, що вміст міді у покритті мідь – оксиди міді можна збільшити за рахунок двошарового покриття по чергово цинковим та модифікованим формальдегідним способами.

Ключові слова: карбонне волокно, металізація, мідь.

H.O. Sirenko¹, L.M. Soltys¹, V.I. Kyrychenko², V.P. Svidersky²,
M.B. Skladanyuk¹

Physical and Chemical Basis of Metallization of Carbon Fibers and the Phenomenon of Selective Transfer of Copper in Triboccontact Polymer Composite – Metal

¹Vasyl Stefanyk¹ Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
²Khmelnitsky National University,
11, Instytutska Str., Khmelnytsky, 29016, Ukraine

The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating have been investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established, that copper content in copper-copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc method.

Key words: carbon fiber, metallization, copper.

Стаття поступила до редакції 15.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

За [1] металізація високомодульних графітованих волокон збільшує здатність матриці-полімеру до утворення регулярних структур, що уповільнює деструктивні процеси в ній під час тертя та зношування, при цьому термоокисні процеси в самих волокнах уповільнюються в ряду покривних металів: $Al > Sn > Pb > Fe > Cu$, тобто мідь найменше гальмує термоокисні процеси. Цей ряд характерний і для зносостійкості термопластів та реактопластів, які містять металізовані графітовані волокна.

Відомо [2-4], що мідні покриття збільшують теплопровідність графітованих волокон, а наявність у волокнах розгалуженої поверхні може сприяти процесу вибіркового переносу міді при терті, значно зменшуючи зношування суміжної пари [2-4, 20-38]. Явище переносу матеріалу на контртіло часто зустрічається під час тертя та зношування [6, 37]. Мідні покриття та явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті метал – метал може стати надійним захистом від водневого зношування металічної складової пари тертя [2, 38, 39]. Режим вибіркового переносу під час тертя та зношування реалізується в парах

сталь – сталь, спиж – спиж, сталь – спиж, сталь – чавун тощо і забезпечується наявністю у мастильних рідинах (вода, вуглеводневі оливи, синтетичні рідини, наприклад, перфторполіетер) металополакуючих добавок, які містять Cu, Sn, Cd, Pb, Ni, Co, Cr, Cu+Sn, Cu+Sn+Cr, Cu+MoS₂, Cr+Cu, Cr+Sn, Sn+MoS₂, Cu+Cr+MoS₂, Cr+MoS₂ тощо [3, 4].

Можна очікувати, що карбонові волокна (КВ), які отримані за ХМА-технологією [5, 6], будуть більше придатними до оксидних процесів при мідненні, ніж за звичайною технологією. Проблема полягає в тому, що міднення діелектричних поверхонь, якими є поверхні карбонізованих за 1123-1873 К волокон, на відміну від графітованих за 2073-2673 К волокон, додатково ускладнено антипіренами Na₂B₄O₇, (NH₄)₂HPO₄, що приводить у процесах відпалення до утворення поліфосфорних і поліборних кислот, поліфосфатів і поліборатів, B₂O₃, V₄C та аморфного піровуглецю [7], які присутні на поверхні як в процесі карбонізації і графітизації КВ, так і при наступних операціях модифікації та металізації готових карбонових волокон.

Фізико-хімія явища вибіркового переносу міді в контактні метал – полімерний композит практично є не вивченими.

Мета роботи полягала у вивченні фазового складу поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією (ф) [8], модифікованою в [6], та цинковою технологією (ц) [9] металізації карбонових волокон, у дослідженні зміни в кристалічній структурі поверхневих шарів при покритті карбонового волокна міддю в присутності PbS та детальному аналізі результатів [10, 11], у дослідженні явища вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пари карбопластик – метал у різних мастильних середовищах та різної форми міді та мідних сполук.

I. Експериментальна частина

1. Об'єктами дослідження були карбонові волокна УТМ-8, отриманих шляхом просочення вихідних гідратцелюлозних (віскозних) тканин антипіренами (NH₄)₂HPO₄ і Na₂B₄O₇·10H₂O з подальшим відпаленням за 723±20 К в CH₄ та за 1123±50 К в CH₄. Отриману карбонізовану тканину піддали порізки на шматки від 4×4 до 6×6 см і подрібненню в дробарці МРП-1 з подовими ножами за 7000 обертів за хвилину (частота обертання 117 с⁻¹) протягом ~3,3 хв. до насипної густини ~400-600 кг/м³. Карбонові волокна мали числовий та масовий (об'ємний) розподіл Вейбулла або гама-розподіл за довжинами в межах 20-1200 мкм [12].

2. X-проміневі дифрактограми волокон знімали на установці УРС-60 у хромовому нефільтрованому K_α-випромінюванні методом

Дебая-Шеррера в камерах РКД (діаметр камери 57,3 мм). Фазовий склад поверхневих шарів мідного покриття карбонових волокон досліджували шляхом X-проміневої зйомки на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи Cu K_α-випромінювання.

3. Поверхні зразків карбонових волокон, закріплених у матриці ПТФЕ, досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 30-50 нм та збільшення від 20 до 26.000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією при зміні прискорюючої напруги та цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»-модуляції. Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином хромпіка і етиловим спиртом.

II. Пошук технології міднення карбонізованих вуглецевих волокон

2.1. Розробка модифікованої формальдегідної технології. Відома формальдегідна технологія [8] хемічного міднення графітованих поверхонь шляхом відновлення йонів міді (II) з водних розчинів сірчаної кислоти міді формальдегідом CH₂O у присутності луку – тартрату натрію-калію. Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітованих поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20 год.). Міднення протікає лише на графітованих волокнах з виділенням Cu⁰. У більшості рецептів розчинів хемічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для хемічної реакції осадження міді, що пов'язано з участю CH₂O в лужному середовищі в реакції Канніцаро та іншими процесами.

Процес вимагає: травлення поверхні графітованих волокон концентрованою HNO₃ на протязі 5 хв.; активації їх поверхні розчином SnCl₂ з концентрацією 37 г/л у кислому середовищі (40 мл/л конц. HCl); сенсibilізації поверхні розчином PdCl₂ з концентрацією 0,05-0,2 г/л у кислому середовищі (10 мл/л конц. HCl) за рН≈3. **Процес осадження міді на поверхню графітованих матеріалів** (графітованих волокон та частинки порошка графіту) відбувається за такою технологією: підготовлена (травлення, активація, сенсibilізація) поверхня графітованого матеріалу оброблюється за 293 К у розчині, який містить (г/л): CuSO₄ – 15-50; NaK-тартрат – 140-200; NaOH – 150-220; Na₂CO₃ – 50-120; формалін – 15-50 [8]. Дослідження показали, що на товщину та якість мідного покриття значно впливають такі суттєві чинники (мінорантний ряд): ефективність попередньої підготовки графітової поверхні > час витримки вуглецевого матеріалу в розчині для металізації > концентрація CuSO₄ > концентрація формаліну.

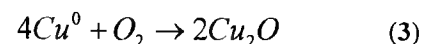
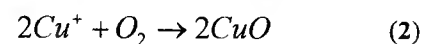
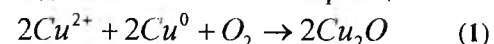
Кожна операція підготовки і міднення КВ вимагає багаторазової промивки водою і фільтрації. Але через пасивацію поверхні міді границя нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78% від маси графітованого волокна.

Під час міднення високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА-технологією [5, 6], проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що нанорозмірна металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні окисаційні процеси утворення Cu_2O і CuO .

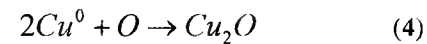
X-проміневі дифрактограми карбонового волокна текарм (близького за технологією отримання до УТМ-8), що знімали на установках УРС-60 та ДРОН-3, показують на наноаморфний характер об'єкта дослідження (Рис. 1, 2) А Х-дифрактограми, які зняті на дифрактометрі ДРОН-3 цього ж волокна, яке покрито міддю за відомою формальдегідною технологією [8], підтверджують, що на поверхні модифікованого карбонізованого високодисперсного волокна утворюються шари Cu^0 (hkl 111, 200, 220), Cu_2O (hkl 111, 220, 311, 222) та CuO (hkl 002, 200, 202, 113, 310, 222).

Відновлення пасивованих плівок хемічним і електрохемічним способом показало, що вони складаються у більшості з Cu_2O , товщина якої при мідненні за кілька хвилин досягає 10-30 мкм, а при промиванні водою свіжоутвореного покриття міді шар Cu_2O зростає до 200-300 мкм. З електронної мікрофотографії поверхні КВ текарм видно, що частинки шару Cu^0+C_2O+CuO утворюються в окремих точках поверхні волокна і виростають до розмірів від 16×16 до 24×40 мкм з «ніжкою» 4-5 мкм, якою закріплена частинка до волокна.

Таким чином, мідне покриття на карбонізованих волокнах неоднорідне, важко відтворюється за властивостями, має різну товщину. Процес міднення таких волокон вимагає інтенсивного перемішування суспензії, тобто міднення відбувається в об'ємі розчину, а виділений водень сорбується частинками волокна, внаслідок чого частина КВ спливає на поверхню розчину, що вимагає їх постійного повернення в об'ємі. Інтенсивне перемішування призводить до сильної аерації кисню повітря у розчин. Це приводить до утворення Cu_2O внаслідок як відновлення міді, так і внаслідок окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:



На стадії фільтрації мідних КВ спостерігається сильний розігрів маси, що прискорює процес окиснення високоактивної поверхні міді до Cu_2O за схемою:



Для зменшення явища пасивації поверхні мідних волокон досліджено вплив на формальдегідну технологію таких факторів:

1) на стадії міднення – підтримання рН розчину на рівні $12,5 \pm 0,3$; підтримання температури на рівні 293 ± 5 К; введення стабілізуючих добавок, наприклад діетилдитіокарбоната натрію – 5-10 мл; інтенсивне перемішування суспензії КВ у розчині міднення з барботуванням через розчин азоту;

2) на стадії фільтрації металізованих волокон – промивка волокон на фільтрі водним 5-7% розчином формаліну з NaOH (до рН = 11,5-12), потім водою і ацетоном; сталість розчину оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1 мл розчину $PdCl_2$ (1 г/л) в 50 мл розчину міднення за 298 К.

Виявлено, що на швидкість міднення найбільше впливає концентрація Cu^{2+} і добавок та лужність розчину. Сталість розчину міднення залежить від концентрації CH_2O і добавок. Концентрацію CH_2O можна зменшити до 15-20 мл/л, при цьому сталість розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення було покладено в модифіковану формальдегідну технологію (мф) [45]. Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

На рис. 1 приведена дифрактограма карбонового волокна текарм. Як видно з рис. 1, для непокритого карбонового волокна текарм спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [13] для карбонового волокна УТМ-8. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика рентгенівська упорядкованість шарів з параметрами: $d(002) = 0,386$ нм і $L(002) = L_c = 0,614$ нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11 хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малою. Як для карбонового волокна текарм, так і УТМ-8, судити про розмір структурних елементів утруднено, тому що значний вміст аморфної фази карбону.

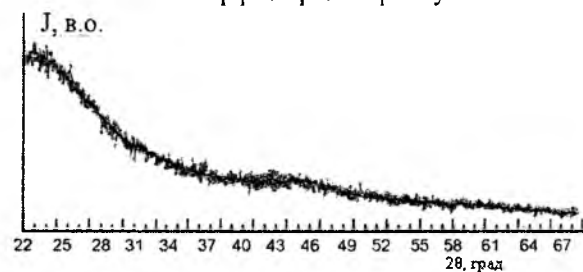


Рис. 1. Дифрактограма карбонового волокна текарм після 3,3 хв. дроблення в МРП-1.

На рис. 2 приведені рентгенограми карбонізованого за 1123 К волокна УТМ-8 (а) та графітованого за 2673 К волокна ТГН-2м (в). Як видно з

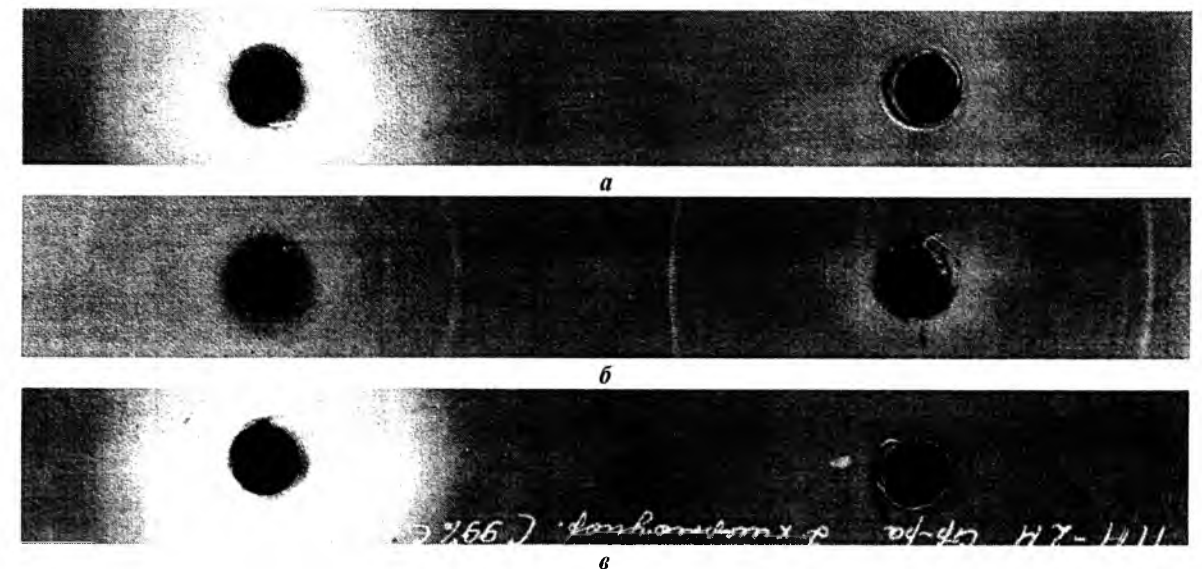


Рис. 2. Рентгенограми карбонізованого волокна УТМ-8 (а), волокна УТМ-8, яке покрито одним шаром міді за формальдегідною технологією (ф) (б), графітованого волокна ТГН-2м (в).

рис. 2, для обох вихідних волокон виявляється аморфна структура

На рис. 3 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрито одним (рис. 3а) або двома (рис. 3б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф), а на рис. 2б – рентгенограма волокна УТМ-8, покритого одним шаром міді за відомою формальдегідною технологією [8].

Як видно з рис. 3а, склад одношарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 (інтенсивність піка $J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,174$ град.; $J_6 = 44\%$ для $2\theta_6 = 50,259$ град., решта Cu_2O ($J_2 = 17\%$ для $2\theta_2 = 36,287$ град.; $J_4 = 8\%$ для $2\theta_4 = 42,230$ град.; $J_7 = 4\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.); CuO ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 35,302$ град.; $J_3 = 1\%$ для $2\theta_3 = 38,646$ град.; $J_7 = 2\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 становлять: $a, b, c = 0,36271(3)$ нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : $a, b, c = 0,42803(10)$ нм; $\gamma = 90$ град.; фази CuO : $a = 0,46840(0)$ нм; $b = 0,51290(0)$ нм; $c = 0,34250(0)$ нм; $\gamma = 99,5$ град. (табл. 1).

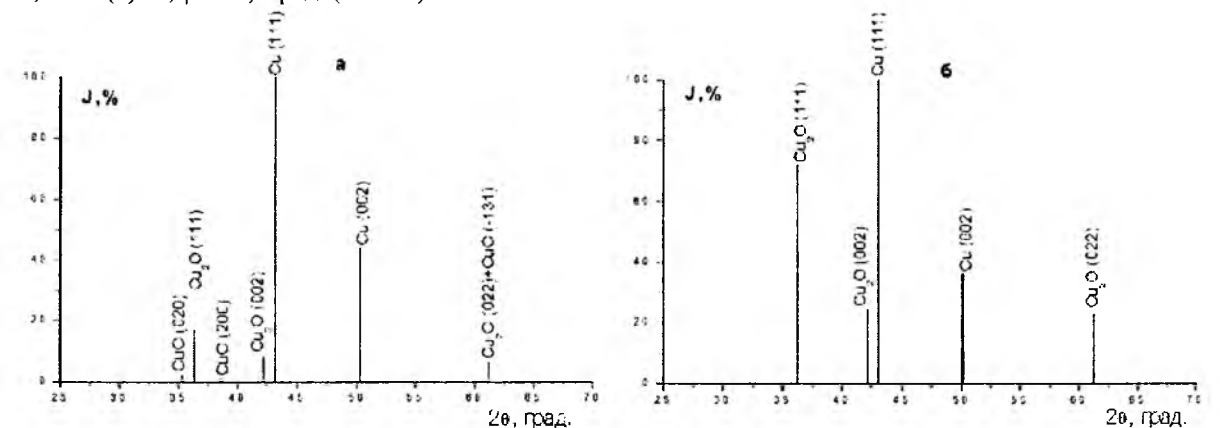


Рис. 3. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 3б, для двошарового покриття на карбоновому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до CuO , але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у ~ 4,24 рази, (002) ~ у 3 рази та (022) ~ у 5,75 рази, і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 ($J_3 = 100\%$ для $2\theta_3 = 43,056$ град.; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150$ град.) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206$ град.; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100$ град.; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 : $a, b, c = 0,36352(2)$ нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : $a, b, c = 0,42832(21)$ нм; $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

У табл. 2 приведені результати фазової аналізи зразків карбонового волокна УТМ-8, яке покрито одним (табл. 2 (а)) або двома (табл. 2 (б)) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф). У табл. 2: 2θ – подвійний кут відбиття спектру; I – інтенсивність відбиття; d – розмір структурного елемента (експеримент); $d_{розрах}$ – розмір структурного елемента (розрахований).

- спростити процес міднення, виключивши використання формаліну, багатостадійні операції підвищення змочуваності вуглецевої поверхні травлення, активації і сенсibilізації поверхні коштовними реактивними, багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технологія вимагає 10 стадій, цинкова – 3) та проводити процес на КВ з $T_k = 673\text{--}3273\text{K}$;

- пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технологія 3-8 год., цинкова 1-2 год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технологія 10-20 год., цинкова 2-3 год.);

- зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реагентів та багаторазового використання розчину міднення;

- підвищити хемічну і покривну однорідність покриття $[(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO})]$ – за формальдегідною технологією; $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ – за цинковою технологією].

Ефект за цинковою технологією досягається за рахунок:

- відновлення $\text{Cu}(\text{II})$ цинком за контактнo-хемічним твердофазним механізмом;

- пришвидшення процесу осадження, застосовуючи ZnSO_4 для електролітичного механізму.

Дослідження поверхні КВ, підданого мідненню за цинковою технологією, методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром матеріалу.

Як видно із дифрактограми карбонового волокна УТМ-8 (рис. 4), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) шарами за цинковою технологією міднення, фазовий склад є таким: Cu^0 (hkl 111, 002) + Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, при збільшенні кількості шарів, зростає інтенсивність відбивання для Cu^0 .

Так, для одношарового покриття I(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 4а) (табл. 2 (г)) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,264$ град.; $J_1 = 14\%$ для $2\theta_1 = 29,420$ град.; $J_3 = 28\%$ для $2\theta_3 = 42,156$ град.; $J_6 = 4\%$ для $2\theta_6 = 61,217$ град.), а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 22\%$ для $2\theta_4 = 43,162$ град.; $J_5 = 9\%$ для $2\theta_5 = 50,295$ град.). Сталі ґратки становили: для Cu_2O а, б, с = $0,42762(18)$ нм, $\gamma = 90$ град.; для Cu^0 а, б, с = $0,36244(4)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

При цьому, з об'єму розчину міднення при покритті одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технологією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та неіндентифіковане відбиття спектру з $J_2 = 3\%$ для $2\theta_2 = 30,625$ град. (рис. 5). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,265$ град.; $J_6 = 45\%$ для $2\theta_6 = 50,389$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36189(0)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). Менша інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,579$ град.; $J_3 = 40\%$ для

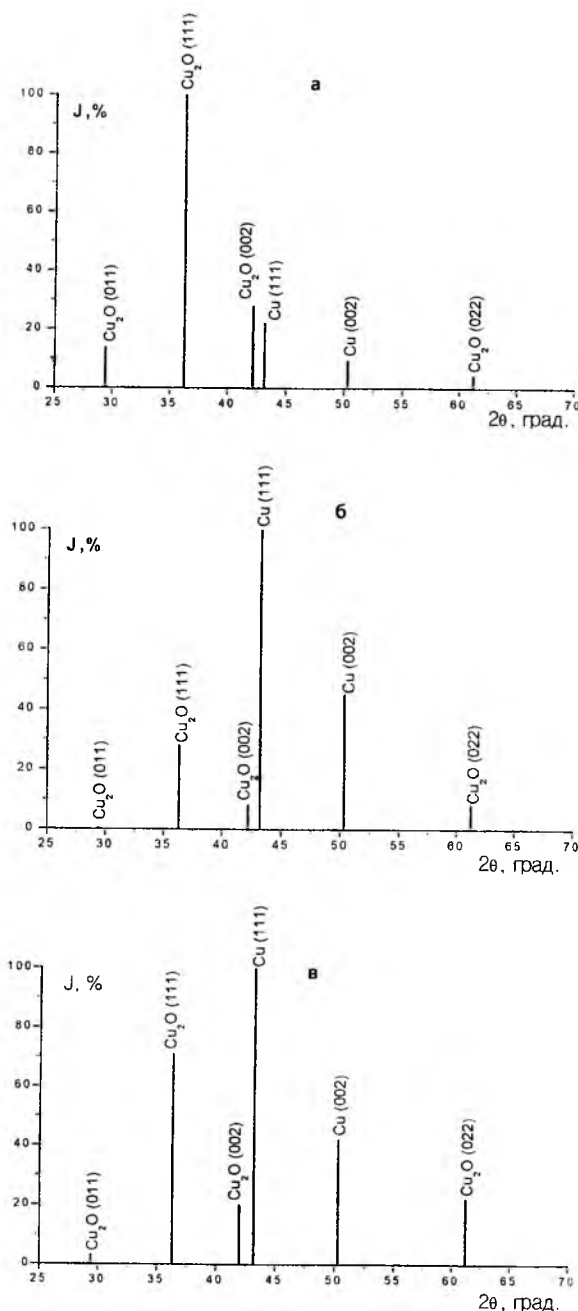


Рис. 4. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого одним (а), двома (б), трьома (в) шарами за цинковою технологією.

$2\theta_3 = 36,373$ град.; $J_4 = 13\%$ для $2\theta_4 = 42,260$ град.; $J_7 = 13\%$ для $2\theta_7 = 61,311$ град.) (рис. 5) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42729(10)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

Для двошарового покриття I(ц)+II(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 4б) (табл. 2 (д)) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,171$ град.; $J_5 = 45\%$ для $2\theta_5 = 50,302$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36253(4)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1), а для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 29,417$ град.; $J_2 = 28\%$ для $2\theta_2 = 36,262$ град.; $J_3 = 8\%$ для $2\theta_3 = 42,154$ град.; $J_7 = 8\%$ для $2\theta_7 = 61,219$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42808(18)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

Для тришарового покриття I(ц)+II(ц)+III(ц) на

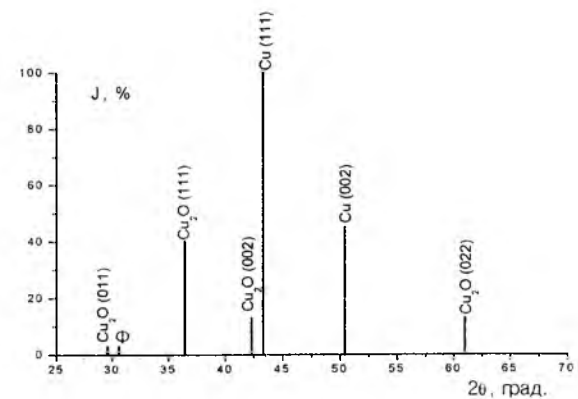
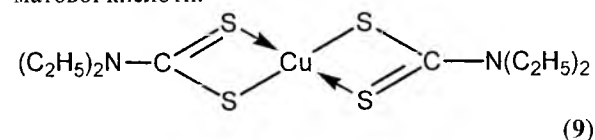


Рис. 5. Дифрактограма твердої фази, виділеної з об'єму розчину міднення під час покриття одним (першим) шаром карбонового волокна за цинковою технологією.

волокні УТМ-8 (рис. 4в) (табл. 2 (е)) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,156$ град.; $J_5 = 42\%$ для $2\theta_5 = 50,288$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36263(5)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). Для Cu_2O інтенсивність піків була менша ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,423$ град.; $J_2 = 71\%$ для $2\theta_2 = 36,266$ град.; $J_3 = 20\%$ для $2\theta_3 = 42,148$ град.; $J_6 = 22\%$ для $2\theta_6 = 61,216$ град.) (рис. 4в) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42857(8)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

Таким чином, вміст фази Cu_2O максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією.

Спроба зменшити пасивацію поверхні мідного волокна діелектриком Cu_2O за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти:



на волокні текарм (рис. 6) дала такий результат: фазовий склад поверхні мідненого КВ складався виключно з Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 113) (рис. 6), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_6 = 100\%$ для $2\theta_6 = 36,261$ град.; $J_7 = 35\%$ при $2\theta_7 = 42,129$ град.; $J_8 = 26\%$ при $2\theta_8 = 61,226$ град.; $J_9 = 19\%$ для $2\theta_9 = 73,372$ град.). Сталі ґратки фази Cu_2O становили: а, б, с = $0,42865(3)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). Неіндентифіковані відбитки спектру в межах $J_{1,5} = 4\text{--}16\%$ відносилися до $2\theta_1 = 23,945$ град.; $2\theta_2 = 24,481$ град.; $2\theta_3 = 27,858$ град.; $2\theta_4 = 33,279$ град.; $2\theta_5 = 35,548$ град. і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти.

2.3. Відновлення міді за двома технологіями покриття. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття почергово за модифікованою формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною

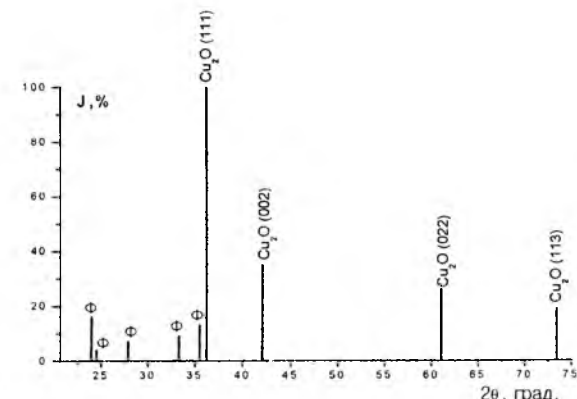


Рис. 6. Дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром за допомогою мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти за цинковою технологією.

технологіями. Рис. 7 показує на зміну фазового складу покриття при таких маніпуляціях.

Як видно з рис. 7а (табл. 2 (в)), для двошарового покриття I(мф)+II(ц) на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям за формальдегідною (рис. 3б) (табл. 2 (б)) або цинковою (рис. 4б) (табл. 2 (д)) технологіями. Фази склалися з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 5\%$ для $2\theta_1 = 29,554$ град.; $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408$ град.; $J_3 = 35\%$ для $2\theta_3 = 42,298$ град.; $J_6 = 32\%$ для $2\theta_6 = 61,370$ град.) (рис. 7а) (табл. 2 (в)) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,42694(3)$ нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4 = 43,310$ град.; $J_5 = 27\%$ для $2\theta_5 = 50,440$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36154(0)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1).

Як видно з рис. 7б (табл. 2 (г)), для двошарового покриття I(ц)+II(мф) на карбоновому волокні УТМ-8, яке утворене за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,36303(16)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). На дифрактограмі рис. 7б виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = $0,43025(0)$ нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1). Порівняння даних табл. 2 (в) та табл. 2 (г) явно підтверджує, що відновлення Cu^0 відбувається, якщо покриття волокна здійснюється у послідовності нанесення шарів: I(ц)+II(мф).

Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами (перший і другий шар – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) I(ц)+II(ц)+III(мф),

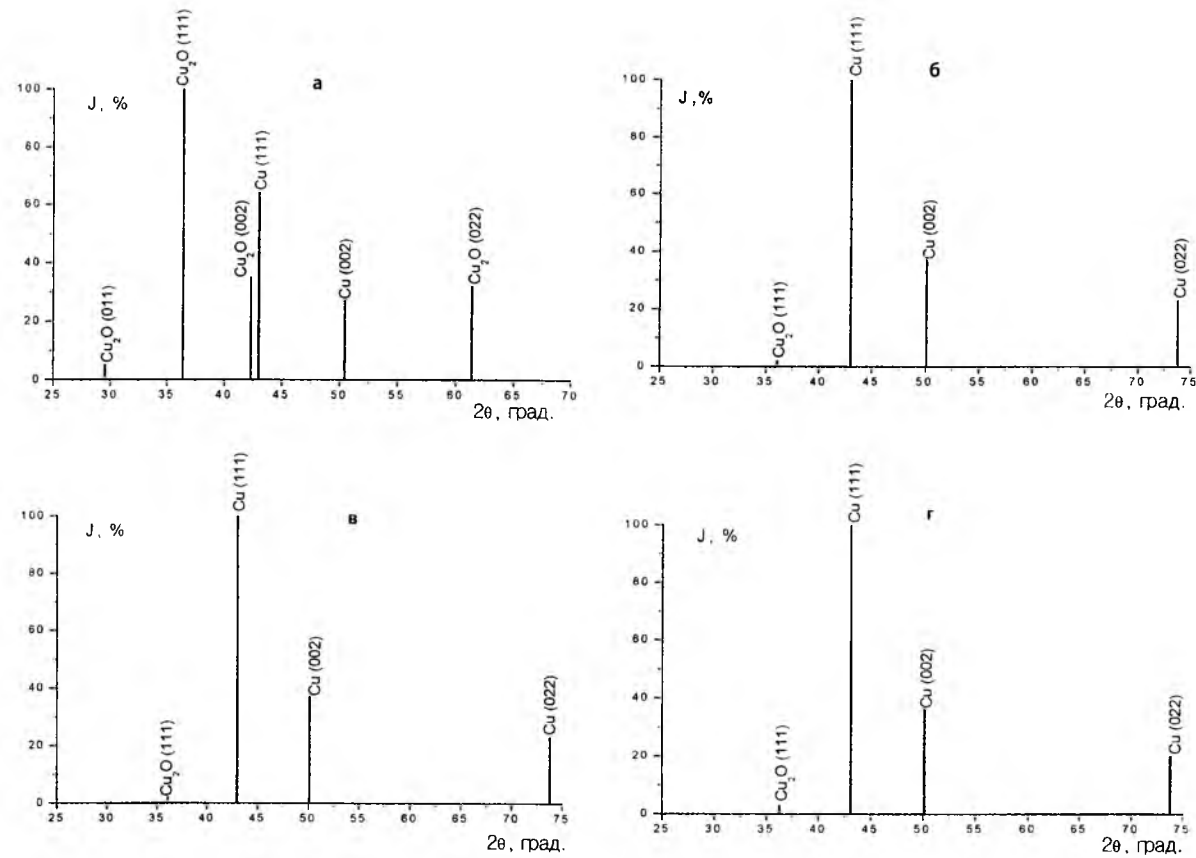


Рис. 7. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а, б, в) і текарм (г), покритого двома шарами: за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технольогіями (а); за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технольогіями (б); трьома шарами: за цинковою (перший і другий шари) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технольогіями (в, г).

то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 7в) (табл. 2 (е)), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 7б (табл. 2 (г)): домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36292(16)нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а = 0,43025(0)нм, б, с = 0,42985(0)нм, $\gamma = 90$ град.). Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технольогіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує фаза Cu^0 . Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонових волокон УТМ-8 (рис. 7а, б, в) і текарм (рис. 7г), які відрізняються вихідними гідратцелюлозними органічними волокнами і технольогією термообробки. Тришарове покриття на карбоновому волокні текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технольогіями) складається (рис. 7г) майже з однієї фази Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків $J_2 = 100\%$ для

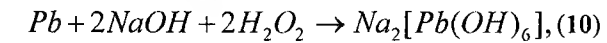
$2\theta_2 = 43,110$ град.; $J_3 = 36\%$ для $2\theta_3 = 50,297$ град.; $J_4 = 20\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град. зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36273(15)нм, $\gamma = 90$ град. (табл. 1); на дифрактограмі (рис. 7г) спостерігається один пік малої інтенсивності, що віднесений до Cu_2O (hkl 111): $J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 36,273$ град. (сталі ґратки: а, б, с = 0,42859(0)нм, $\gamma = 90$ град.).

Якщо карбонове волокно покрито чотирма шарами I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(мф) (перші три шари – за цинковою технольогією, четвертий шар – за модифікованою формальдегідною технольогією), то практично Cu_2O повністю відновлюється: домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град. та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град (табл. 2).

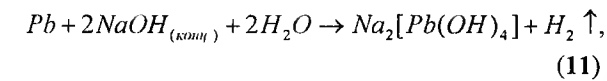
2.4. Модифікація мідного покриття на карбоновому волокні. Модифікацію мідного покриття на карбоновому волокні здійснювали шляхом міднення волокна у присутності нанокристалічного PbS.

1. Пошук технольогії отримання нанокристалічних частинок PbS здійснювали за [16-19], отримуючи гідроксіплюмбат натрію під час взаємодії Плюмбуму з лугами в присутності

сильних окисників:

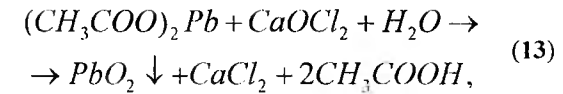
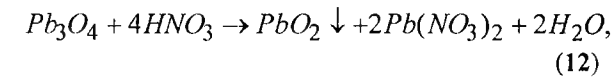


або гідроксіплюмбіт натрію під час взаємодії Плюмбуму з концентрованим розчином лугу:

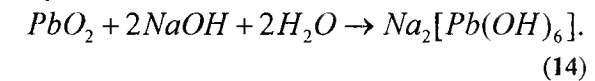


з яких, під час взаємодії з тіосечовиною, отримували PbS.

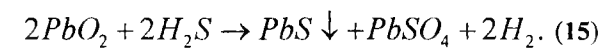
Іншим шляхом на першому етапі отримували PbO_2 :



а на другому етапі отримували гідроксіплюмбат натрію:



Пошук відбувся і у безпосередньому отриманні PbS при взаємодії:

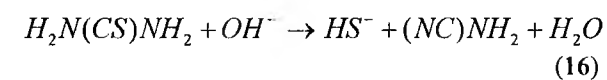


За цими технольогіями нанокристалічного PbS одержати не вдалося.

2. Тому, синтез сульфідів металів Pb, Sn, Cu та інших халькогенідів, наприклад, селенідів, здійснювали за тіосечовинною технольогією у лужному середовищі при додаванні до ацетату металу тіосечовини.

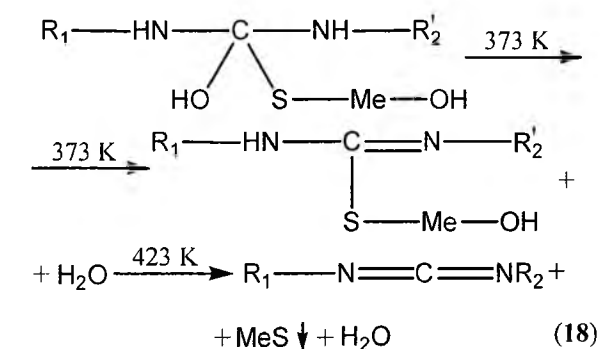
За цією технольогією можливі такі процеси:

• розклад тіосечовини у лужному середовищі з утворенням йонів HS^- та сульфїду металу (MeS):

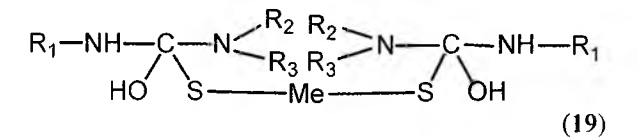


• утворення тіосечовинного (Th) комплексу $\text{Me}_n\text{ThiOX}_2$ та його внутрішньосферний розклад з розривом зв'язку $\text{C}=\text{S}$ і збереженням зв'язку $\text{S} \rightarrow \text{Me}$;

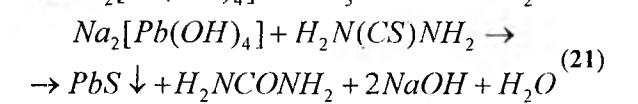
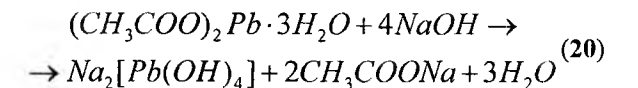
• з тіосечовини та двозаміснених тіосечовин металів під час нагрівання утворюються сульфїди металів:



• при цьому утворюються тризаміснені тіосечовини металів:



Наприклад, одержання нанокристалічного PbS:

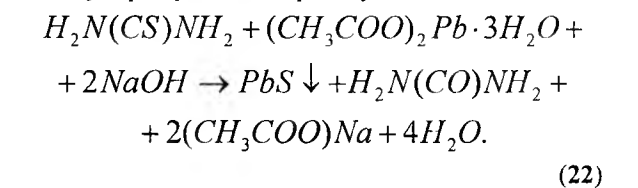


3. Технольогічні процеси.

1. Одержання PbS. 75 г $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ змішували з 1 л води і під час перемішування вносили порціями 60 г NaOH у вигляді насиченого розчину (температура була не вище 308-313 К до тих пір, поки не отримали прозорий розчин тетрагідроплюмбату натрію $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$). У приготовлений розчин $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ вносили під час перемішування розчин 20 г тіосечовини у воді. Перемішуючи, нагрівали повільно до кипіння на протязі 1 години. Утворювався нанокристалічний осад PbS чорного кольору, крім того, на стінках посуду утворювався дзеркальний наліт PbS.

Вихід PbS становив 85-90% за співвідношенням $\text{ThiO} : \text{Pb}^{2+} = 1,5 : 1$.

Сумарне рівняння процесу:



2. Хемічне покриття КВ плюмбум сульфїдом:

• хемічне травлення КВ у розчині хромової суміші (90 г/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у 80%-вій H_2SO_4); 50 г КВ у 600 мл суміші витримували на протязі 15 хв., а потім промивали водою;

• сенсїбілізація КВ у розчині SnCl_2 (120 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 0,7М розчині HCl); 50 г КВ у 600 мл розчину витримували на протязі 5 хв., а потім промивали водою;

• активація КВ у розчині тіосечовини (60 г/л); 50 г КВ у 600 мл розчину витримували на протязі 20 хв.;

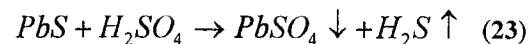
• покриття КВ у ванні за технольогією, яка описана у п. 1. У розчин $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$ (38 г $\text{Pb}(\text{Ac})_2 + 30$ г NaOH) занурювали 50 г КВ, приготовленого попередньо у відповідності з вище наведеним, під час інтенсивного перемішування вносили приготовлений розчин тіосечовини (20-30 г) і нагрівали повільно до кипіння на протязі 1 год., потім залишали суспензію охолоджуватися і відфільтровували КВ, промивали водою, сушили на повітрі. Прибавка маси становила $\sim 26 \pm 1$ г ($52 \pm 2\%$ до КВ).

3. Хемічне покриття мідного за цинковою технольогією КВ плюмбум сульфїдом здійснювали без попередньої підготовки поверхні мідного

волокна за умови, коли покриття KB PbS здійснювали одразу ж після мідніння; отримуючи двошарове покриття KB ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (I шар) + PbS (II шар). У цьому випадку технологія покриття міддю і потім PbS не мала ніяких особливостей у порівнянні з описаними методиками для окремих покриттів: Cu^0 (ц) та PbS.

4. Мідніння за цинковою технологією KB, попередньо покритого PbS:

- KB покривали PbS за технологією п. 2;
- KB – PbS свіжоприготовлене (без сушки) піддавали міднінню за цинковою технологією за умови, що мідніння здійснювали негайно після покриття KB PbS, при цьому прагнули уникнути процесу взаємодії PbS з H_2SO_4 з виділенням $\text{H}_2\text{S}\uparrow$, який залежав від концентрації H_2SO_4 і температури:



З цієї метою використовували 1/2 кількості H_2SO_4 , що приписана технологією покриття KB PbS (п. 2), та підтримували тепловий режим розчину з температурою $T < 303 \text{ K}$, відповідно процес здійснювали повільно (у 2-4 рази довше за технологію п. 3).

5. Стабільні покриття утворюються на KB під час використання алюмінієвої пудри за такими складами:

- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г);
- KB (20 г) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (ц) + Al^0 -пудра (10 г);
- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + 15 г AlF_3 ;
- KB (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + PbS (20 г) + ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (15 г) тощо.

6. За реакціями (20)-(21) в об'ємі розчину та на поверхні карбонового волокна отримали нанокристалічні частинки PbS. Крім того, такі частинки добре осідали на омідненому карбоновому волокні, утворюючи щільне покриття, та на покритті PbS на волокні під час мідніння утворювався щільний шар Cu^0 або $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$.

X-променевою аналізою отримали дифрактограми: карбонових волокон УТМ-8 (рис. 8а) і текарм (рис. 8б), покритих PbS; твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно (рис. 9); карбонового волокна УТМ-8 (рис. 10а) і текарм (рис. 10б), покритого двома шарами: PbS [перший шар (I)] + Cu [другий шар (II)] (за цинковою технологією); карбонового волокна текарм (рис. 10в) і УТМ-8 (рис. 10г), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) (рис. 10в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) (рис. 10г); твердої фази, видаленої з об'єму розчину мідніння при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu^0 за модифікованою формальдегідною технологією (рис. 11); карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu [перший шар (I)] за модифікованою формальдегідною + Cu [другий шар (II)] за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS [третій шар (III)] (рис. 12а);

Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис. 12б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (рис. 12в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (рис. 12г).

На рис. 8а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 8а, покриття має таку основну фазу PbS [hkl (у порядку зменшення інтенсивності піка) 002, 111, 022, 113, 024, 222, 224, 133, 004, 115] з інтенсивностями піків $J_i(\%) = 100; 81; 72; 42; 23; 21; 17; 13; 10; 9$ відповідно та подвійними кутами $2\theta(\text{град.}) = 29,993; 25,876; 42,935; 50,899; 70,864; 53,335; 78,866; 68,819; 62,434; 84,743$ відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta(\text{град.}) = 22,283$ ($J_i = 3\%$); $24,689$ ($J_i = 3\%$); $34,038$ ($J_i = 3\%$) віднесено до комплексів тіосечовини з Pb [Pb (Ar)] та його оксидами PbO (Ar), PbO_2 (Ar), що утворилися при розкладі Pb(OH)_2 . Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59459(15) нм, $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

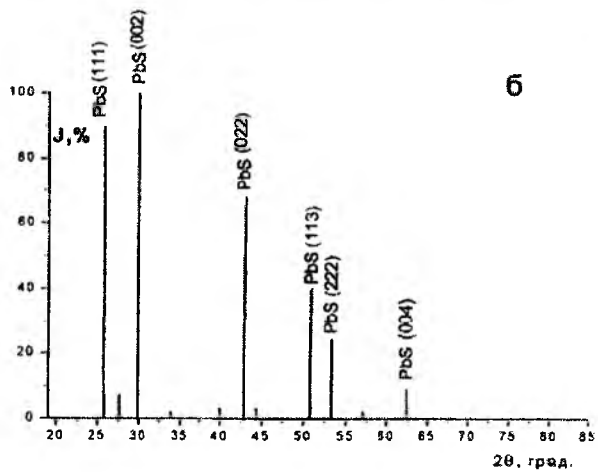
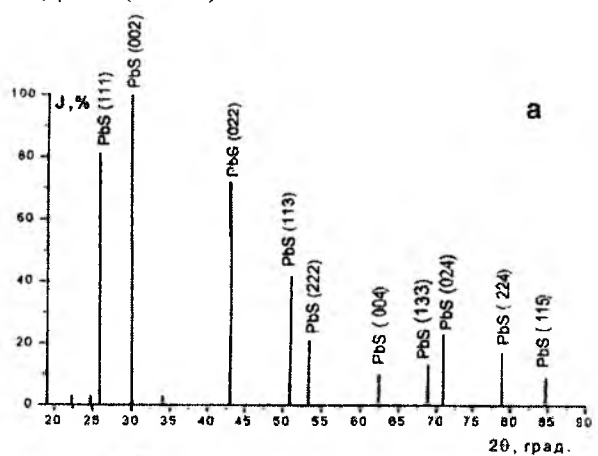


Рис. 8. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а) і текарм (б) покритого PbS.

На рис. 8б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 8б, покриття має основну фазу PbS [hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004] з інтенсивностями піків $J_i(\%) = 100, 90, 68, 40, 24, 9$ відповідно та $2\theta(\text{град.}) = 29,878; 25,805; 42,868;$

50,817; 53,278; 62,379 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta(\text{град.}) = 27,676$ ($J_i = 7\%$); $33,856$ (2%); $36,471$ (1%); $39,972$ (3%); $44,372$ (3%); $57,035$ (2%) град.

Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59656 (27) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 8а і рис. 8б та даних табл. 3 приводить до висновків, що стан поверхонь карбонових волокон, що утворилися за відмінними технологіями впливають на стан як основної фази PbS, так і комплексів Pb (Ar) та PbO (Ar), PbO_2 (Ar). Для підтвердження цього висновку з об'єму робочого розчину покриття PbS на карбонове волокно була видалена тверда фаза,

дифрактограма якої показана на рис. 9. Як видно з рис. 9, фазовий склад її є лише PbS, неідентифіковані відбиття спектру відсутні, тобто в об'ємі відсутні комплекси Pb (Ar) та PbO(Ar) , PbO_2 (Ar). Для фази PbS характерні рефлекси hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004, що відповідає дифрактограмі текарм + PbS (рис. 8б). Це дає підстави стверджувати, що невідмита поверхня УТМ-8 після продуктів взаємодії Карбону з CH_4 , антипіренами сполук Р і В та продуктів розкладу органічного волокна за температури відпалу 723К створює іншу за властивостями поверхню при подальшому відпалі за 1123 К, що впливає на процеси осадження PbS та утворення комплексів.

Таблиця 3

Залежність параметрів сталих (ґраток) від технології металізації карбонізованого волокна в присутності PbS

Технологія*	Сталі ґратки					
	PbS		Cu_2O		Cu^0	
	нм	град.	нм	град.	нм	град.
	a, b, c	γ	a, b, c	γ	a, b, c	γ
УТМ-8 + PbS	0,59459	90				
Текарм + PbS	0,59656	90				
[KB] + PbS (з об'єму)	0,59482	90				
УТМ-8 + PbS+ Cu^0 (ц)	0,59524	90	0,42797	90		
Текарм + PbS+ Cu^0 (ц)	0,59441	90	0,42767	90	0,36264	90
Текарм + PbS+ Cu^0 (мф)	0,59504	90	0,42768	90		
УТМ-8 + Cu^0 (мф) + PbS	0,59240	90				
[KB+ Cu^0 (мф)]+PbS (з об'єму)	0,59440	90	0,42751	90		
УТМ-8+ Cu^0 (мф)+ Cu^0 (мф)+PbS	0,59397	90			0,36248	90
УТМ-8+ Cu^0 (ц)+ Cu^0 (ц)+ PbS	0,59382	90	0,42709	90	0,36238	90
УТМ-8+ Cu^0 (мф)+ Cu^0 (ц)+ PbS	0,59364	90	0,42720	90	0,36256	90
УТМ-8+ Cu^0 (ц)+ Cu^0 (мф)+ PbS	0,59457	90	0,42710	90	0,36281	90

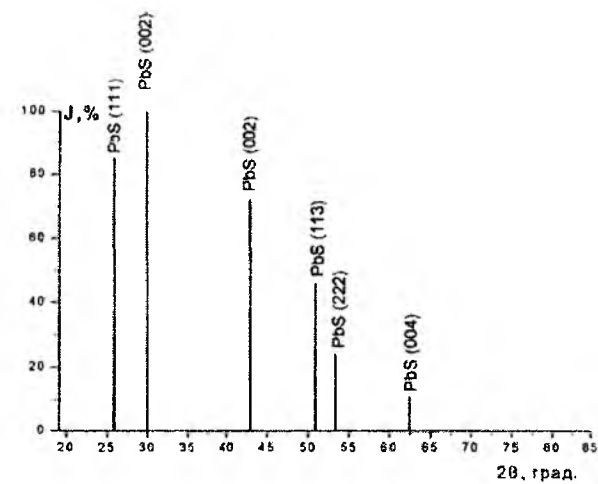


Рис. 9. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину при нанесенні PbS на карбонове волокно.

Дифрактограма PbS з об'єму має піки з інтенсивністю $J_i(\%) = 100; 85; 72; 46, 24, 11$, які відповідають $2\theta(\text{град.}) = 29,948; 25,835; 42,944; 50,854; 53,301; 62,434$ відповідно (рис. 9). Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59482 (30); $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 10а приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: PbS(I) + Cu (за цинковою технологією) (II). Як видно з рис. 10а, покриття має дві основні фази: Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011, 113, 001, 222) з $J_i(\%) = 100; 33; 26; 21; 21; 12; 3$ відповідно для $2\theta(\text{град.}) = 36,294; 42,199; 61,270; 29,543; 73,394; 20,699; 77,242$ відповідно; PbS (hkl 002, 022, 111, 113, 133, 024) з $J_i(\%) = 11; 10; 8; 7; 4; 3$ відповідно; $2\theta(\text{град.}) = 29,970; 42,959; 25,852; 50,833; 68,541; 70,874$. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta(\text{град.}) = 23,182$ ($J_i = 7\%$); $24,463$ (3%); $25,454$ (5%); $26,589$ (13%); $27,567$ (11%); $32,245$ (5%); $33,035$ (7%); $34,014$ (2%); $41,633$ (5%); $43,635$

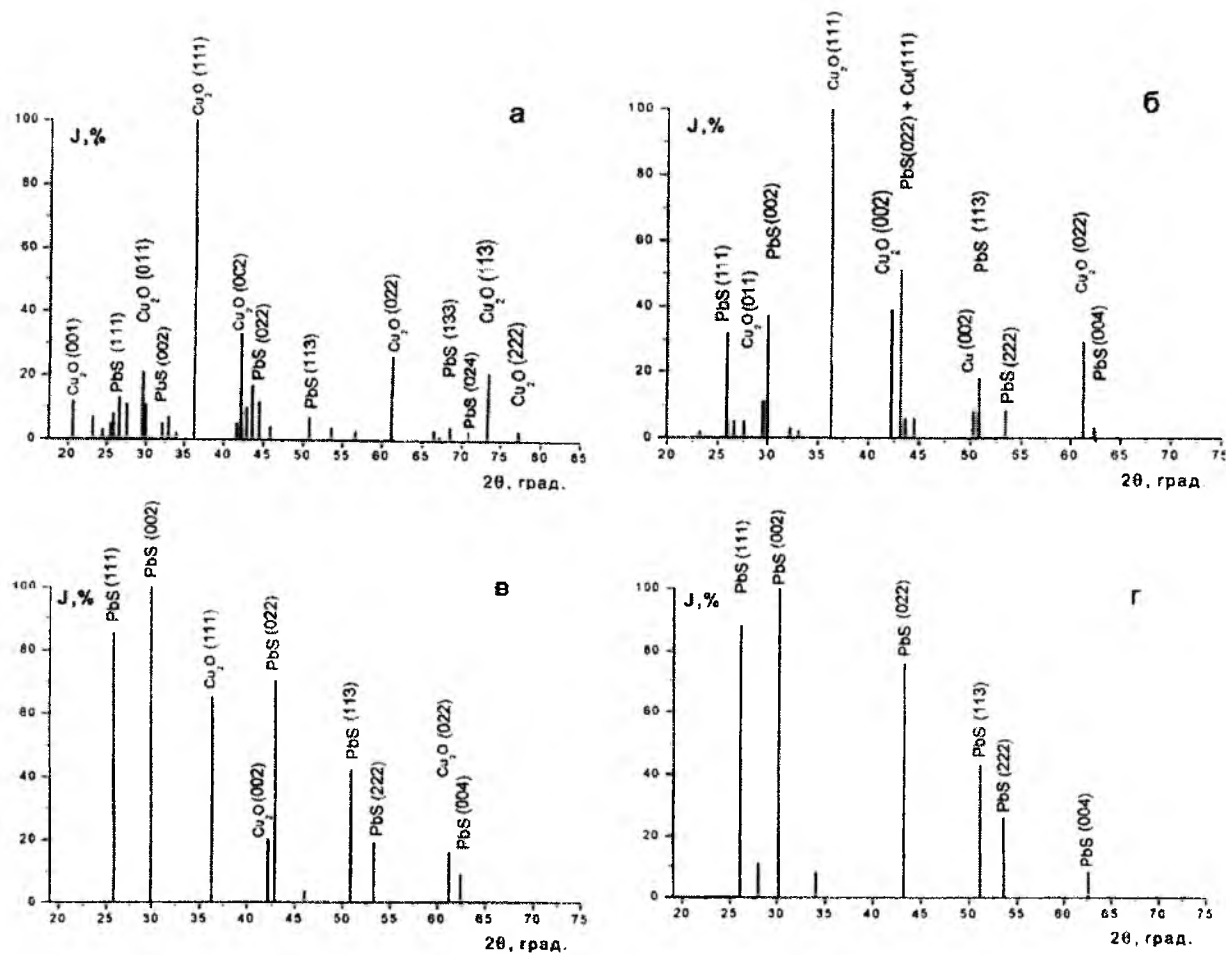


Рис. 10. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8 (а, г) і текарм (б, в), покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (II) (за цинковою технологією) (а, б), PbS (I) + Cu (II) (за модифікованою формальдегідною технологією) (в); Cu (I) (за модифікованою формальдегідною технологією) + PbS (II) (г).

(17%); 44,538 (12%); 45,895 (4%); 53,626 (4%); 59,690 (3%); 66,539 (3%); 67,207 (1%). Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c = 0,42797$ (15) нм; $\gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59524$ (16) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 10б приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами: PbS (I) + Cu (за цинковою технологією) (II). Як видно з рис. 10б, покриття має три основних фази: Cu^0 (hkl 111, 002) з $J_i(\%) = 51$; 8 відповідно для 2θ (град.): 43,110; 50,318 відповідно; Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011) з $J_i(\%) = 100$; 39; 29; 11 відповідно для 2θ (град.) = 36,309; 42,204; 61,267; 29,527 відповідно; PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 004) з $J_i(\%) = 51$; 37; 32; 18; 8; 3 відповідно для 2θ (град.) = 43,110; 29,999; 25,879; 50,872; 53,408; 62,390 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру 2θ (град.) = 23,226 ($J_i = 2\%$); 26,592 (5%); 27,577 (5%); 32,257 (3%); 33,096 (2%); 43,676 (6%); 44,501 (6%). Параметри ґратки Cu^0 : $a, b, c = 0,36264$ (18) нм; $\gamma = 90^\circ$; Cu_2O : $a, b, c = 0,42767$ (10) нм; $\gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59441$ (48) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10а і рис. 10б показує, що зміна технології отримання карбонового волокна (з технології УТМ-8 на технологію текарм) привела до появи піка, що віднесено до Cu^0 ; зменшення у ~2 рази числа неідентифікованих

піків (з 16 до 7) та їх інтенсивності з 1 – 17% [середня (ср.) 6,38 %] до 2 – 6% (ср. 4,14 %), що підтвердило значний вплив поверхневих сполук вихідного карбонового волокна і на процес оміднення за цинковою технологією його поверхні, покритої PbS, а також зникають піки Cu_2O $2\theta = 20,699$; $73,394$; $77,242$ град. та зменшується (у ~2 рази) інтенсивність піку $2\theta = 29,5$ град. і зростає (у ~1,1-1,2 рази) інтенсивність піків $2\theta = 61,27$ та $42,20$ град., зростає інтенсивність піків PbS: $2\theta = 25,9$ град. (у ~4 рази); 30 град. (у ~3,4 рази); 43 град. (у ~5, 1 рази); $50,8$ град. (у ~2,6 рази), при $J_i = 100\%$ для $2\theta = 36,3$ град., для обох волокон; зникають малоінтенсивні (3-4%) піки $2\theta = 68,541$ та $70,874$ град. (для волокна УТМ-8) і з'являються малоінтенсивні (3-8%) піки $53,408$ та $62,390$ град. (для волюка текарм).

На рис. 10в приведена дифрактограма карбонового волокна текарм, покритого двома шарами PbS (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II). Як видно з рис. 10в, покриття має дві основні фази: Cu_2O (hkl 111, 002, 022) з $J_i = 65$; 20; 16% відповідно для $2\theta = 36,276$; $42,169$; $61,289$ град. відповідно; PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i = 100$, 85, 70, 42, 19; 9 % відповідно для $2\theta = 29,890$; $25,799$; $42,915$; $50,825$;

$53,283$; $62,425$ град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta = 46,013$ град. ($J_i = 4\%$). Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c = 0,42768$ (19); $\gamma = 90^\circ$; PbS: $a, b, c = 0,59504$ (44); $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10б і рис. 10г показує, що зміна технології міднення карбонового волокна текарм, покритого PbS (I), з цинкової (рис. 10б) на модифіковану формальдегідну (рис. 10в) приводить до суттєвого зменшення неідентифікованих піків (з 7 до 1); зменшення піків Cu^0 та піка $2\theta = 29,5$ град.; Cu_2O : зменшення інтенсивності піків Cu_2O : $2\theta = 36,3$ град. (у ~1,5 рази), $42,2$ град. (у ~2 рази), $61,3$ град. (у ~1,8 рази), зростання інтенсивності піків PbS: $2\theta = 25,8$ град. (у ~2, 7 рази); 30 град. (у ~2,7 рази); 43 град. (у ~1,4 рази); $50,9$ град. (у ~2, 3 рази); $53,3$ град. (у ~2,4 рази); $62,4$ град. (у ~3 рази), що свідчить про зменшення пасивації поверхні Cu_2O (II) та зростання товщини покриття PbS (I) і значного гальмування процесів утворення комплексів Pb(Ar) та ін.

На рис. 10г приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Cu за модифікованою формальдегідною технологією PbS (I) та PbS (II). Як видно з рис. 10г, покриття має одну основну фазу PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i = 100$; 88; 76; 43; 26; 8 % відповідно для $2\theta = 30,180$; $26,080$; $43,195$; $51,102$; $53,567$; $62,627$ град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta = 27,911$ ($J_i = 11\%$); $34,059$ ($J_i = 8\%$) град. Параметри ґратки PbS: $a, b, c = 0,59240$ (28) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис. 10в і рис. 10г показує, що зміна послідовності нанесення шарів на карбонові волокна з PbS (I) + Cu (модифікована формальдегідна технологія) (II) на Cu (мф) (I) + PbS (II) з одночасною зміною волокна з текарма на УТМ-8 приводить до зникнення піків Cu_2O , майже не змінним лишається число неідентифікованих піків (1 і 2 відповідно), незмінною лишається і інтенсивність піків PbS (окрім $2\theta = 53,4$ град., інтенсивність якого зростає для УТМ-8 + Cu (мф) + PbS (у ~1, 4 рази). З рис. 10г видно, що на поверхні волокна відбивається лише одна фаза PbS, тоді можна стверджувати, що покриття PbS (II шар) повністю екранує покриття Cu (I шар).

На рис. 11 приведена дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину під час процесу покриття PbS (II) карбонового волокна, що покрито Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I). Як видно з рис. 11, у твердій фазі присутні Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011, 112) з $J_i(\%) = 100$; 34; 31; 5; 1 відповідно для $2\theta = 36,320$; $42,211$; $61,300$; $29,457$; $52,391$ град. відповідно. Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c = 0,42751$ (27) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3). Неідентифіковані відбиття спектру для PbS (002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i = 17, 14, 10, 6, 3, 2$ % відповідно для $2\theta = 29,965$; $25,854$; $42,968$; $50,878$; $53,349$; $62,490$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a, b, c = 0,59440$ (34) нм; $\gamma = 90^\circ$.

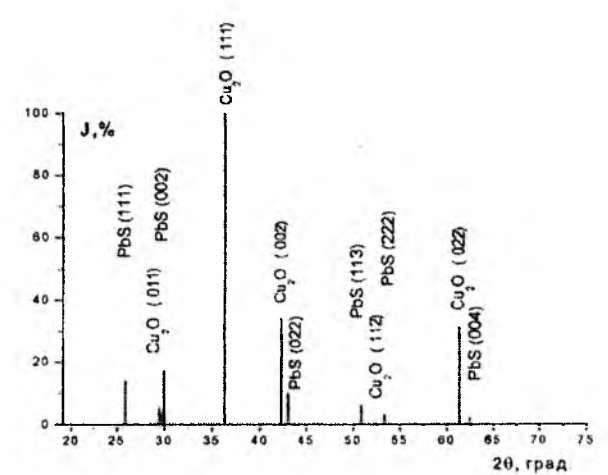


Рис. 11. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям Cu за модифікованою формальдегідною технологією.

Порівняння рис. 9 і рис. 11 показує, що в об'ємі розчину при нанесенні PbS присутня лише фаза PbS, а в об'ємі при нанесенні PbS (II) на карбонове волокно, що покрито Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I), присутні фази PbS і Cu_2O , при цьому інтенсивність всіх піків PbS зростає у 5,5-8 разів. Для обох технологій покриття (рис. 9 і 11) характерна відсутність неідентифікованого відбиття спектрів.

На рис. 12 приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, яке покрито трьома шарами. На рис. 12а приведена дифрактограма волокна після нанесення Cu (мф) (I) + Cu (мф) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12а, покриття має такі фази Cu^0 , PbS і С (графіт). Остання має один пік (hkl 002) з $J_i = 100\%$ для $2\theta = 26,406$ град. з періодами ґратки: $a, b = 0,24610$ (0) нм, $c = 0,67010$ нм; $\gamma = 120^\circ$. Можна допустити, що С (графіт) є відшаруванням фрагменту з карбонового волокна, яке осіло на його поверхню при інтенсивному подрібненні в МРП-1 при 7000 об./хв. і носить випадковий характер.

Фаза Cu^0 (002, 111) з $J_i = 11\%$ для $2\theta = 50,279$ град. та $J_i = 10\%$ для $2\theta = 43,021$ град. Параметри ґратки Cu^0 : $a, b, c = 0,36248$ (18) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3). Фаза PbS (hkl 002, 222, 111, 022) з $J_i = 38$; 20; 16; 10% відповідно для $2\theta = 30,023$; $53,593$; $25,697$; $43,021$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a, b, c = 0,59397$ (21) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 3). Неідентифіковані відбиття спектру достатньо високої інтенсивності: $2\theta = 27,701$ град. ($J_i = 39\%$); $34,036$ град. (54 %); $40,138$ град. (18%); $43,681$ град. (21%); $44,468$ град. (14%); $47,880$ град. (7%).

При переході від модифікованої формальдегідної технології покриття перших двох шарів Cu (I) + Cu (II) у тришаровому покритті PbS (III), до цинкової технології на дифрактограмі спостерігаються (рис. 12б) такі фази: Cu^0 ; Cu_2O і PbS.

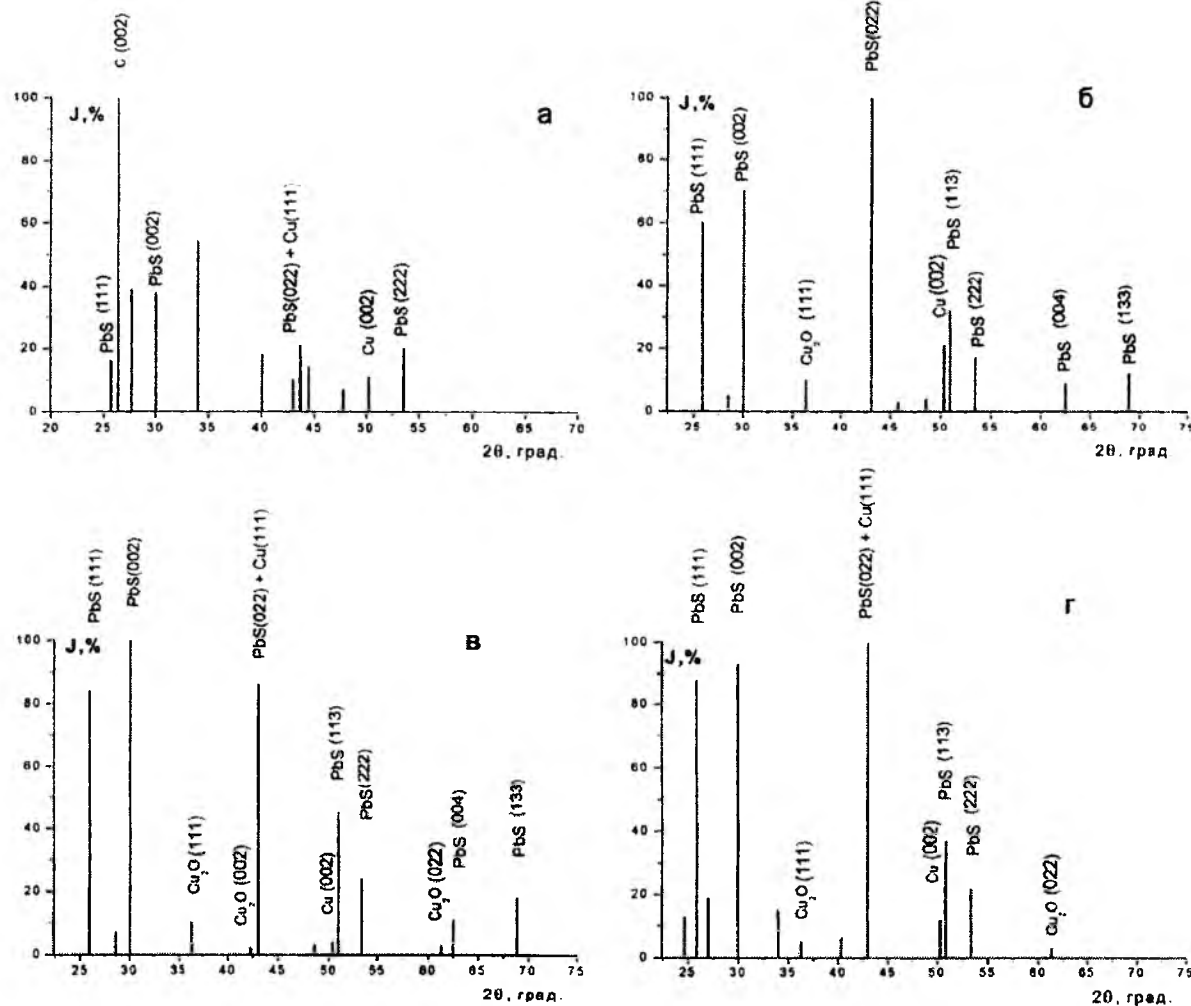


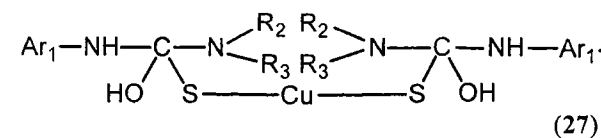
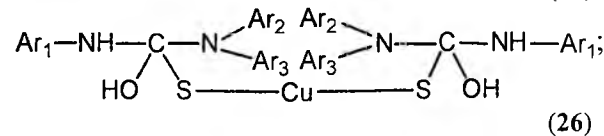
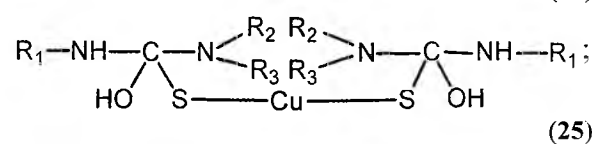
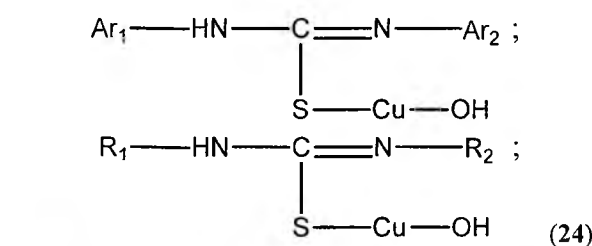
Рис. 12. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологіями + PbS (III) (а); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (б); Cu (I) за модифікованою формальдегідною + Cu (II) за цинковою технологіями + PbS (III) (в); Cu (I) за цинковою + Cu (II) за модифікованою формальдегідною технологією + PbS (III).

Фаза Cu^0 (hkl 111, 002) має $J_i=100$; 21 % відповідно для $2\theta_i=43,126$; $50,367$ град. відповідно. Параметри ґратки Cu^0 : $a,b,c=0,36238$ (23) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Фаза Cu_2O (hkl 111) має один пік з $J_i=10\%$ для $2\theta_i=36,405$ град. Параметри ґратки Cu_2O : $a,b,c=0,42709$ (0) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Фаза PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 133, 004) має $J_i=100$; 70; 60; 32; 17; 12; 9 % відповідно для $2\theta_i=43,126$; $30,009$; $25,896$; $50,927$; $53,388$; $68,873$; $62,510$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59382$ (22) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta_i=28,501$ град. (5%); $45,833$ град. (3%); $48,434$ град. (4%) вказують на малу присутність комплексних сполук $\text{Pb}(\text{Ar})$ та ін., у тому числі й ті, що пов'язані з дво- та тризаміщеними тіосечовин:



Порівняння рис.12а і рис. 12б показує, що перехід від формальдегідної до цинкової технології нанесення перших двох мідних шарів при формуванні тришарового покриття (PbS (III шар)) приводить до: появи відбиття у спектрі піка Cu_2O малої інтенсивності; зростання інтенсивності піків Cu^0 в 10 разів ($2\theta_i=43$ град.) та у ~ 2 рази ($50,3$ град.); зростання інтенсивності піків PbS у 10 разів ($2\theta_i=43$ град.), у ~ 3,8 разів ($2\theta_i=25,75$ град.) та у ~ 1,8 разів ($2\theta_i=30$ град.).

На рис. 12в показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I) + Cu (за цинковою технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12в, покриття має відбиття спектру трьох фаз: Cu^0 , Cu_2O , PbS. Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i=86$ і 4 % відповідно для $2\theta_i=43,061$ та $50,368$ град. відповідно.

Фаза Cu_2O має три піки (hkl 111, 022, 002) з $J_i=10$; 3 і 2 % відповідно для $2\theta_i=36,379$; $61,324$; $42,284$ град. відповідно. Фаза PbS має сім піків (hkl 002, 022, 111, 113, 222, 133, 004) з $J_i=100$; 86; 84; 45; 24; 18; 11 % відповідно для $2\theta_i=30,040$; $43,061$; $25,927$; $50,955$; $53,418$; $68,894$; $62,545$ град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру мають два піки малої інтенсивності: $2\theta_i=28,593$ град. ($J_i=7\%$); $48,552$ град. ($J_i=3\%$). Параметри ґратки для Cu^0 : $a,b,c=0,36256$ (36) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : $a,b,c=0,42720$ (3) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS $a,b,c=0,59364$ (11) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

На рис. 12г показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами: Cu (за цинковою технологією) (I) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II) + PbS (III). Як видно з рис. 12г, покриття має три фази: Cu^0 , Cu_2O , PbS.

Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i=100\%$ для $2\theta_i=43,033$ град. та 12 % для $50,329$ град. відповідно.

Фазі Cu_2O відповідають два малоінтенсивних піки (hkl 111, 022) з $J_i=5$; і 3 % відповідно для $2\theta_i=36,260$; $61,320$ град. відповідно. Фазі PbS відповідають п'ять піків (hkl 022, 002, 111, 113, 222) з $J_i=100$; 93; 88; 37; 22% відповідно для $2\theta_i=43,033$; $29,961$; $25,858$; $50,874$; $53,346$ град. відповідно.

Неідентифіковані відбиття спектру середньої інтенсивності: $2\theta_i=24,599$ град. ($J_i=137\%$); $27,069$ град. ($J_i=19\%$); $33,991$ град. (15%); $40,333$ град. (6%). Параметри ґратки для Cu^0 : $a,b,c=0,36281$ (35) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : $a,b,c=0,42710$ (30) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS $a,b,c=0,59457$ (20) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 3).

Порівняння рис.12в і 12г показує, що зміна технології міднення (I + II) шарів з наступним нанесенням PbS (III) з Cu (мф) (I) + Cu(ц) (II) на

Cu (ц) (I) + Cu (мф) (II) приводить до: зростання числа неідентифікованих піків з 2 до 4 та їх інтенсивності від 3-7% до 6-19%; зростання інтенсивності піків Cu^0 у ~ 1,2 рази (для $2\theta_i=43$ град.) та у ~ 3 рази ($2\theta_i=50,3$ град.); зменшення інтенсивності піку $36,3$ град. у 2 рази та майже незмінності інтенсивності піків для $2\theta_i=25,9$; 30 ; 43 ; $50,9$ та $53,4$ град. Це приводить до висновку, що, при захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення Cu (I) + Cu (II) шарів, мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (ц) (I) + Cu (мф) (II) + PbS (III).

7. Антифрикційні випробування. Результати дослідження антифрикційних властивостей – інтенсивності об'ємного зношування – зразків композиту на основі ПТФЕ + 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого: одношаровим PbS; двошаровим PbS (I) + ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (II); двошаровим ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (I) + PbS (II); тришаровим ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (I) + PbS (II) + ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (III), під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа; $R_{a0}=0,3\pm 0,02$ мкм) зведені в табл. 4. Схема випробувань: [П-2] (сферична кінцівка ($r_c=6,35$ мм) циліндричного зразка – плаский диск із сталі 45). Умови випробувань: $N_i=60$ Н; $v=0,5$ м/с; $T=303$ К; шлях тертя: $S_1=0\ldots 10$ км (5,6 год.) (1-й етап – надграничні питомі навантаження $p_0\approx$ НВ композиту); $S_2=10\ldots 60$ км (27,8 год.) (2-й етап – граничні питомі навантаження).

Як видно з табл. 4, для одношарового покриття КВ 40-60 мас.% PbS (від вмісту КВ в композиті) інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту знижується у 3,67-2,49 рази відповідно (у порівнянні з композитом з КВ без покриття) на I етапі в режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58-1,36 рази відповідно – на II етапі в режимі граничних навантажень.

Збільшення вмісту PbS в одношаровому покритті від 40 до 60 мас.% (відносно вмісту КВ) або від 1,62 до 2,42 об.% вмісту покриття в композиті при приблизно однаковому вмісті КВ, тобто надлишковий вміст PbS у покритті знижує ефект підвищення зносостійкості композиту.

Аналогічні закономірності характерні й для двошарового покриття [I шар 40-60 мас.% PbS + II шар 80 мас.% ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$)], при цьому ефект підвищення зносостійкості композиту значно зменшується в режимі надграничних питомих навантажень (у 1,18-1,02 рази відповідно) і зберігається в режимі граничних навантажень (у 1,67-1,36 рази відповідно).

Якщо здійснити покриття КВ PbS та ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) у зворотньому порядку [I шар 80-100 мас.% ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) + II шар 60-80% PbS], то, при однаковому вмісті ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) 2,64 об.% у композиті (80 мас.% від вмісту КВ) та PbS 2,36 об.% в композиті (60 мас.% від вмісту КВ), однакових вмістів 5 об.% двошарового покриття та 24,01 об.% загального вмісту наповнювачів (матеріалів покриття + КВ), ефект підвищення

Таблиця 4

Антифрикційні властивості композиту на основі ПТФЕ + 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого одно- та багат шаровим покриттям PbS та (Cu⁰+Cu₂O) (ц) під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа)

№ композиту	Склад покриття (% від вмісту КВ)			Вміст сполуки покриття в композиті, мас.% (об.%)	Загальний вміст наповнювача в композиті, мас.% (об.%)	Інтенсивність об'ємного зношування, J, x10 ⁻⁷ мм ³ /(Н·м)	
	I шар	II шар	III шар			S ₁ =10 км	S ₂ =50 км
1	-	-	-	-	15,0 (20,0)	53,6	6,0
2	40%PbS	-	-	5,66 (1,62)	19,81 (21,33)	14,6	3,8
3	60%PbS	-	-	8,26 (2,42)	22,02 (21,97)	21,5	4,4
4	40%PbS	80%(Cu ⁰ +Cu ₂ O)	-	15,26 (4,26)	27,97 (23,43)	45,3	3,6
5	60%PbS	80%(Cu ⁰ +Cu ₂ O)	-	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	52,8	4,7
6	80%(Cu ⁰ +Cu ₂ O)	60%PbS	-	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	25,3	3,8
7	100%(Cu ⁰ +Cu ₂ O)	80%PbS	-	21,26 (6,37)	33,07 (25,13)	20,2	3,2
8	100%(Cu ⁰ +Cu ₂ O)	80%PbS	232% (Cu ⁰ +Cu ₂ O)	38,20 (12,97)	47,47 (30,40)	192,0	4,6

зносостійкості композиту високий: у 2,12 рази (композит №6) та у 1,02 рази (композит №5) у режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58 рази (композит №6) та у 1,36 рази (композит №5) у режимі граничних навантажень.

Збільшення у I шарі покриття (Cu⁰+Cu₂O) від 80 до 100 мас.% від вмісту КВ (від 2,64 до 3,27 об.% в композиті) та у II шарі PbS від 60 до 80 мас.% від вмісту КВ (від 2,36 до 3,10 об.% в композиті), тобто збільшення вмісту покриття в композиті від 5,0 до 6,37 об.% при збільшенні загального вмісту наповнювача від 24,01 до 25,13 об.% приводить до зростання зносостійкості композиту у 2,65 рази в режимі надграничних навантажень та у 1,86 рази в режимі граничних навантажень порівняно з непокритим КВ (практично ця композиція виявилася оптимальною за зносостійкістю з досліджених).

Спроба значно збільшити вміст міді на поверхні КВ за рахунок створення тришарового покриття 100 мас.% (Cu⁰+Cu₂O) (I шар) + 80 мас.% PbS (II шар) + 232 мас.% (Cu⁰+Cu₂O) від вмісту КВ в композиті (I шар 2,89 об.% + II шар 3,03 об.% + III шар 7,05 об.%) привело до значного (у 3,58 рази) зростання інтенсивності зношування композиту в режимі надграничних питомих навантажень, при цьому ефект зменшення зношування в режимі граничних навантажень залишався суттєвий – у 1,3 рази. Ці властивості композиту пов'язані з переступом межі оптимального напов-

нення композиту: 10 об.% покриття (12,97 об.% фактично) та 28 об.% сумарного наповнювача (30,40 об.% фактично), коли фізико-механічні властивості композиту різко понижуються.

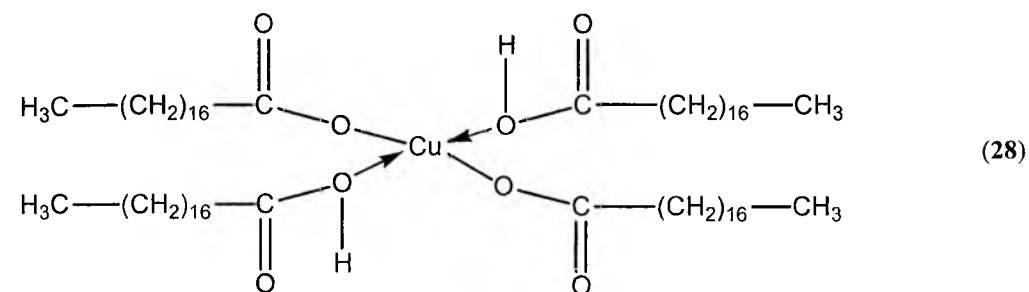
III. Підвищення зносостійкості карбопластиків з використанням ефекту вибіркового переносу міді

3.1. Ефект відновлення та переносу міді спостерігається в гліцерині, перфторполіефірах, полігліколях, мінеральних оливах, воді. Цей ефект достатньо вивчений для металевих пар тертя. Як правило, металоплакуючі мастила містять металеві порошки, які спроможні до вибіркового розчинення, або оксиди металів та метало-органічні сполуки, які здатні до відновлення або розкладу в зоні тертя з виділенням металу, який йде на утворення металоплакуючих шарів. При цьому у фрикційному контакті, утвореного системою метал – рідина – метал, протікають електро-хемічні, електрокінетичні і трибоеклектричні процеси. Джерело міді в цьому процесі може бути: металева мідь, мідний стоп або мастило, що містить мідь. Для металополімерних пар тертя практично відсутні роботи, за результатами яких можна вибрати вид мідної сполуки в системі карбопластик – мастило – метал.

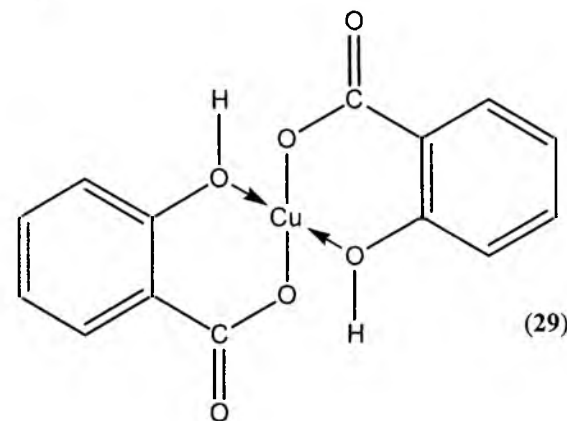
3.2. Вплив складу мідного покриття вуглецевих волокон на процеси зношування.

У табл. 5 наведено результати дослідження впливу міді та мідних сполук на інтенсивність лінійного зношування композиту на основі ПТФЕ та наповнювачів і спряженої поверхні із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; Ra₀=0,45±0,05 мкм) без мащення (повітря) та під час мащення авіаційною оливою МС-20 за схемою контакту [I-I] при умовах випробувань: P = 2 МПа (N_i = 157 Н); v = 0,3 м/с; T = 333±1 К; S = 52 км (48,2 год.). Полімерні композити (зразки) були виготовлені з порошку полімеру – фторлон-4 (ПТФЕ) + 15% або 20% (по відношенню до ПТФЕ) вуглецевого волокна,

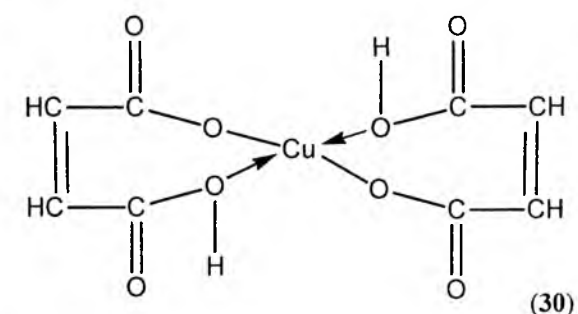
• стеаринової (октадеканової) кислоти:



• саліцилової (о-гідроксibenзойної) кислоти:



• малеїнової (цис-Бутендіової) кислоти:



Останні покриття отримували просочуванням карбонізованих волокон (УТМ-8) стеариновою, саліциловою та малеїновою кислотами з наступною обробкою насиченим розчином CuSO₄ і дали, за температури 373 К, слаболужним розчином.

Для порівняння створювали композити на основі порошка ПТФЕ + 372% (від КВ) порошку Cu⁰ (d ≤ 50 мкм) та ПТФЕ + 350% (від КВ) суми порошоків Cu⁰ (d ≤ 50 мкм) + Cu₂O (d ≤ 50 мкм) (1:1) (табл. 5).

Аналіза поданих у табл. 5 результатів дозволяє зробити наступні висновки:

1. Лінійна інтенсивність зношування карбопластика, армованого 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого 13-50% щодо КВ одношаровою мідною сполукою Cu⁰+Cu₂O + CuO за модифікованою формальдегідною технологі-

отриманого карбонізацією за температури 1123 К гідратцелюлозного волокна (УТМ-8) або графітацією за температури 2673 К поліакрилонітрильного волокна (ЛУ-2). Додатково на волокні створювали: одношарове мідне покриття складу Cu⁰+Cu₂O + CuO (за модифікованою формальдегідною технологією); двошарове (ц+ц) мідне покриття складу Cu⁰+Cu₂O (за цинковою технологією); дво- (ц+мф), три- (ц+ц+мф) та чотиришарові (ц+ц+ц+ мф) мідні покриття складу Cu⁰+Cu₂O (з переважаючим вмістом Cu⁰); одношарові покриття на основі кислот, які утворюють комплекси з міддю (табл. 5):

ю, зменшується у 3-12 разів під час випробувань в повітряній атмосфері, у 3,3-16,3 рази – в авіаційній оливі МС-20, при цьому зношування спряженої металевої поверхні зменшується у 3,0-3,6 рази в авіаційній оливі МС-20. Заміна низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8 на високомодульне графітоване волокно ЛУ-2 привело до зростання зношування зразків карбопластика у 1,15 рази під час випробувань на повітрі та зменшення зношування його у 1,43 рази під час мащення авіаційною оливою МС-20, при цьому знос спряженої металевої поверхні зменшився у 1,08 рази. Збільшення вмісту мідної сполуки у покритті з 13 до 50% зменшує зношування карбопластика у 3,5 рази (на повітрі) та 5 разів (у авіаційній оливі), при цьому знос спряженого металічного контртіла мало змінюється.

Вихідна шорсткість поверхні мідних стопів була в межах $Ra_0=0,35\pm 0,02$ мкм.

На рис. 13, показані результати випробувань пари карбопластик-сталь без машення (1) та при машенні гліцерином без (2) та з додаванням 5% колоїдного графіту С-1 (3) або 5% мідненого графіту С-1 (4). Як видно з рис. 13, металоплакуюча присадка знижує інтенсивність зношування карбопластиків. Причому, спостерігається коливання зміни об'ємної інтенсивності зношування зразка від часу (шляху) випробувань. Ці коливання неможливо віднести до випадкового розсіяння, так як амплітуда інтенсивності зношування під час машення з міддю як мінімум у 2-3 рази перевищує довірчий інтервал для кривих 1, 2, 3 (рис. 13) без машення і під час машення без міді. На поверхнях спряженої пари після 10-35 км шляху тертя осідає тонкий (~2-7 мкм) шар міді. Зважаючи на це, загальна аналіза результатів за середньою інтенсивністю зношування була проведена для шляху тертя 0-20 км та 40-100 км (табл. 6).

Аналогічне коливання лінійної інтенсивності зношування спостерігаємо для пари тертя карбопластик – електролітична мідь та карбопластик – спиж і машенні океанською водою без міді (рис. 14). Аналогічні криві були отримані й для цього карбопластика під час випробувань в океанській воді по контртілам – міді та інших спижів (20).

Як видно із рис. 13 і 14, зміна інтенсивності зношування для шляху (часу) тертя носить автокореляційний характер, причому частота та періоди цих коливань для різних ділянок шляху тертя та мастильних рідин не співпадають.

Знайдемо взаємозв'язок інтенсивностей зношування як чинника післядії, а також вплив процесів зношування i -моменту на j -момент. Для цього використовували методи кореляційної аналізи [41] авто- та обопільнокореляційні функції [42].

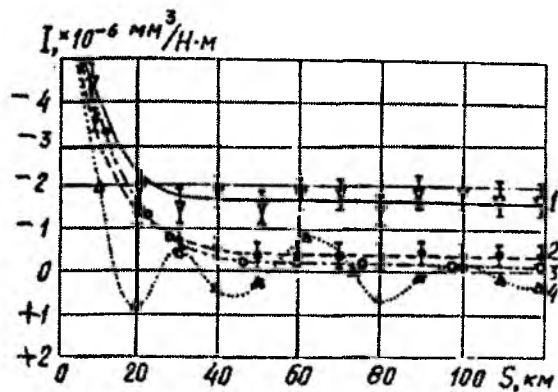


Рис. 13. Залежність інтенсивності зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної смол (60:40) + 47% вуглецевих волокон УТМ-8 від шляху тертя при машенні: 1 – без машення; 2 – гліцерин; 3 – гліцерин + 5% графіту С-1; 4 – гліцерин + 5% мідненого графіту С-1.

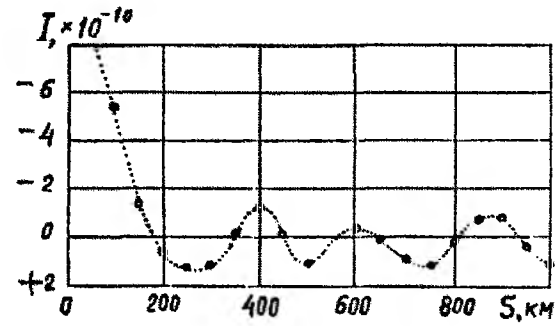


Рис. 14. Залежність лінійної інтенсивності зношування карбопластика графелон-20 на основі ароматичного поліаміду + 20% графітованих волокон ТГН-2м від шляху тертя в модельній океанській воді по спижу: Бр. ОФ 6,5-0,15 в режимі вузькосмугового випадкового процесу.

Для розрахунку автокореляційної функції використовували дискретні значення стаціонарного ергодичного процесу. Період квантування випадкових функцій складав 0,2 км, реалізації $S=100$ або 1000 км.

3.4. Теоретична частина. Випадкові процеси вибіркового переносу міді під час тертя та зношування характеризуються [41, 42]:

1. Автокореляційною функцією із загальним означенням:

$$R_{xx}(\tau) = R_{xx}(\Delta t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_i(t) J_j(t + \tau) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_i(t_i) J_j(t_j) dt, \quad (33)$$

яка показує на загальну залежність значень випадкового процесу – лінійної інтенсивності зношування $J_j(t_j)$ – у j -момент часу випробувань (j -го шляху тертя) від значень цього процесу – лінійної інтенсивності зношування $J_i(t_i)$ – у i -момент часу випробувань (i -го шляху тертя) [41, 42]; T – сумарний час випробувань; t – час випробувань; $\tau = \Delta t$ – зсув за t (або за s) під час розрахунку автокореляційної функції.

2. Спектральною щільністю потужності випадкового процесу [42]:

$$G_{xx}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{(\Delta f)T} \int_0^T J^2(t, f, \Delta f) dt, \quad (34)$$

яка характеризує загальну частотну (f) структуру процесу через спектральну щільність середнього значення квадрата його значень [42].

Спектральна щільність стаціонарного випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пов'язана з автокореляційною функцією за перетворенням Фур'є [42]:

$$G_{xx}(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{xx}(\tau) \exp(-2\pi j f \tau) d(\tau) = 4 \int_0^{\infty} R_{xx}(\tau) \cos(2\pi f \tau) d(\tau), \quad (35)$$

де частота $0 \leq f < \infty$.

І навпаки, автокореляційна функція випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування пов'язана зі спектральною щільністю цього процесу за перетворенням Фур'є таким чином [42]:

$$R_{xx}(\tau) = \int_0^{\infty} G_x(f) \cos(2\pi f \tau) df. \quad (36)$$

Загальний графік автокореляційної функції та спектральної щільності потужності випадкового процесу показаний на рис. 15 [до наших випробувань відноситься права частина залежності $R_{xx}=\psi(\tau)$ або $R_{xx}=\psi(S)$].

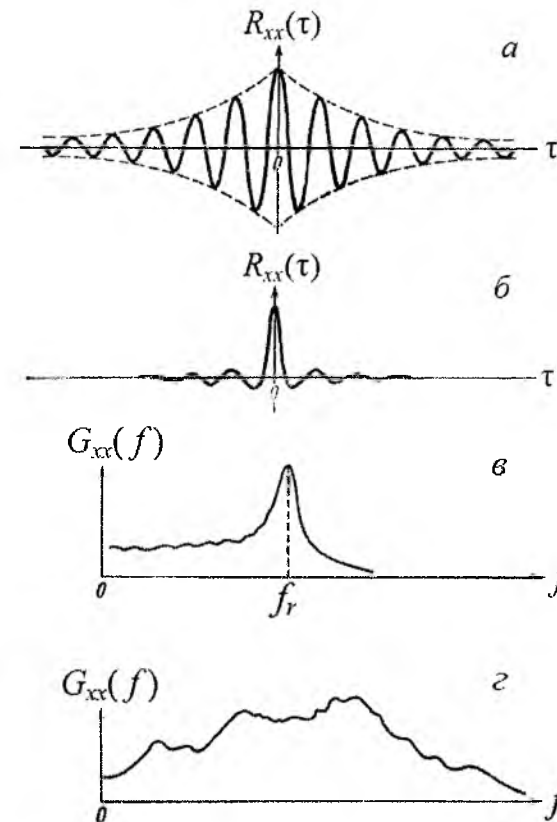


Рис. 15. Зразкові графіки автокореляційної функції R_{xx} (а, б) та спектральної щільності потужності (в, г) випадкового процесу вибіркового переносу міді під час тертя та зношування: а, в – вузькосмугового процесу; б, г – широкосмугового процесу [42].

3. Обопільною кореляційною функцією двох випадкових процесів, яка означається за [42]:

$$R_{xy}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_1(t_1) J_2(t_2 + \tau) dt, \quad (37)$$

яка показує на загальну залежність одного процесу [$J_1=f(t_1)$ композиту] від іншого [$J_2=f(t_2)$] (під час зсуву значень $t_1=t_2$ на t_2 по t_2). Зразковий графік обопільної кореляційної функції приведений на рис. 16а (до наших досліджень відноситься права частина обопільної корелограми).

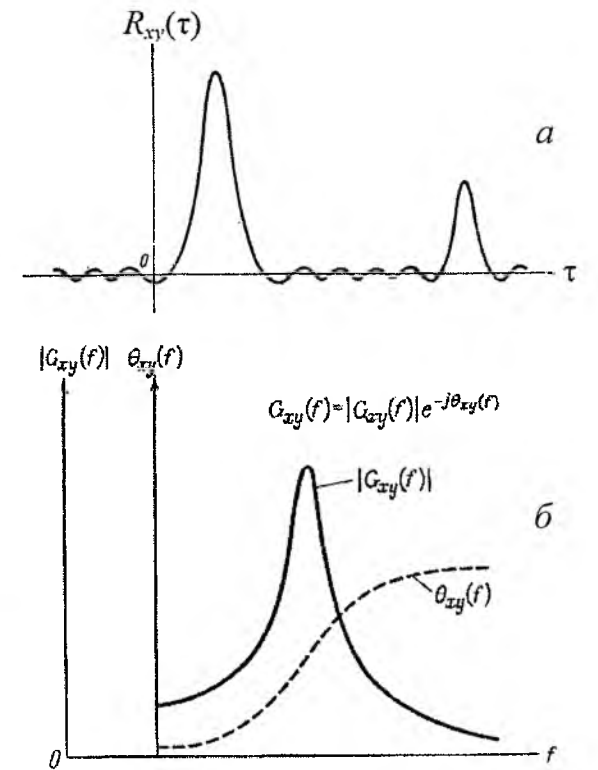


Рис. 16. Зразкові графіки обопільної функції (а) та обопільної спектральної щільності потужності спектрів (б) двох випадкових процесів (наприклад, інтенсивностей зношування зразків карбопластика та суміжної металевої поверхні).

4. Обопільною спектральною щільністю потужностей двох випадкових процесів, яка означається за [42]:

$$G_{xy}(f) = C_{xy}(f) - jQ_{xy}(f), \quad (38)$$

де $C_{xy}(f)$ – синфазна складова (дійсна частина) обопільної спектральної щільності; $Q_{xy}(f)$ – квадратурна складова (уявна частина) обопільної спектральної щільності.

За [42] $G_{xy}(f)$ можна виразити через показникову функцію:

$$G_{xy}(f) = |G_{xy}(f)| \exp[-j\theta_{xy}(f)], \quad (39)$$

де модуль функції $|G_{xy}(f)|$ та аргумент $\theta_{xy}(f)$ зв'язані через величини $C_{xy}(f)$ та $Q_{xy}(f)$ такими співвідношеннями [42]:

$$|G_{xy}(f)| = [C_{xy}^2(f) + Q_{xy}^2(f)]^{1/2}; \quad (40)$$

$$\theta_{xy}(f) = \arctg \left[\frac{Q_{xy}(f)}{C_{xy}(f)} \right], \quad (41)$$

а $C_{xy}(f)$ та $Q_{xy}(f)$ означені так [42]:

$$C_{xy}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_1(t, f, \Delta f) J_2(t, f, \Delta f) dt; \quad (42)$$

$$Q_{xy}(f) = \lim_{\Delta f \rightarrow 0} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T J_1(t, f, \Delta f) J_2'(t, f, \Delta f) dt. \quad (43)$$

Зразковий графік обопільної спектральної щільності (обопільний спектр) двох функцій $|G_{xy}(f)|$ та $\theta_{xy}(f)$ показаний на рис. 16б.

Автокореляційна функція цих випадкових процесів вибіркового переносу міді в процесі тертя та зношування карбопластика графелон-20 – стопи на основі міді [електролітична мідь М1 та цино-фосфорний Бр ОФ 6,5-0,15, силіцій-мангановий КМц 3-1, цино-оливний Бр ОС 12-2, берилієвий БНТ 2,5-1 спижи (брондзи)] за [42] апроксимуються такими функціями:

а) у вигляді експоненціальної функції (рис. 17а):

$$R_1(s) = \exp(-a |s|); \quad (44)$$

б) у вигляді добутку експоненціальної функції та косинуса-функції (рис. 17б):

$$R_2(s) = [\exp(-a |s|)] \cdot \cos(2\pi f_0 s); \quad (45)$$

в) у вигляді добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функцій (рис. 17в):

$$R_3(s) = [\exp(-a |s|)] \cdot [b \cos(2\pi f_0 |s|) + c \sin(2\pi f_0 |s|)], \quad (46)$$

де а, б, с – сталі випадкового процесу вибіркового переносу міді;

f_0 – центральна частота, яка дорівнює частоті випадкового процесу, якщо він є гармонійним.

За [42] спектральні щільності цих випадкових функцій під час апроксимації автокореляційної функції мають вигляд:

а) експоненціальної функції (рис. 17г):

$$G_x(f) = \frac{4a}{a^2 + 4\pi^2 f^2}; \quad (47)$$

б) добутку експоненціальної функції та косинуса-функції (рис. 17г):

$$G_x(f) = 2a \left[\frac{1}{a^2 + 4\pi^2 (f + f_0)^2} + \frac{1}{a^2 + 4\pi^2 (f - f_0)^2} \right]; \quad (48)$$

в) добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функцій (рис. 17д):

$$G_x(f) = \frac{2ab + 4\pi c(f + f_0)}{a^2 + 4\pi^2 (f + f_0)^2} + \frac{2ab - 4\pi c(f - f_0)}{a^2 + 4\pi^2 (f - f_0)^2}. \quad (49)$$

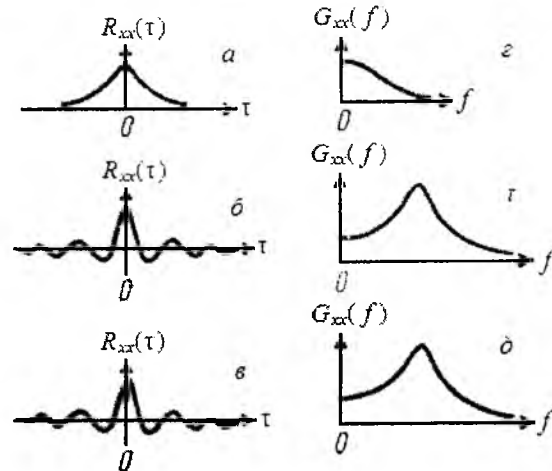


Рис. 17. Апроксимаційні залежності автокореляційних функцій (а, б, в) та спектральних щільностей потужності випадкових процесів (рис. 16) під час наближення автокореляційної функції у вигляді: а, г – експоненціальної функції; б, р – добутку експоненціальної функції та косинуса-функції; в, д – добутку експоненціальної функції та суми синуса- та косинуса-функції (до наших досліджень відноситься права частина значень R_{xx}).

Зміна автокореляційних функцій у часі (зміна шляху тертя) для інтенсивності зношування композиту з різними вуглецевими волокнами під час машення гліцерином + 5% омідненого графіту С-1 показана на рис. 18а, а зміна автокореляційних функцій у часі (зміна шляху тертя) для інтенсивності зношування карбопластика під час машення різними мідними сполуками показана на рис. 19.

Аналіза автокореляційних функцій (рис. 19) за результатами дослідження (табл. 6) інтенсивності зношування карбопластика на основі епоксифенольної смоли та вуглецевих волокон УТМ 8, ТГН-2м, ЛУ-2 та мідненого ВВ Урал Т-15 під час машення гліцерином з додаванням 5% мідненого дисперсного графіту С-1 та на основі цих же смол та 47% вуглецевого волокна УТМ-8 під час машення: гліцерином з додаванням 5% CuSO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$, сполукою міді з високомолекулярними жирними кислотами (ВЖК-Сu), ПАР + високодисперсна мідь (ПАР + Сu) та комплексом адуку моногліцидилового етеру оксидіарилметану з аміном {адуку моногліцидилового етеру бензилфенілу (17,22% епоксидних груп) з поліетиленполіаміном (95:5) [44]} з $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (КА-Сu) показала, що інтенсивність зношування на окремих шляхах тертя при наявності міді у різній формі носять автоколивальний характер, причому максимальний характер коливань припадає на початковий шлях тертя. За результатами (табл. 6; рис. 18, 19) можна скласти мінорантний ряд максимальних величин амплітуд коливань вибіркового зношування:

- для вуглецевих волокон:
УТМ-8 > ТГН-2м > ЛУ-2 > Сu-Урал Т-15; (50)
- для форм мідних сполук:
 $\text{CuSO}_4 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} > \text{ПАР-Сu} > \text{ВЖК-Сu} > \text{КА-Сu}$ (51)

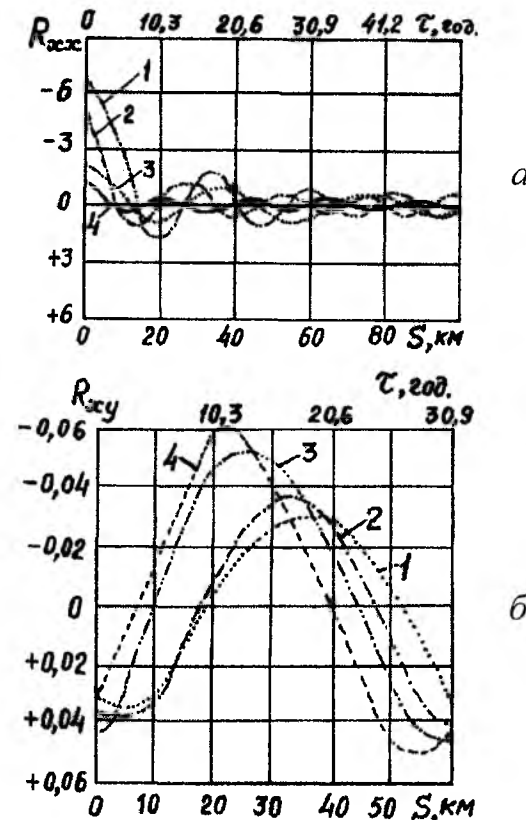


Рис. 18. Автокореляційні R_{xx} (а) та обопільнокореляційні R_{xy} (б) функції інтенсивностей зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної (60:40) смол та вуглецевих волокон: 1 – 47% низькомодульного карбонізованого (за 1123 К) на основі ГЦ-волокна УТМ-8; 2 – 43% низькомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ГЦ-волокна ТГН-2м; 3 – 55% високомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ПАН-волокна ЛУ-2; 4 – 40% омідненого середньої міцності та модуля карбонізованого (за 1773 К) ГЦ-волокна Урал-Т15 у режимі широко-смугового випадкового процесу.

Інтенсивність зношування карбопластиків у значній мірі залежить від початкового періоду, в якому на зношування впливає в першу чергу тип волокна, а після – склад мастильного матеріалу, який містить мідь у тій чи іншій формі. Високомодульні графітовані волокна ЛУ-2 створюють більш сприятливі умови для активної дії мастила, яке містить Сu-сполуку, на спряжену металеву поверхню. При цьому, інтенсивно протікає процес диспергування поверхневих шарів пари тертя і утворення тонкодисперсних частинок металу, які взаємодіють із мастилом. Внаслідок чого, оксиди міді швидко відновлюються і вільна мідь під дією електричного поля осаджується на спряжених поверхнях.

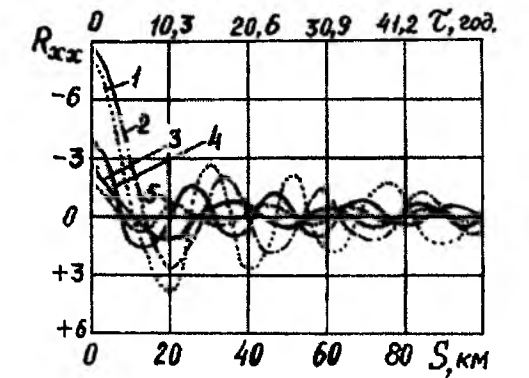


Рис. 19. Автокореляційні функції R_{xx} інтенсивностей зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної (60:40) смол + 47% вуглецевого волокна УТМ-8 при машенні гліцерином з 5% присадкою: 1 – CuSO_4 ; 2 – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$; 3 – ВЖК-Сu; 4 – ПАВ + Cu^0 (високодисперсна); 5 – комплекс адуку моногліцидилового етеру бензилфенілу з поліетиленполіаміном + $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ у режимі вузькосмугового випадкового процесу.

Більш щільний, суцільний (але тонкий ~1-3 мкм) шар міді спостерігали на поверхні карбопластика з ЛУ-2, так як електрохімічний потенціал високомодульних графітованих волокон більш високий, ніж сталі. Цей ефект зменшується при переході до низькомодульних графітованих ТГН-2М (з меншими розмірами турбостратної структури) та карбонізованих УТМ-8 та Урал Т-15 (непорядкованої структури) вуглецевих волокон.

Першим доказом цього механізму вибіркового процесу переносу міді є збільшення коливання інтенсивностей зношування карбопластика і розрихлення мідного шару під час додавання до високомодульного графітованого волокна ЛУ-2 низькомодульного графітованого волокна ТГН-2м, ще у більшій мірі низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8, а додавання до карбопластика з будь-яким волокном фенілонового паперу (сильного діелектрика) приводить до подавлення електрохімічних процесів у контакт карбопластик – сталь і затримки формування мідного шару до шляху тертя 80-100 км. Мала амплітуда коливань інтенсивностей зношування і більший часовий період характерні для мідненого вуглецевого волокна Урал-Т-15 типу МТ ($T_K=1773$ К) і машення гліцерином + 5% мідненого графіту С-1.

Другим доказом привалювання вибіркового переносу міді у механізмі зношування є те, що при терті в мастил з міддю в будь-якій формі анізотропія властивостей орієнтованих карбопластиків впливає в меншій мірі, ніж при терті в мастил без міді або без машення (при машенні орієнтаційні співвідношення зберігаються такими, як і при терті без машення). Але разом з тим, і в цьому випадку анізотропія властивостей у разі армування вуглецевими тканинами впливає на зношування менше, ніж при армуванні вуглецевими волокнами.

Третім доказом привалювання вибіркового переносу міді у механізмі зношування є наступне. Як видно із рис. 18 б, максимуми обопільної кореляційної функції інтенсивностей зношування карбопластика та металічного контртіла R_{xy} не співпадають для одного мастила та для одного карбопластика, але із різними вуглецевими волокнами, причому зміщення максимумів у бік малих значень часу (шляху тертя) зростає із збільшенням температури карбонізації (T_k) вуглецевого волокна і, особливо, після оміднення ВВ. Спостерігається зміна режиму вибіркового переносу міді під час впливу попередніх процесів на наступні з певним зсувом у часі. Так як час проходження рідкого мастила через контактні шпарини порівняний з періодом квантування випадкового процесу, то основною причиною зміщення максимумів R_{xy} обопільнокореляційних функцій є наявність у поверхнях спряженої пари квазірідкої міді, при цьому швидкість її течії значно менша швидкості течії рідкого мастила через контактні шпарини. Це приводить до накопичення квазірідкої міді у контактному об'ємі, що, безумовно, приводить до порушення режиму вибіркового переносу і, відповідно, підвищенню зношування.

Висновки

1. Вміст міді Cu^0 у покритті $Cu^0 - Cu_2O$ можна збільшити за рахунок багат шарового покриття почергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формаль-

дегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. При захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення: Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I шар) + Cu (за цинковою технологією) (II шар) та Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар), мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар) + PbS (III шар).

3. За допомогою автокореляційних функцій показано, що зміна інтенсивності зношування карбопластика без або з мідненими вуглецевими волокнами під час мащення мастилами, які містять мідь, у часі носить автоколивальний характер, причому максимальний характер коливань припадає на початковий шлях тертя, а частота та періоди цих коливань для різних ділянок шляху тертя та мастильних матеріалів не збігаються.

4. Джерело міді у вибіркового процесі за ефективністю зменшення зношування утворюють ряд: мідний комплекс з адуктом на основі моноглицеридового ефіру та поліаміну > мідний дисперсний графіт > міднене вуглецеве волокно > сполука міді з високомолекулярними жирними кислотами > сполука органічної кислоти з міддю > високодисперсна мідь з поверхнево-активними речовинами > сполука неорганічної кислоти з міддю.

Література

- Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // *Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов»*, Т.1. – Ярославль, 1991. – С. 45-49.
- Гаркунов Д.Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 424 с. 7. Водородное изнашивание: с. 121-154. 18. Избирательный перенос при трении: с. 267-319.
- Трение, изнашивание и смазка. Справочник, Кн.2 / В.В. Алисин, В.М. Асташкевич, Э.Д. Браун и др. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – Москва: Машиностроение, 1979. – 360 с. 17. Избирательный перенос: С. 23-48.
- Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – Москва: Машиностроение, 1977. – 215с.
- Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (Украина) / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Оpub. 22.01.92.
- Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. – Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с.
- Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – т.7, № 2. – С. 274-288.
- Шалкаускас М., Вашкалис А. Химическая металлизация пластмас. – Ленинград: Химия, 1985. – 144 с.
- Способ химического меднения углеродных материалов: А.с. №1604862 (Украина) / МКИ С23С18/38; С23С18/54/ В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко. – Заяв. №4465219 від 16.05.88. Оpub. 7.11.90. Бюл. №41. – С. 132.
- Сиренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – Т.7, №3. – С. 544-550.
- Квич М.Б., Сиренко Г.О., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // *Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В.Стефаника. Серія Хімія*, Вип. V. – 2008. – С. 84-91.
- Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали*. – 2003. – Т.25, № 1. – С. 49-53.
- Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А.Сиренко, В.П.Свидерский, В.Д.Герасимов, В.З.Никонов. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
- Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медненным наполнителем // *Вопросы химии и химической технологии*. – 1991. – № 94. – С. 113-118.
- Кириченко В.І., Сиренко Г.О., Кириченко Л.М. Трибоактивація хімічних процесів у нових високоефективних композитних матеріалах // *Тези допов. наук.-практ. конф. «Науково-місткі технології подвійного призначення»*. – Київ, 1994. – с. 76.
- Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Химия, 1963. – С. 250-254.
- Карапетьянец М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 379-392.
- Раецкая Ю.И. Свинец // *БСЭ*. – Т. 23. – 1976. – С. 77-78.
- Андреев В.М. Свинец // *Краткая химическая энциклопедия*. – Москва: Химия. – 1965.
- Поляков А.А. Роль серфинг-плёнки в избирательном переносе // *Трение и износ*. – 1991. – Т. 12, № 1. – С. 108-112.
- Исследование жидких смазочных материалов с медьсодержащими присадками гретерин / М.Н. Гребенюк, В.Г. Лаптева, В.В. Терегеря, В.Ф. Каплина // *Трение и износ*. – 1991. – Т. 12, № 6. – С. 1065-1070.
- Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения (эффект безызносности) / Под ред. П.А. Ребиндера. – Москва: Машиностроение, 1969. – 240 с.
- Поляков А.А. Природа и границы применения избирательного переноса // *Трение и износ*. – 1988. – Т. 9, № 3. – С. 473-480.
- Николаас Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. – Москва, 1969.
- Поляков С.А., Поляков А.А. Обоснование метода подбора сочетаний триботехнических материалов при использовании избирательного переноса // *Трение и износ*. – 1983. – Т. 4, № 1. – С. 121-131.
- Поляков А.А. О механизме саморегулирования при избирательном переносе // *Трение и износ*. – 1981. – Т. 2, № 3. – С. 467-477.
- Пичугин В.Ф., Колесников И.М. Влияние природы металла в смазочном материале на самоорганизующиеся процессы при трении // *Трение и износ*. – 1987. – Т. 8, № 4. – С. 755-758.
- Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос в узлах трения. – Москва: Транспорт, 1969. – 104 с.
- Гаркунов Д.Н., Снитковский М.М., Соломко В.А. О применении избирательного переноса в узлах трения в судовых механизмах. – Москва: ЦБНТИ Минморфлота СССР, 1975. – 34 с.
- Избирательный перенос при трении и его экономическая эффективность: Сборник статей / К.П. Волков, Д.Н. Гаркунов, С.С. Гриденюк и др. – Москва: МДНТП им. Дзержинского, 1972. – 262 с.: С. 22-28, 40-48, 53-58, 91-103, 183-188, 209-212, 229-232.
- Избирательный перенос при трении: Сборник статей / А.А. Поляков, Л.М. Рыбакова, Ю.С. Симаков, Н.М. Михин и др. – Москва: Наука, 1975. – 84 с.: С. 6-9, 12-24.
- Поляков А.А., Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Физико-химическая механика подавление износа в явлении избирательного переноса // *Докл. АН СССР*, 1970. – Т. 191, № 4. – С. 821-823.
- Поляков А.А., Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В. Проявление эффекта безызносности в условиях избирательного переноса // *Сб.: Избирательный перенос в узлах трения*. – Москва: МД НТП им. Дзержинского, 1971. – С. 4-8.
- Воронов Б.Д., Шадрин В.Г. Применение избирательного переноса в узлах трения химического оборудования // *Применение избирательного переноса в узлах трения машин*. – Москва: Изд. ВИСМ Госстандарта СССР, 1976. – Т. 1. – С. 112-115.
- Крагельский И.В. Исследование явления избирательного переноса при трении // *Вестник АН СССР*, 1975. – № 1. – С. 25-32.
- Мюке В. Избирательный перенос рабочего материала в подшипниках скольжения // *Исследования при триботехнике*. – Москва: Изд-во НИИ информация по машиностроению, 1975. – С. 225-233.
- Крагельский И.В. Трение и износ. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с. 6. Перенос материи на контртело.

38. **Трибологія: Підручник** / М.В. Кіндрачук, В.Ф. Лабунець, М.І. Пашенко, Є.В. Корбут. – Київ: НАУ-друк. – 2009. – 392 с. 7.9. Водневе зношування: с. 156-191. 8. Вибіркове перенесення: с. 192-203. – ISBN 978-966-598-609-6.
39. **Защита от водородного износа в узлах трения** / А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симаков и др. / Под. ред. А.А. Полякова. – Москва: Машиностроение, 1980. – 136 с.: ил.
40. **Антифрикционная композиция флубон-М**: А.с. 1165048 (Украина), МКИ С08L27/18; С08K3/04 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерський, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – №3655636. – Заявл. 24.10.83. – Зареестр. 1.03.85. – Оpubл. 1985. – Бюл. №24.
41. **Химмельблау Д.** Анализ процессов статистическими методами. – Москва: Мир, 1973. – 412 с.
42. **Бендат Дж., Пирсол А.** Измерение и анализ случайных процессов. – Москва: Мир, 1974. – 478 с.
43. **Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В.** Матеріалознавство: Тлумачний словник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т.1. – 432 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
44. **Смазочная композиция**: А.с. 1167195 (Украина), МКИ С10M33/04, С10N30/06 / Г.А. Сиренко. – Заявка № 3500693. – Заявл. 15.10.1982. – Оpubл. 15.07.85. – Б.и. № 26.
45. **Антифрикционная композиция флубон-М**: А.с. 1165048 (Украина), МКИ С08L27/18, С08K3/04, С08J5/16 / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерський, И.И. Новиков, В.П. Захаренко. – Заявка №3655636. – Заявл. 24.10.1983. – Зареестр. 1.03.85.

Сиренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кириченко Віктор Іванович – доктор педагогічних наук, професор кафедри хемії.

Свидерський Владислав Петрович – кандидат технічних наук, доцент кафедри зносостійкості та надійності машин.

Складанюк Марія Богданівна – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ЕКОЛЬОГІЧНА ХЕМІЯ

УДК 546.711:731.438:573.4

Н.В. Довганич, І.В. Мазепа, У.О. Мазепа-Крижанівська

Розподіл мангану в системі ґрунт – вода – рослина в зоні впливу Бурштинської теплової електростанції

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

У роботі досліджено сезонний вплив функціонування Бурштинської ТЕС (БуТЕС) на вміст мангану в ґрунтах, воді та тканинах чистотілу (*Chelidonium Majus L.*). У структурі хемічного забруднення території активного впливу БуТЕС суттєве значення має дослідження вмісту і форми марганцю в системі ґрунт – вода – рослина, яка уявляє собою найбільш активну частину колообігу речовин у Природі. Показано, що зміни вмісту і форми марганцю в ґрунті, воді і рослині взаємозв'язані, мають сезонну, територіальну та органну (в організмі чистотілу) залежність.

Ключові слова: манган, ґрунт, вода, чистотіл звичайний *Chelidonium Majus L.*, валовий та рухомий вміст марганцю, Бурштинська теплоселектростанція (БуТЕС).

N.V. Dovhanych, I.V. Mazepa, U.O. Mazepa-Kryzhanivska

Distribution of Manganese in the Soil-Water-Plant in the Zone of Burshtyn Thermal Power Station

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

This article deals with the influence of Burshtyn thermal power station on the amount of manganese in soil, water, and celandine tissue. The research of manganese amount and form in the system: water – soil – plant is of great importance due to active influence of thermal power station on the chemical structure of the polluted area. The changes in the amount and form of manganese in soil, water and plant are interrelated and depend on the season, the distance from the polluter and morph-functional plant structure, the cleaning system possibilities of the industrial enterprise and some meteorological factors.

Key words: manganese, soil, water, celandine, gross and changeable manganese amount, Burshtyn thermal power station.

Стаття постутила до редакції 29.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

В умовах техногенного навантаження об'єктів біосфери (гідро-, літо-, атмосфери і біоти) проблема кількісної оцінки інтенсивності забруднення займає виключне значення. Розв'язання цієї проблеми дозволить дати об'єктивну оцінку якості промислового та сільськогосподарського виробництва, організації профілактично-оздоровчих технологій, розвитку матеріально-технічної бази в Україні [1-3]. Для нашої держави техногенне забруднення важкими металами-токсиканта-

ми, мутагенами та канцерогенами, привело до екологічної кризи (Національна доповідь України, Бразилія, 1992), яка стала однією з причин зменшення чисельності Української Нації.

Ліквідація причин та наслідків екологічної кризи на Україні сьогодні – це життєво визначальне завдання, від вирішення якого залежить майбутнє Української Нації. У залежності від структурно-функціональних особливостей об'єктів біосфери, інтенсивність їх забруднення має широкий діапазон, що в окремих випадках перевищує гранично допустимі концентрації в

Таблиця 3
Сезонний вміст (мг/кг) валового марганцю у воді зони впливу Бурштинської теплоелектростанції (n=8)

Сезон	Статистичні показники	Контроль	Бурштинська ТЕС	8 км	16 км
Весна	M	66,3	177,9	81,5	69,31
	±m	3,6	5,4	2,9	2,8
	p		<0,001	<0,005	>0,05
Літо	M	76,4	184,3	77,7	82,0
	±m	1,7	3,3	2,7	3,3
	p		<0,001	>0,05	>0,05
Осінь	M	66,0	103,3	78,7	68,8
	±m	2,7	2,9	3,1	2,5
	p		<0,001	<0,05	<0,05

Таблиця 4
Сезонний вміст (мг/кг) рухомого марганцю у воді зони впливу Бурштинської теплоелектростанції (n=8)

Сезон	Статистичні показники	Контроль	Бурштинська ТЕС	8 км	16 км
Весна	M	4,56	9,79	7,78	6,31
	±m	0,2	0,32	0,16	0,18
	p		<0,001	<0,001	<0,001
Літо	M	7,13	10,87	8,27	6,79
	±m	0,27	0,4	0,29	0,11
	p		<0,001	<0,01	>0,05
Осінь	M	7,42	7,22	7,00	6,05
	±m	0,22	0,17	0,18	0,23
	p		>0,05	>0,05	<0,001

У літній сезон величина вмісту валового марганцю у воді на території БуТЕС зростає аналогічно цьому показнику у весняний період, але влітку і восени абсолютні значення цього показника наближаються до контрольних величин. Аналогічно змінюється вміст валового марганцю в ґрунтах активного впливу теплоелектростанції в осінній період року.

У воді контрольної території та зоні активного впливу Бурштинської ТЕС абсолютні значення вмісту обмінного марганцю складають лише декілька відсотків від величини валового вмісту металу у водному середовищі зони активного впливу теплоелектростанції (табл. 4).

На контрольній території рівень вмісту рухомого марганцю у воді має чітко виражену сезонну залежність, оскільки у літній і в осінній сезони цей параметр для марганцю достовірно підвищується. На території БуТЕС весною і влітку рівень вмісту рухомого марганцю достовірно зростає у порівнянні з контрольними величинами, а восени вміст цього металу не перевищує контрольних величин. На територіях активного впливу теплоелектростанції (8 та 16 км) зміни вмісту рухомого марганцю достовірно вищі контрольних величин, тоді як в інші сезони року зміни вмісту

металу коливаються в межах величин контрольної території.

Результати дослідження вмісту марганцю в органах чистотілу представлені в табл. 5.

Представлені в табл. 5 результати дають підстави констатувати, що вміст марганцю в органах чистотілу, який проростає в зоні техногенного впливу Бурштинської ТЕС, має складну специфіку, яка залежить від сезону дослідження, відстані від розміщення промислового об'єкту та морфологічної будови рослини. Враховуючи абсолютні значення вмісту марганцю та їх різновекторну спрямованість змін в умовах проведеного дослідження (табл. 5), можна зробити висновок, що на розподіл металу в системі ґрунт-вода-рослина впливає певне значення метеорологічних умов, система екологічного захисту теплоелектростанції та взаємовідносини промислових викидів ТЕС з ґрунтом, водним середовищем і рослинними організмами.

Порівняльна аналіза вмісту марганцю на контрольній території і зоні техногенного впливу БуТЕС дає підстави констатувати, що у весняний сезон вміст цього металу в органах чистотілу на контрольній території є достовірно нижчим, ніж на території розташування ТЕС і віддалі 8 та 16 км від ТЕС.

Таблиця 5
Сезонний вміст (мкг/г золи) марганцю в органах чистотілу в зоні техногенного впливу Бурштинської теплоелектростанції (n=6)

Сезон	Орган	Статистичний показник	Контроль	БуТЕС	8 км	16 км
Весна	Листя	M	400,67	628,00	1389,50	5081,33
		±m	9,55	16,44	55,17	
		p	-	<0,001	<0,001	<0,001
	Стебло	M	32,33	67,50	385,17	742,00
		±m	2,42	6,72	14,03	18,81
		p	-	<0,001	<0,001	<0,001
	Коренева система	M	690,00	996,50	185,67	724,33
		±m	10,45	43,47	7,90	17,80
		p	-	<0,001	<0,001	<0,001
Літо	Листя	M	398,17	215,00	464,83	3138,20
		±m	13,05	15,04	16,54	64,02
		p	-	<0,001	<0,001	<0,001
	Стебло	M	137,67	155,67	296,50	1002,67
		±m	9,50	5,89	14,29	23,58
		p	-	>0,5	<0,001	<0,001
	Коренева система	M	413,67	560,33	519,83	956,67
		±m	18,79	14,20	24,69	18,16
		p	-	<0,001	<0,001	<0,001
Квіти	M	254,18	382,67	123,83	1305,33	
	±m	11,46	9,63	7,31	46,89	
	p	-	<0,001	<0,001	<0,001	
Осінь	Стебло	M	90,50	284,83		775,67
		±m	8,94	13,92		16,51
		p	-	<0,001		<0,001
	Листя	M	232,33	14,67		1146,33
		±m	19,81	1,76		42,54
		p	-	<0,001		<0,001
	Коренева система	M	311,17	178,50		869,00
		±m	22,36	46,00		13,96
		p	-	<0,001		<0,001

У літній сезон вміст марганцю в листках чистотілу на території БуТЕС достовірно нижчі контрольних показників, але на відстані 8 км і особливо 16 км цей показник достовірно вищий. Влітку вміст марганцю в стеблах, кореневій системі і квітках на територіях ТЕС і зоні активного впливу промислового об'єкта підвищується, за винятком величини вмісту металу в квітках чистотілу, що проростає на відстані 8 км від теплоелектростанції.

Восени вміст марганцю в чистотілі на контрольній території проявляється в послідовному мінорантному ряді: коренева система > листя > стебла. На території розташування БуТЕС ця послідовність має інший характер: стебла > коренева система > листя. На відстані 8 км і 16 км від розміщення БуТЕС розподіл марганцю ще інший, але на відстані 16 км від промислового об'єкта цей показник достовірно вищий в усіх органах досліджуваної рослини.

Висновки

1. На території розташування БуТЕС з потужним енергетичним потенціалом мають місце суттєві антропогенні навантаження, які проявляються в різних сферах функціонування екосистеми і територій зони активного впливу промислового об'єкту.

2. У структурі хемічного забруднення території активного впливу Бурштинської тепло-

електростанції суттєве значення має дослідження вмісту і форми марганцю в системі ґрунт – вода – рослина.

3. Зміни вмісту і форми марганцю в ґрунті, воді і рослині є взаємозв'язані і залежать від пори року, відстані від екозабруднювача і морфофункціональної структури органів рослини, що досліджується, і можливості очисної системи промислового об'єкта та деяких метеорологічних чинників.

Література

1. Єгорова Т.М. До питання про геохімічний та екологічний фон у геологічних дослідженнях України / Т.М. Єгорова, Л.С. Галецький. – Геол. журн. НАН України. – 2003. – № 3. – С. 78-81.
2. Філіна Т.В. Еколого-біологічні особливості забруднених важкими металами урбоедафотопів в межах м. Дніпропетровська: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 / Т.В. Філіна // Дніпропетровський національний університет. – Дніпропетровськ. – 2006. – 150 с.
3. Минеев В.Г. Тяжелые металлы и экология / В.Г. Минеев, Т.Н. Большева, П.В. Тиво // Агрехимия. – 1998. – №2. – С. 89.
4. Клименко Т.К. Особливості розповсюдження важких металів у ґрунтах урбосистем Придніпровського регіону / Т.К. Клименко // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Біологія. Екологія. – 2004. – Вип. 12, № 1. – С. 72-75.
5. Колесников С.И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков // Ростов-н/Д.: Изд-во СКНЦ ВШ, 2000. – 232 с.
6. Пинский Д.Л. Тяжелые металлы в окружающей среде / Д.Л. Пинский, В.Н. Орешкин // Экспериментальная экология. – 1991. – С. 201-213.
7. Бойченко Е.А. Соединения металлов в эволюции растений в биосфере / Е.А. Бойченко // Изв. АН СССР. Сер. Биол. – 1976. – № 3. – С. 378-385.
8. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва – растение / В. Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
9. Швакова Э.В. Содержание подвижных форм марганца в почвах г. Архангельска / Э.В. Швакова // Сборник научных трудов «Естествознание и гуманизм». – 2006. – Т. 3, вып. 4. – С. 26-31.
10. Цветкова Н.Н. Уровень содержания марганца в почвах урбосистем промышленных городов степного Приднепровья / Н.Н. Цветкова, А.А. Дубина // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2008. – Вип. 16, Т. 1. – С. 204-209.
11. Pikulíková A. Mn and Zn content in the plant drug from Folium betulae grown in various locations / A. Pikulíková, I. Valášková, S. Lúbkeová // Ceska. Slov. Farm. – 2000. – 49. – 3. – P. 131-3.
12. Weber G. / Speciation of Mg, Mn and Zn in extracts of medicinal plants / G. Weber, P. Koniecznyński // Anal Bioanal. Chem. – 2003. – 375. – 8. – P. 1067-73.
13. Mashi SA. Cu, Mn, Fe, and Zn levels in soils of Shika area, Nigeria / SA. Mashi, SA. Yaro, AS. Haiba // Biomed. Environ. Sci. – 2004. – 17 – 4. 426-31.
14. Черникова А.А. Способность Spirulina platensis к накоплению марганца и его распределение в клетке / А.А. Черникова, Л.Н. Цоглин, А.Г. Маркелова и др. // Физиология растений. – 2006. – Т.53. – №6. – С. 903-909.
15. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам / В.Б. Ильин // Агрехимия. – 1995. – № 10. – С. 109-113. – ГОСТ 26929-94.
16. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. – Взамен ГОСТ 26929-86; Введ. 01.01.98. – Киев: Гостстандарт Украины, 1997. – 16 с.
17. Практикум по агрохимии. Под ред. Минеева В.Г. Изд. Московского университета, 2001. – 688 с.
18. ГОСТ 2875-82 "Вода питна". ДСанПіН-96. Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання.

Довганич Наталія Василівна – аспірант кафедри біохемії та біотехнології.

Мазепа Іван Віцентрович – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології.

Мазепа-Крижанівська Уляна Олександрівна – студентка IV курсу кафедри біохемії та біотехнології.

Рецензент

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

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

УДК 547.791.8

І.М. Будзуляк¹, Н.Я. Іванічок¹, Р.П. Лісовський², Б.І. Рачій¹

Гібридні системи на основі літій-манганової шпінелі та пористого вуглецевого матеріалу

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Інститут металознавства імені Г.В. Курдюмова НАН України

Висвітлені основні принципи функціонування гібридного електрохімічного конденсатора. Розглянута концепція асиметрії, аналізуються електродні процеси і вказуються основна залежність та критерії відбору електродів для формування електрохімічної чарунки гібридного типу.

Ключові слова: подвійний електричний шар, гібридний електрохімічний конденсатор, пористий вуглецевий матеріал, шпінель.

I.M. Budzulyak¹, N.Ya. Ivanichok¹, R.P. Lisovsky², B.I. Rachiy¹

Hybrid Systems based on Lithium-Manganese Spinel and Porous Carbon Material

¹Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics of NAS of Ukraine

The main principles of hybrid electrochemical capacitor development are lighted up in the paper. The concept of symmetry is considered, electrode processes are analyzed, and the main dependencies and criteria of electrode selection for formation of hybrid type electrochemical cell assembling are pointed out.

Key words: electric double layer, hybrid electrochemical capacitor, porous carbon material, spinel.

Стаття поступила до редакції 16.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Природа явищ накопичення електричного заряду на поверхні твердих тіл була відкрита і вивчена ще у XVIII ст. у період становлення електростатики. Відкриття принципу розділення і накопичення заряду на поверхнях пластин в лейденській банці мало велике значення для розвитку електротехніки, електроніки та електрохімії. Ефективне використання принципів розділення та зберігання електричної енергії у практичних цілях стало можливим завдяки використанню принципу заряду / розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) та розробці нових матеріалів з великою розвинутою поверхнею (>1000 м²/г). Такими матеріалами є оксиди деяких металів (RuO₂, IrO₂),

полімери та активований вуглець (АВ). Особливої уваги заслуговує АВ, на основі якого були створені накопичувачі електричної енергії (суперконденсатори) принципово нового типу, які працюють за принципом заряду / розряду ПЕШ. У порівнянні з оксидами Ru і Ir та полімерами, АВ має низку незаперечних переваг, таких як електродний матеріал для суперконденсаторів, серед яких слід виділити простоту отримання, високі питомі характеристики, хемічну стійкість, що разом з доступністю і дешевизною робить його практично незамінним при створенні конденсаторів надвеликої ємності. Згідно Конвею [1], такі матеріали доцільно називати електрохімічними конденсаторами (ЕК), так як така назва найбільш повно відображає суть зарядно / розрядних процесів, що відбуваються в ПЕШ.

Порівняльні характеристики накопичувачів електричної енергії в наочному вигляді прийнято розглядати в координатах «питома енергія Е (кДж/кг або Вт·год./кг) – питома потужність Р (кВт/кг)». На рис. 1 зображені такі характеристики та ділянки перспективного розвитку деяких типів акумуляторів, суперконденсаторів та конденсаторів з оксидними діелектриками в логаритмічній шкалі [2].

Акумулятори (рис. 1) займають верхній лівий кут і охоплюють ділянку 1 за величиною питомої енергії близько 10^1-10^2 Вт·год./кг і за величиною питомої потужності порядку $10^{-2}-10^{-1}$ кВт/кг;

оксидно-електролітичні конденсатори займають нижній правий кут та охоплюють ділянку 2 за величиною питомої енергії близько $10^{-2}-10^{-1}$ кВт/кг і за величиною питомої потужності порядку 10^1-10^2 Вт·год./кг. Характеристики ЕК (ділянка 3) розташовані між ними. За кількістю циклів «заряд-розряд» (порядку 10^4-10^5), а також за величиною діапазону робочих температур (від 223 до +358 К) суперконденсатори займають проміжне положення між акумуляторами та оксидно-електролітичними конденсаторами.

Порівняння параметрів для конденсаторів, ЕК з ПЕШ та акумуляторів наведено в табл. 1 [2].

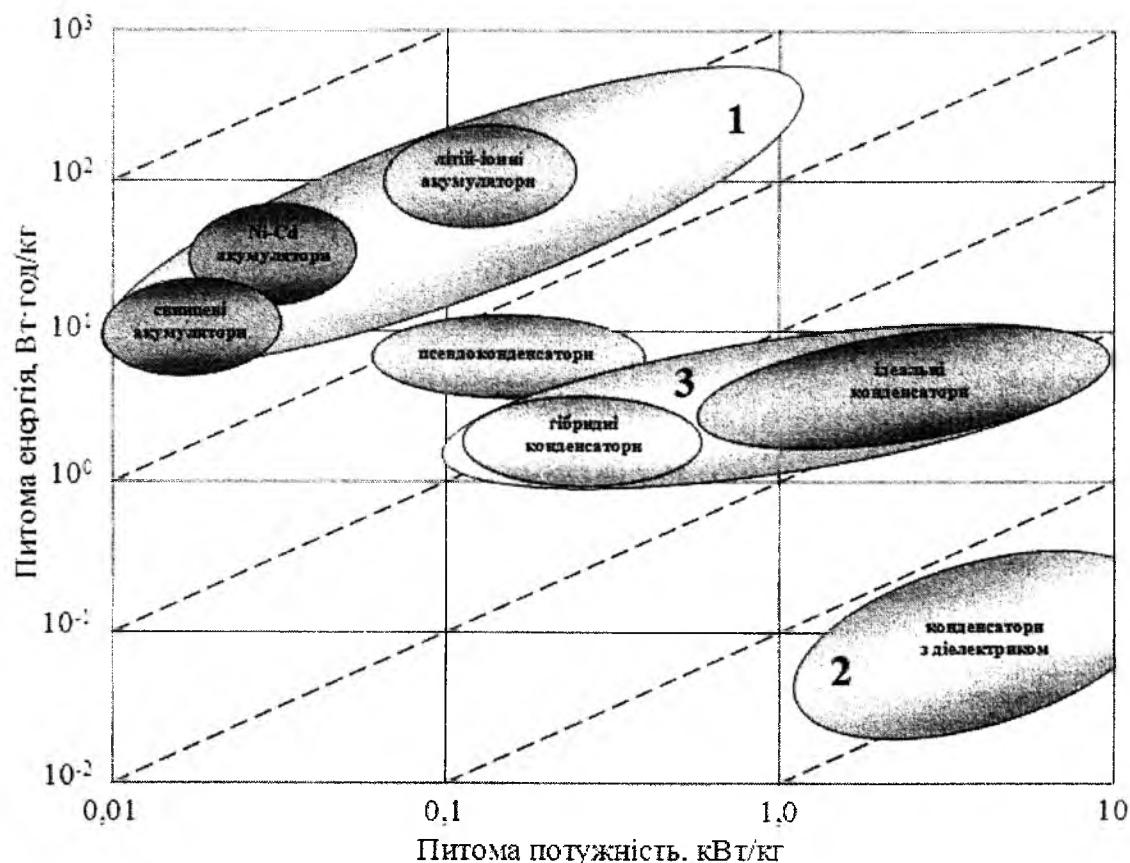


Рис. 1. Ділянки порівняльних характеристик електрохімічних накопичувачів електричної енергії: 1 – перспективного розвитку перезаряджуваних хемічних джерел струму (акумуляторів); 2 – перспективного розвитку енергонакопичувальних конденсаторів з діелектриками; 3 – перспективного розвитку конденсаторів з ПЕШ [2].

Таблиця 1
Параметри конденсаторів, суперконденсаторів та акумуляторів [2]

Пристрої	Конденсатори	ЕК з ПЕШ	Батареї
Час заряду	мкс – м с	мс – хв.	год.
Час розряду	мкс – м с	мс – хв.	хв. – місяці
Циклічне життя	10^6-10^8	10^6-10^8	200-1000
Питома потужність (Вт/кг)	> 10 000	1000 – 3000	< 500
Питома енергія (Вт·год./кг)	< 0,01	0,05 – 5	50 – 300

I. Механізм накопичення заряду в гібридних конденсаторних системах

Як було зазначено вище, наявні суперконденсатори, незважаючи на велику їх різноманітність, поділяють на три типи [3,4]:

- 1) ЕК з ідеально поляризованими вуглецевими електродами («ідеальні» ЕК);
- 2) псевдоконденсатори або ультраконденсатори;
- 3) суперконденсатори з ідеально поляризованим вуглецевим електродом і неполяризованим або слабо поляризованим катодом чи анодом (гібридні конденсатори (ГК)).

Такий розподіл дозволяє орієнтуватися у великому різноманітті цих виробів як за типом використовуваних електрохімічних систем, так і за експлуатаційними характеристиками.

Під сучасну пору велику зацікавленість викликають дослідження гібридних конденсаторних систем. Вважається, що гібридним суперконденсатором є ЕК, на електродах протилежної полярності якого відбуваються різні за природою процеси [5], наприклад, оксидаційно-відновна реакція на одному з електродів і заряд-розряд ПЕШ на іншому.

Згідно [6], не можна вважати гібридним конденсатор, у якого електроди відрізняються за масою, але виготовлені із одного матеріалу. ГК відрізняються від симетричних ЕК наявністю «неполяризованого» електрода, на якому відбувається електрохімічна реакція, що характеризується малою величиною зміни потенціалу, тобто використовується похила ділянка кривої фарадеївського електрода.

Використання неполяризованого електрода підвищує напругу одиничного елемента і збільшує робоче вікно напруги ЕК. ГК мають більш високу питому енергію, ніж симетричні конденсатори, за рахунок вищої робочої напруги чарунки. Збільшується також загальна електрична ємність конденсатора, тому що в еквівалентній схемі замість вилучається другий, послідовно включений конденсатор [7].

Ця сукупність змін збільшує питому енергію в 2-5 разів у порівнянні з симетричною чарункою та зменшує абсолютну величину саморозряду, оскільки у чарунці залишається тільки один вуглецевий електрод замість двох у симетричному конденсаторі.

Якщо говорити про термін служби, то існує один невизначений момент у гібридній системі – циклічність неполяризованого електрода, оскільки фарадеївські електроди мають ресурс від сотень до максимум кількох тисяч зарядно-розрядних циклів, а це, безумовно, значно менше ресурсу вуглецевих конденсаторних електродів – мільйони циклів. Проте питома ємність неполяризованого

електрода у багато разів вище, ніж у поляризованого, і, правильний підбір співвідношення ємностей, дозволить значно знизити глибину розряду неполяризованого електрода. У реальних виробках вона становить 5-25%. При такій глибині розряду досить легко реалізуються сотні тисяч зарядно-розрядних циклів. Проте, слід зазначити, що за абсолютною величиною циклічного ресурсу гібридні (асиметричні) конденсатори поступаються симетричним вуглець-вуглець (орієнтовно 1 000 000 проти 20 000 000) [6].

До недоліків гібридних систем слід віднести низьку швидкодію в інтервалі розрядів тривалістю до 0,5 с. Зокрема, якщо вуглець-вуглецевий конденсатор виходить на пік максимальної потужності через 20-40 мкс [8], то гібридні системи починають проявляти себе пізніше в мілісекундному інтервалі. Велика інертність гібридних систем визначається повільною електрохімічною реакцією на неполяризованому електроді [9]. Одна з найшвидших електрохімічних реакцій – протон-обмін у твердому тілі. Проте навіть ця реакція протікає повільніше, ніж процес формування ПЕШ на межі розділу фаз тверде тіло / електроліт.

II. Особливості стану поверхні та фізико-хімічні властивості матеріалів, що використовуються в електродах гібридних конденсаторів

Значного покращення в накопиченні енергії можна досягнути шляхом використання асиметричного поєднання різних катодів і анодів, у результаті чого одержується вища робоча напруга. Одним з таких прикладів є поєднання конденсаторного електрода з електродом батарейного типу, останній може бути псевдоємнісним. При виборі електролітів для досягнення оптимальної продуктивності в такому асиметричному поєднанні під час високої напруги може бути досягнуто без зміни стабільності та цикльованості. Під сучасну пору в якості електродного матеріалу в основному використовують металічні оксиди, полімери та активовані вуглець. Існують також дослідження йонних рідин і нових типів електролітичних систем для батареї і, можливо, для ГК [10].

ГК класифікуються за декількома критеріями, зокрема за типом матеріалу електрода, що використовується, сортом електроліту та будовою чарунки. Механізм роботи ГК передбачає, що одним з важливих його компонентів є активний матеріал поляризованого електрода, який повинен бути хемічно і електрохімічно стійким до кожної складової частини електрохімічної системи, забезпечуючи умови блокування протіканню фарадеївських процесів через міжфазну межу. Крім того, з метою досягнення високого значення відношення ємність : маса, потрібно прагнути до макси-

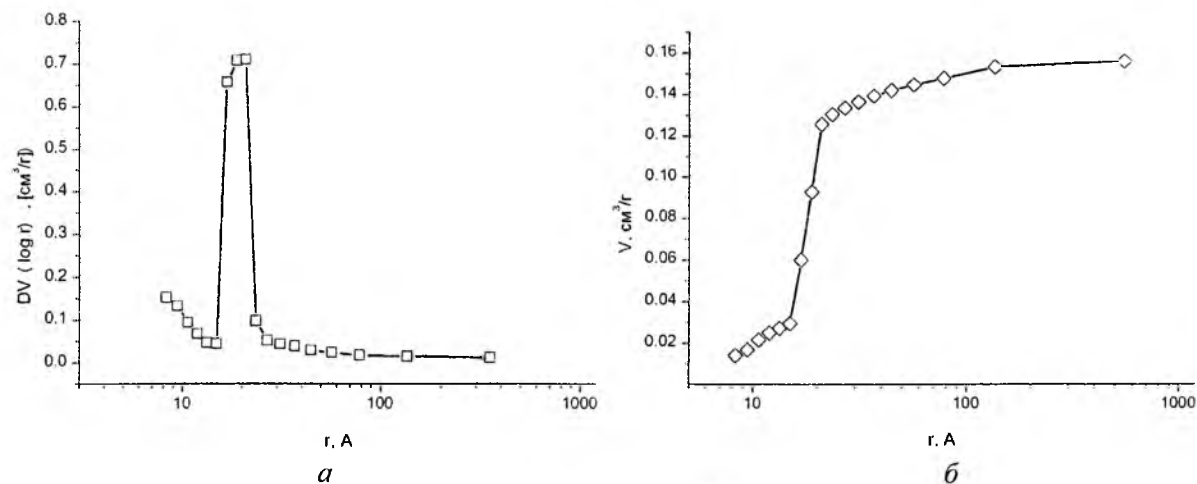


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами (а), залежність об'єму пор від радіуса (б).

Питома площа поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P/P_0 , у діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P/P_0 у межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення, $P/P_0 = 0,99$. Середній діаметр пор обчислювався згідно методу Horvath-Kawazoe. У табл. 2 наведені структурно-адсорбційні характеристики АВ.

Таблиця 2
Структурно-адсорбційні характеристики АВ

Параметр	АВ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_a(m^2 \cdot g^{-1})$	800
Загальний об'єм пор, $V_{заг}(cm^3 \cdot g^{-1})$	0,4179
Об'єм мікропор, $V_m(cm^3 \cdot g^{-1})$	0,2962
Площа поверхні мікропор, $S_M(m^2 \cdot g^{-1})$	722,5
Середній діаметр пор, $D_{HK}(nm)$	0,7224

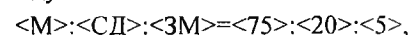
Одним з найбільш поширених анодних матеріалів у виробництві ГК є літій-манганова шпінель. Синтез анодного матеріалу на основі літій-манганової шпінелі складу $LiMn_2O_4$ здійснювався за традиційною керамічною технологією з манган діоксиду та літій гідроксиду [33].

Х-промінева аналіза проводилася на дифрактометрі ДРОН-3 в $Cr-K\alpha_1$ випромінюванні в геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка Х-дифрактограм здійснювалась за допомогою програмного пакету FullProf.

На рис. 4 а представлено Х-дифрактограму шпінелі $LiMn_2O_4$ після першого спікання за 1173 К. За цими даними у зразку наявні дві фази: шпінель $LiMn_2O_4$ і Mn_2O_4 (15%). У шпінелі $LiMn_2O_4$, синтезованої за $T=1473$ К (рис. 4 б) і

охолодженої разом з пічкою, також наявні дві вище вказані фази. Проте при спіканні за 1473 К кількість Mn_2O_4 зменшилася від 15% до 6%.

Електрохімічні дослідження ГК проводили у двоелектродній чарунці з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ЕК з ПЕШ і ГК виготовлялись із суміші складу:



де СД – струмопровідна добавка (ацетиленова згура; графіт KS-15 фірми «Lonza»); ЗМ – зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л).

Питомі енергетичні характеристики ГК обчислювались за формулами:

$$C_{mm} = \frac{I \cdot t_p}{m}, \quad (1)$$

$$W_{mm} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m}, \quad (2)$$

де C_{mm} – питома ємність ГК у мА·год./г;
 W_{mm} – питома енергія ГК у Вт·год./кг;
 I – розрядний струм;
 t_p – час розряду;
 $U - \Delta U$ – різниця потенціалів у крайніх точках розрядної кривої;
 m – маса активного матеріалу, включаючи позитивний і негативний електроди.

Отримані заряд / розрядні криві для чарунки ГК при струмі розряду 10 мА в залежності від максимальної напруги (рис. 5). Чарунка показує на оборотність з похилим профілем напруги від 0,47 до 1,63 В при її середньому значенні близько 1 В і забезпечує питому енергію біля 7 Вт·год./кг (виходячи із загальної маси активованих електродних матеріалів), яка в 3 рази перевищує питому енергію ЕК з ПЕШ у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Максимальна робоча напруга для ГК, що становить 1,8 В, є однією з найвищих у відомих водних системах.

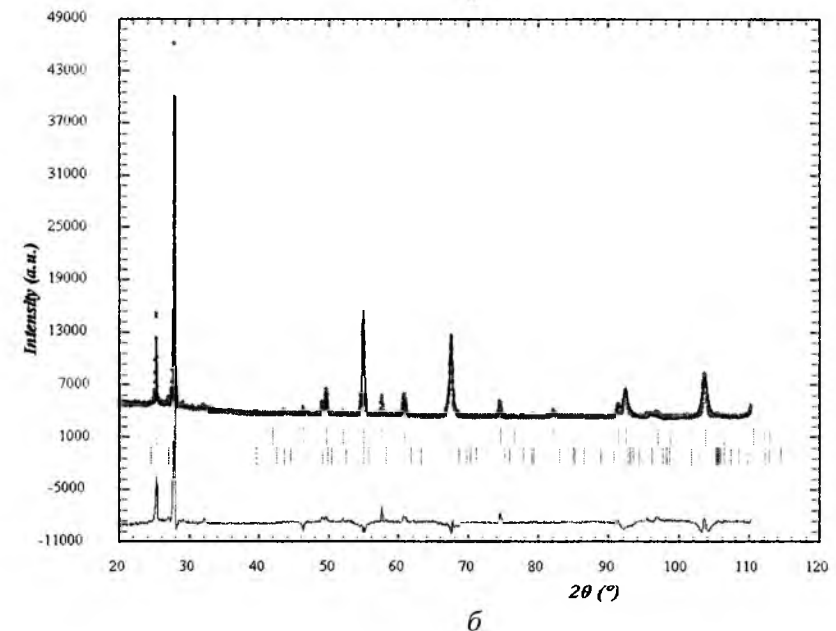
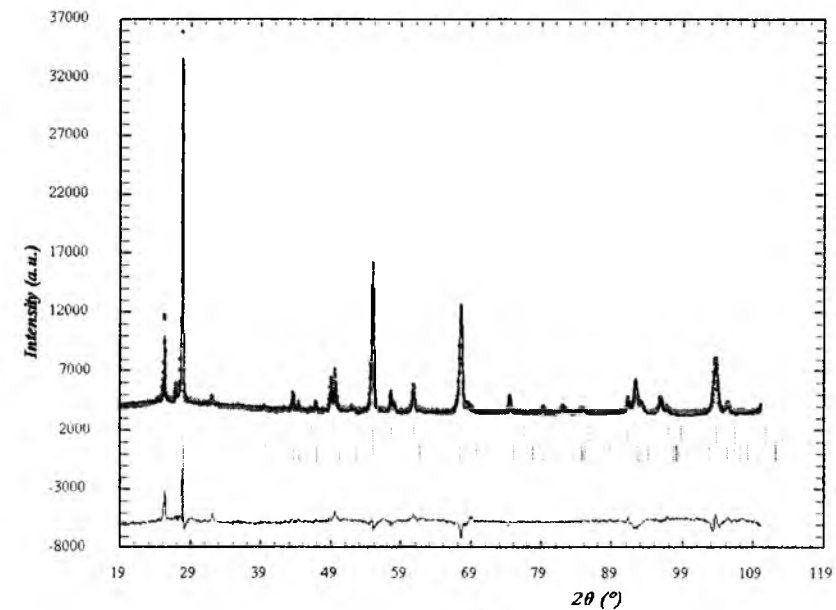


Рис. 4. Х-проміневі дифрактограми шпінелі $LiMn_2O_4$: а) після першого спікання за 1173 К; б) після другого спікання за 1473 К.

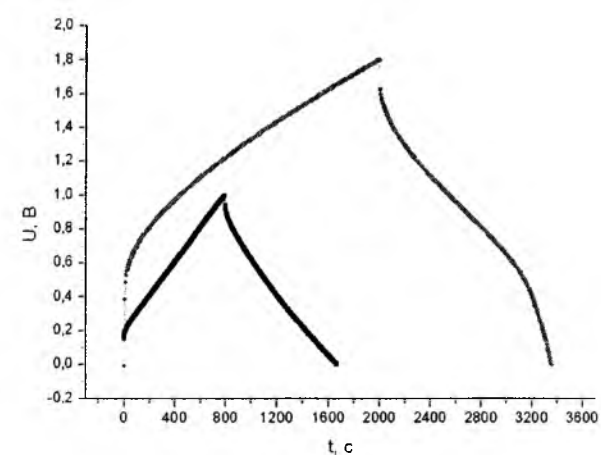


Рис. 5. Заряд / розрядні криві для ЕК з ПЕШ (---) та ГК (—) при струмі розряду 10 мА.

Висновки

1. Розглянуто умови функціонування гібридних конденсаторів (ГК) та проаналізовані електродні процеси, що відбуваються на межі розділу фаз. Представлені основні принципи, згідно яких формуються ГК. Викладені основні вимоги до матеріалу електроду та електроліту. Відзначені їх переваги та недоліки в порівнянні з класичними конденсаторами.

2. Показано доцільність та переваги використання АВ в якості матеріалу поляризованого електрода для ГЕК у порівнянні з іншими застосовуваними в таких пристроях матеріалами. Розглянуто різні типи конструкцій суперконденсаторів, вимоги до конструкційних складових і проаналізовано їх переваги та недоліки.

3. **Виготовлено гібридний електрохімічний конденсатор**, у якому АВ був використаний в якості негативного електрода та LiMn_2O_4 як позитивний електрод у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Процес заряд/розряду пов'язаний з передачею йонів Li^+ між двома електродами. Це суттєво відрізняється від поведінки електролітів у ЕК з ПЕШ та інших відомих гібридних суперконденсаторів де катйони та аніони розділяються і електроліт поглинається, а проблема виснаження електроліту значно обмежує їх густину енергії. Гібридна чарунка показує оборотність з похилим

профілем напруги від 0,47 до 1,63 В при її середньому значенні близько 1 В і забезпечує питому енергію біля 7 Вт·год./кг (виходячи із загальної ваги активованих електродних матеріалів), яка в 3 рази перевищує питому енергію ЕК з ПЕШ у 1М водному розчині Li_2SO_4 . Максимальна робоча напруга для ГК, що становить 1,8 В, є однією з найвищих у відомих водних системах.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

Література

1. **Conway B.E.** Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications Conway B.E. // Plenum Publishers. – N.Y.: Kluwer Academic. – 1999. – 698 p.
2. **Конденсаторы с двойным** электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Н. Мачковская, Е. Шувалов, И. Востриков // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6.
3. **Burke A.F.** Key Issues for the Implementation and Marketing of Ultracapacitors in Vehicle applications / Burke A.F. // Proceedings of the 14th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 2004.
4. **Conway B.E.** Pseudocapacitance; its Nature and Relation to Double Layer Capacitance of Electrochemical Capacitance / B.E Conway // Proceedings of the 14th International Seminar on Double-layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 2004.
5. **Conway B.** Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes / B. Conway, W. Pell. // Proceedings of the 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 2002.
6. **Belyakov A.I.** Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes / A.I. Belyakov // ESSCAP. – Roma, Italy. – 2008.
7. **Beliakov A.I.** Investigation and developing of DLC's for start of internal combustion engines and of accelerating systems of hybrid electrical drive / A.I. Belyakov // The 6th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 1996.
8. **Belyakov A.I.** Transient processes in high power discharge of electrochemical capacitors / A.I. Belyakov, A.M. Brintsev // The 13th International Seminar on DLC and Hybrid Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida (USA). – 2003.
9. **Beliakov A.I.** Asymmetric type electrochemical capacitors / A.I. Belyakov // Capacitor and Hybrid Power Sources. – 2002. – Vol.7. – p. 12.
10. **High temperature carbon-carbon** supercapacitor using ionic liquid as electrolyte / A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 165, № 2. – P. 922-927.
11. **Григорчак І.І.** Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 170-197.
12. **Нисино А., Есида А., Танахаси И., Тадзима И., Ямасита М., Муракака Г., Енэда Х.** Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна: Пер. с японск. // National Technical Report. – 1983. – Vol. 31, № 3. – P.318-330.
13. **Farahmandi C.J., Blank E.** Bipolar Electrochemical Capacitors Based on Organic. Electrolytes for EV Applications // Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 1994. – Vol. 4.
14. **Dietz S., Nguyen V.** Monolithic Carbon for Double Layer Capacitors // Proceedings of The 10th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida (USA). – 2000. – Vol. 10. – P. 85-92.
15. **Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K. and Ishii K.** High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons // Carbon science. – 2001. – Vol. 1, № 3-4. – P. 117-128.
16. **Salitra G., Soffer A., Eliad L., Cohen Y., Aurbach D.** Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I. Relations Between Ion and Pore Dimensions // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, N. 7. – P. 2486-2493.

17. **Beliakov L. and Brintsev A.M.** Proceedings of the 7th International Seminar on Double-Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – Deerfield Beach, Florida. – 1997.
18. **Naoi K.** New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors / Katsuhiko Naoi, Patrice Simon // The Electrochemical Society Interface. – Spring. – 2008.
19. **Yoshio I.** Novel Megalo-Capacitance Capacitor Based on Graphitic Carbon Cathode / I. Yoshio, H. Nakamura, H. Wang // Electrochemical Solid-State Letter. – 2006. – Vol.9, №12. – P. A561-A563.
20. **Non-Porous Carbon** for a High Energy Density Electric Double Layer Capacitor / M. Takeuchi, T. Maruyama, K. Koike, A. Mogami, T. Oyama, H Kobayasi // Electrochemistry. – 2001. – Vol. 69. – P.487-492.
21. **Mogami A.** Electric Double Layer Capacitor with High Energy Density / A. Mogami // Oyo Butsuri. – 2004. – Vol.73. – P. 1076-1079.
22. **Application of polyaniline** (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices / Wang H.L., MacDiarmid A.G., Wang Y.Z., Gebier D.D., Epstein A.J. // Synthetic Metals. – 1996. – Vol. 78, № 1. – P. 33-37.
23. **Genies E.M.** Polyaniline films. Electrochemical redox mechanisms / E.M. Genies, M. Lapkowski // Synthetic Metals. – 1988. – Vol. 24, № 1-2. – P. 61-68.
24. **Genies E.M.** Influence of light on the electrochemical behaviour of polyaniline films / E.M. Genies, M. Lapkowski // Synthetic Metals. – 1988. – Vol. 24, № 1-2. – P. 69-78.
25. **Электрохимия полимеров** / Под ред. М.П. Тарасевича, Е.И. Хрущевой. – Москва: Наука, 1990. – 238 с.
26. **Dai L.** Advanced syntheses and microfabrications of conjugated polymers, C60-containing polymers and carbon nanotubes for optoelectronic applications / L. Dai // Polymers for Advanced Technologies. – 1999. – Vol.10, № 7. – P. 357-420.
27. **Mastragostino M.** Supercapacitors Based on Composite Polymer Electrodes / M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli. // Journal of the Electrochemical Society. – 2000. – Vol.147, № 9. – P. 3167-3170.
28. **Amatucci G.G.** An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell / G.G. Amatucci, F. Badway, A.D. Pasquier, T. Zheng // Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – Vol.148, № 9. – P. A930-939.
29. **The design of alternative** nonaqueous high power chemistries / I. Plitz, A. D. Pasquier, F. Badway, J.Gural, N. Pereira, A. Gmitter, G.G. Amatucci // Applied Physics A. – 2006. – Vol.82. – P. 615-626.
30. **Yoshino A.** Development of a Lithium-Type Advanced Energy Storage Device / A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – Vol.151, № 12. – P. A2180-2182.
31. **Wang Y.-G.** A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/LiMn2O4 aqueous system / Yong-Gang Wang, Yong-Yao Xia // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol.7. – P. 1138-1142.
32. **Патент № 88174.** Україна МКП(2009) H01G 2/00, H01G 4/008 Спосіб отримання нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів І.І. Аврамов, Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк та ін. Заявлено 06.03.2007. Опубліковано 25.09.2009. Бюлетень № 18.
33. **Третьяков Ю.Д.** Физико-химические основы термической обработки ферритов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник // Изд. Московского университета. – 1973. – С. 158-174.

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Іванічок Наталія Ярославівна – аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Лісовський Роман Петрович – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рачій Богдан Іванович – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

Рецензент

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

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук

Механізми дефектоутворення в кристалах у системі Pb-Bi-Te

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

У рамках кристалоквазіхімічного формалізму уточнено моделі точкових дефектів кристалів у системі Pb-Bi-Te з урахуванням амфотерної дії домішки в легуваному бісмуті плумбум телуриді PbTe:Bi та розглянуто механізми утворення твердих розчинів PbTe-BiTe і PbTe-Bi₂Te₃. Розраховано залежності холлівської концентрації та концентрації точкових дефектів від вмісту домішки і початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці.

Ключові слова: плумбум телурид, легування, твердий розчин, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, дефектоутворення.

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk

The Mechanisms of Defect Formation in Crystals in Pb-Bi-Te System

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

Within crystalquasichemical formalism the models of point defects of crystals in Pb-Bi-Te system based amphoteric of impurities in bismuth doped lead telluride PbTe:Bi have been specified and mechanisms of PbTe-BiTe and PbTe-Bi₂Te₃ solid solutions have been examined. Dependences of Hall concentration and the concentration of point defects and impurity content on the initial deviation from stoichiometry in the basic matrix have been calculated.

Key words: Lead telluride, doping, solid solution, point defects, crystalquasichemical formulas, defect creation.

Стаття постуила до редакції 10.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Плумбум телурид – перспективний напівпровідниковий матеріал для пристроїв термоелектричного перетворення енергії, що функціонують у середній ділянці температур (500–850) К. Важливими чинниками, які визначають робочі характеристики приладових структур, є точкові дефекти базового матеріалу, якими можна суттєво керувати за рахунок легування та утворення твердих розчинів у широкому інтервалі концентрацій [1, 2].

Бісмут належить до числа найважливіших легуючих добавок у PbTe, введення яких дає можливість одержувати концентрації електронів, що забезпечують максимальні значення термоелектричної добротності в кристалах. Введення Bi у PbTe може здійснюватися різними способами. Можна вводити елементарний Bi, сполуку Bi₂Te₃, що конгруентно топиться, добавку BiTe тощо.

Метою даної роботи є аналіза поведінки Бісмуту в системі Pb-Bi-Te та його впливу на дефектну підсистему кристалу.

I. Фізико-хімічні властивості

У низці робіт [3, 4] досліджувалися тверді розчини на основі Pb у потрійній системі Pb-Bi-Te. Згідно [3], у системі Pb-Bi-Te є два квазібінарних розрізи - PbTe-Bi₂Te₃ та PbTe-Bi, діаграми стану яких наведено в роботах [4] й [3] відповідно. У [3] побудовано також діаграму стану неквазібінарної системи PbTe-BiTe. Встановлено, що в PbTe розчиняється не більше 1 мол. % Bi [3] й BiTe [3, 5], а розчинність Bi₂Te₃ в PbTe становить ~5 мол. % [5, 6]. У [7] показано, що в системі PbTe-BiTe за концентрації (0-3) мол. % BiTe механічні, гальваномагнітні та інші властивості змінюються немонотонно, що пов'язувалося з ефектами перколяційного типу й процесами комплексоутворення. Дослідження ділянки гомогенності (ДГ) PbTe у потрійній системі Pb-Bi-Te [6] засвідчило, що введення Bi до ~3 ат. % розширює ДГ, зміщуючи її в бік збільшення вмісту Te, і максимальна довжина ДГ відповідає розрізу PbTe-Bi₂Te₃.

На сьогодні добре відома глибока донорна дія Bi в PbTe. Згідно [8-10], у разі введення Bi у стехіометричній p-PbTe, конверсія типу провідності має місце при вмісті Bi менше 0,1 ат. %, причому частка електрично активних атомів відчутно менша 1, що може свідчити про те, що домішка розподіляється між катйонною і аніонною підгратками [11]. У [5] показано, що легуюча дія Bi більш значна за розрізом PbTe-BiTe, ніж PbTe-Bi₂Te₃. У [12] ці результати інтерпретовано на основі двозонної моделі зони провідності PbTe у припущенні, що існує зменшення енергетичного розщеплення екстремумів під час збільшення вмісту Bi. У [5, 7, 8, 12] встановлено, що у випадку введення BiTe до ~0,1 ат. % Bi кожен атом Bi постачає 1 електрон, а за подальшого збільшення вмісту Bi швидкість росту концентрації носіїв сповільнюється [5, 7, 12].

Залежність коефіцієнта Холла легуваних Бісмуту кристалів плумбум телуриду PbTe:Bi від складу представлена на рис. 1а [13]. Вихідний PbTe має p-тип провідності, але вже при ~0,1 ат. % Bi знак R_H змінюється на протилежний. Аналогічний характер має поведінка коефіцієнта термо-е.р.с. (α) від вмісту домішки (рис. 1б) [13].

Термоелектричні властивості твердого розчину PbTe-BiTe та визначення параметра ґратки представлено в роботі [7]. Із результатів [7] витікає, що при введенні BiTe параметр ґратки зменшується (рис. 2). Легування p-PbTe призводить до інверсії провідності з p- на n-тип вже при 0,25 мол. % BiTe (рис. 3а, крива 1). Концентрація електронів при цьому досягає ~2·10¹⁹ см⁻³. Максимальне значення коефіцієнта термоелектричної потужності α²σ (~37 мкВт/(см·К²)) за кімнатної температури мають склади 0,25 мол. % BiTe (рис. 3б, крива 4), яке перевищує значення для нелегованих кристалів PbTe [7].

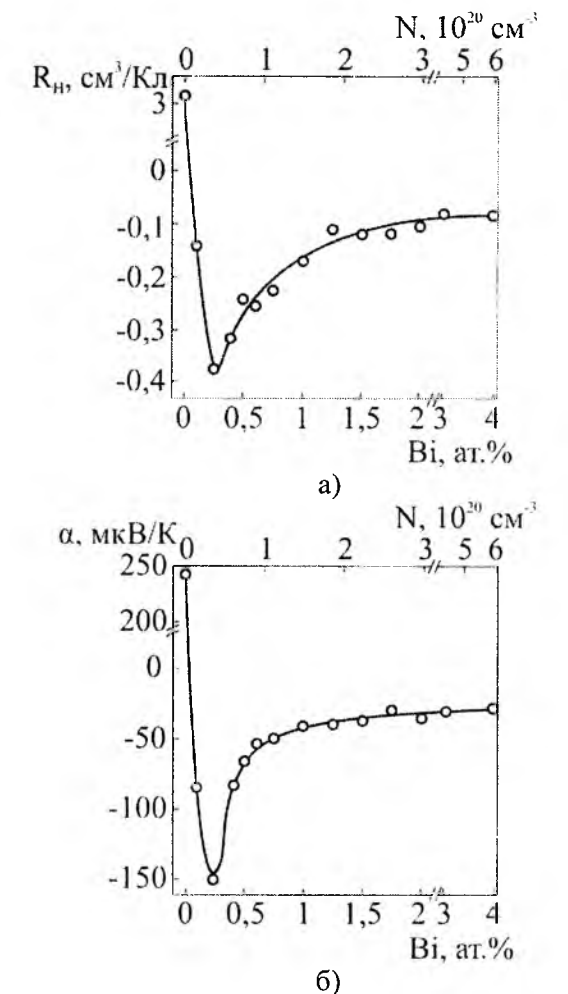


Рис. 1. Залежності коефіцієнта Холла (а) і коефіцієнта термо-е.р.с. (б) кристалів PbTe:Bi від вмісту Бісмуту [13].

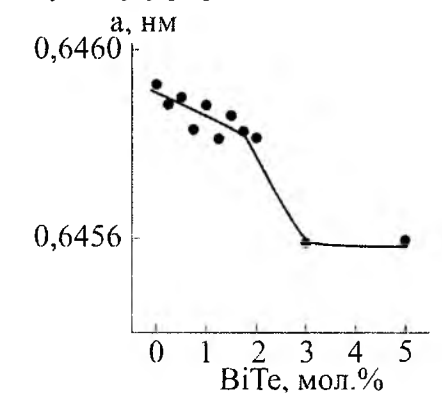


Рис. 2. Концентраційна залежність параметра елементарної ґратки (а) від вмісту BiTe у твердому розчині PbTe-BiTe.

На рис. 4 показані залежності термоелектричних параметрів для p-PbTe-Bi₂Te₃ від вмісту Bi₂Te₃ [14]. Як видно з рис. 4, питомий електричний опір (рис. 4, крива 1) спадає, а концентрація носіїв (рис. 4, крива 2) твердого розчину зростає зі збільшенням вмісту Bi₂Te₃. Холлівська рухливість має максимум при 0,3 мол. % Bi₂Te₃ (рис. 4, крива 3). Аналізуючи значення коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 4, крива 4) у залежності від складу,

вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 7). Спираючись на дані [13], можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація випадку $z < 0,5$, тобто концентрація йонів Бісмуту $[Bi_{Pb}^{1+}]$ переважає над $[Bi_{Te}^{1-}]$. Зокрема, порівнюючи експериментальні дані (рис. 1) [13] із розрахунком для випадку зразків із надлишком Телуру $p\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 6), знайдено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки, яке рівне $z \approx 0,4$. Зміна холлівської концентрації пов'язана з перерозподілом у концентрації точкових дефектів. Так, з розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування Бісмутом (рис. 8) видно, що домінуючими дефектами є йони Бісмуту, вкорінені як у підгратці Плюмбуму Bi_{Pb}^{1+} , так і в підгратці Телуру Bi_{Te}^{1-} кристалічної ґратки плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Bi (рис. 8, криві 2, 3). Значний внесок у провідність вносять

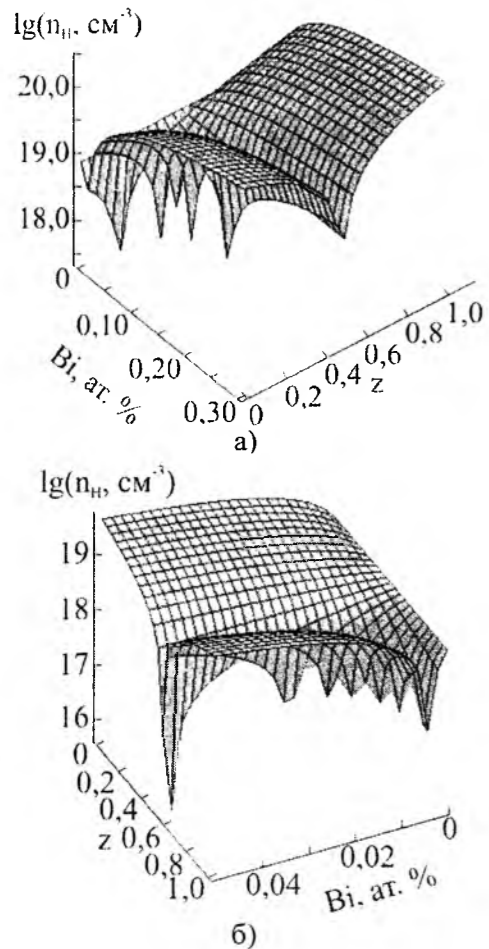


Рис. 7. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) у кристалах $p\text{-PbTe:Bi}$ (а) ($\beta = 0,013$ ат. %) та $n\text{-PbTe:Bi}$ (б) ($\alpha = 0,006$ ат. %) від вмісту Бісмуту та значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки (z).

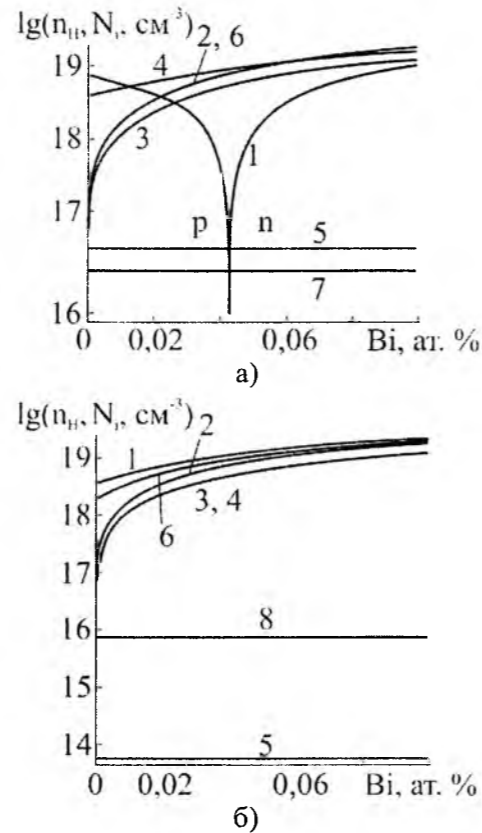


Рис. 8. Залежності холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації точкових дефектів у кристалах $p\text{-PbTe:Bi}$ (а) ($\beta = 0,013$ ат. %) та $n\text{-PbTe:Bi}$ (б) ($\alpha = 0,006$ ат. %) від вмісту легуючої домішки: 2 - Bi_{Pb}^{1+} ; 3 - Bi_{Te}^{1-} ; 4 - V_{Pb}^{2-} ; 5 - V_{Pb}^- ; 6 - V_{Te}^{2+} ; 7 - Te_i^0 ; 8 - Pb_i^{2+} .

також двократно йонізовані вакансії Плюмбуму $[V_{Pb}^{2-}]$ та двозарядні вакансії Телуру $[V_{Te}^{2+}]$, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 8, криві 4, 6). Варто відзначити, що концентрація таких точкових дефектів як $[V_{Pb}^-]$, $[Pb_i^{2+}]$ у випадку $n\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 8б, криві 5, 8) та $[V_{Pb}^-]$, $[Te_i^0]$ для $p\text{-PbTe:Bi}$ (рис. 8а, криві 5, 7) зі зростанням вмісту Бісмуту змінюються незначно.

Як для $n\text{-PbTe:BiTe}$, так і $p\text{-PbTe:BiTe}$ домінуючими дефектами є домішкові атоми Бісмуту в катйонних позиціях Bi_{Pb}^{1+} (рис. 9, крива 2), концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту $BiTe$. При цьому у випадку $n\text{-PbTe:BiTe}$ значний вклад у провідність дають аніонні вакансії $[V_{Te}^{2-}]$ (рис. 9а, крива 3). Вклад $[V_{Pb}^{2-}]$, $[Pb_i^{2+}]$, $[V_{Pb}^-]$ значно менший, і їх концентрація практично не змінюється з ростом вмісту домішки (рис. 9а, криві 4, 5, 6). Холлівська концентрація носіїв струму n_H у твердому розчині $n\text{-PbTe:BiTe}$ зростає зі збільшенням вмісту $BiTe$ (рис. 9а, крива 1). У випадку $p\text{-PbTe:BiTe}$ достатньо високу концентрацію мають катйонні вакансії $[V_{Pb}^{2-}]$ (рис. 9б,

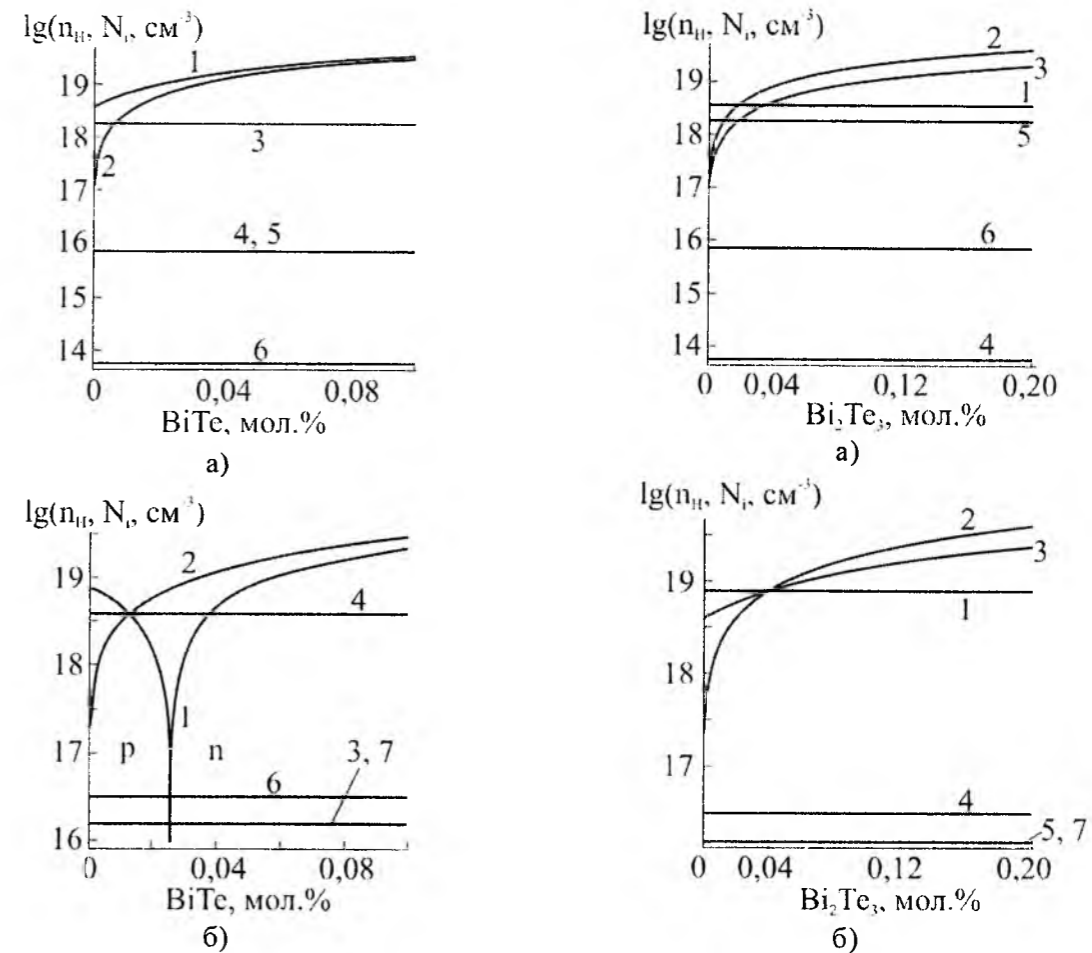


Рис. 9. Залежності холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 - N_i) для кристалів $n\text{-PbTe:BiTe}$ (а) та $p\text{-PbTe:BiTe}$ (б) від вмісту $BiTe$: 2 - Bi_{Pb}^{1+} ; 3 - V_{Te}^{2-} ; 4 - V_{Pb}^{2-} ; 5 - Pb_i^{2+} ; 6 - V_{Pb}^- ; 7 - Te_i^0 .

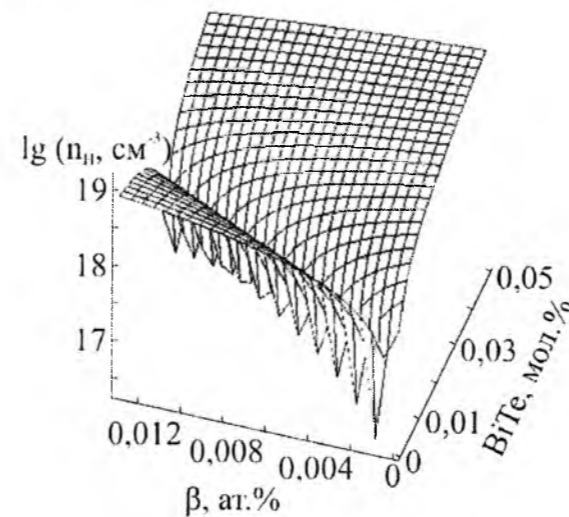


Рис. 10. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму від початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру (β) та вмісту домішки (x) для кристалів $p\text{-PbTe:BiTe}$.

Рис. 11. Залежності холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 - N_i) кристалів $n\text{-PbTe:Bi}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe:Bi}_2\text{Te}_3$ (б) від вмісту Bi_2Te_3 . Механізм I. 2 - Bi_{Pb}^{1+} ; 3 - V_{Pb}^{2-} ; 4 - V_{Pb}^- ; 5 - V_{Te}^{2+} ; 6 - Pb_i^{2+} ; 7 - Te_i^0 .

крива 4), яка практично не змінна. Концентрації таких точкових дефектів як V_{Te}^{2+} , V_{Pb}^- , Te_i^0 малі, і зміна їх при рості вмісту $BiTe$ незначна (рис. 9б, криві 3, 6, 7). Вже при малому вмісту $BiTe$ у $p\text{-PbTe}$ відбувається різке зменшення концентрації основних носіїв, конверсія провідності з p - на n -тип і подальший ріст концентрації електронів (рис. 9б, крива 1). Слід відзначити, що зі збільшенням значення початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці $PbTe$ на боці телуру має місце зміщення кривої термодинамічного p - n -переходу на бік більших концентрацій $BiTe$, що добре ілюструє просторова діаграма (рис. 10).

Проведемо ретельну аналізу механізмів дефектоутворення в твердих розчинах $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$. У випадку реалізації механізму I (заміщення позицій Плюмбуму і утворення катйонних вакансій) має місце незначне зменшення концентрації основних носіїв із збільшенням частки Bi_2Te_3 як для $n\text{-PbTe:Bi}_2Te_3$, так і для $p\text{-PbTe:Bi}_2Te_3$ (рис. 11,

крива 1). Під час реалізації механізму II (заміщення позицій Плюмбуму і утворення міжвузлового Телуру) у $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ холлівська концентрація носіїв струму помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки (рис. 12а, крива 1). У випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 12б, крива 1) зі збільшенням частки Bi_2Te_3 має місце зменшення концентрації основних носіїв струму, конверсія провідності з p - на n -тип при малому вмісті домішки і подальше збільшення концентрації електронів. Особливості, що спостерігаються у зміні концентрації носіїв заряду, пов'язані з характерними співвідношеннями між окремими точковими дефектами (рис. 11-12). Так, для механізму I у кристалах $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 11а) найбільший внесок у провідність дають йонізовані атоми Бісмуту на місці Плюмбуму [Bi_{Pb}^+] (рис. 11а, крива 2), двозарядні катйонні вакансії $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 11а, крива 3), концентрація яких помітно зростає зі збільшенням вмісту домішки та двозарядні аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (рис. 11а, крива 5), концентрація яких зі зміною складу твердого розчину змінюється незначно. Концентрації ж однозарядних катйонних вакансій V_{Pb}^- та міжвузлового Плюмбуму Pb_3^{2+} значно менші (рис. 11а, криві 4, 6). Для кристалів $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (механізм I) зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 спостерігаємо значне зростання концентрації йонізованого Бісмуту в позиціях Плюмбуму Bi_{Pb}^+ (рис. 11б, крива 2) та двозарядних катйонних вакансій $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$ (рис. 11б, крива 3). При цьому концентрації $\text{V}_{\text{Pb}}^-, \text{V}_{\text{Te}}^{2+}, \text{Te}_3^0$ практично не змінюються (рис. 11б, криві 4, 5, 7). З рис. 12 видно, що для механізму II у кристалах $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ найбільший внесок у провідність дають домішкові дефекти Bi_{Pb}^+ (рис. 12а, крива 2), а також аніонні вакансії $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ (рис. 12а, крива 5). При цьому якщо концентрація перших різко зростає, то других змінюється незначно зі збільшенням вмісту Bi_2Te_3 у твердому розчині. Концентрація інших дефектів $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}, \text{V}_{\text{Pb}}^-, \text{Pb}_3^{2+}$ є значно меншою (рис. 12а, криві 3, 4, 6). Міжвузловий Телур Te_3^0 має значну концентрацію, яка зростає з ростом вмісту Bi_2Te_3 (рис. 12а, крива 7). У випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ для механізму II (рис. 12б) домінуючими дефектами є $\text{Bi}_{\text{Pb}}^+, \text{Te}_3^0, \text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$. При цьому, якщо концентрації [Bi_{Pb}^+] і [Te_3^0] зростають зі збільшенням вмісту домішки (рис. 12б, криві 2, 7), то [$\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$] зменшується незначно (рис. 12б, крива 3). Точкові дефекти V_{Pb}^- і $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$ суттєво не впливають на провідність, і їх концентрація не змінюється із збільшенням вмісту Bi_2Te_3 (рис. 12б, криві 4, 5). Порівнюючи отримані результати розрахунків з експериментом (рис. 4, крива 2; рис. 5, крива 2)

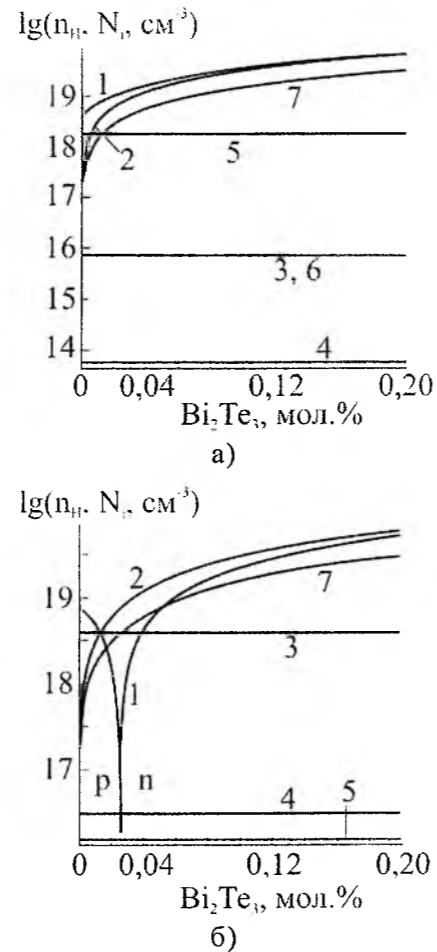


Рис. 12. Залежності холлівської концентрації носіїв струму (1 – n_H) та концентрації домінуючих точкових дефектів (2-7 – N_i) кристалів $n\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (а) та $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (б) від вмісту Bi_2Te_3 . Механізм II. 2 – $\text{Bi}_{\text{Pb}}^{1+}$; 3 – $\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}$; 4 – V_{Pb}^- ; 5 – $\text{V}_{\text{Te}}^{2+}$; 6 – Pb_3^{2+} ; 7 – Te_3^0 .

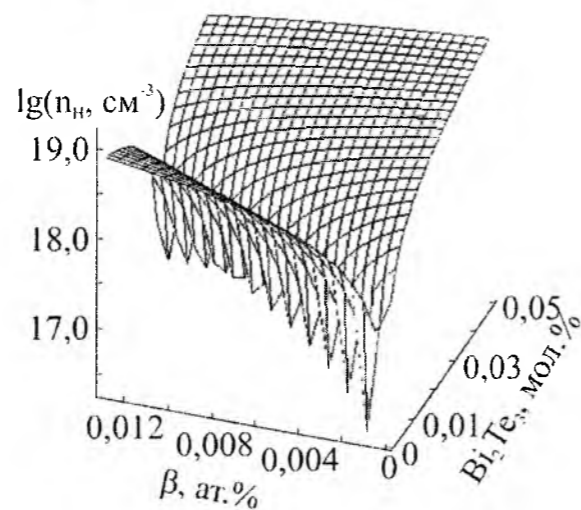


Рис. 13. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму (n_H) від початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці (β) та вмісту Bi_2Te_3 (x) у твердому розчині $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$. Механізм II.

щодо активної донорної дії Bi_2Te_3 , можна зробити висновок про те, що має місце реалізація механізму II. При цьому збільшення початкового відхилення від стехіометрії на боці телуру (β) для випадку $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (механізм II) призводить до зміщення точки термодинамічного p - n -переходу на бік більшого вмісту Bi_2Te_3 . Залежність холлівської концентрації від початкового відхилення від стехіометрії в основній матриці і вмісту домішки в $p\text{-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ показана на просторовій діаграмі (рис. 13).

Висновки

1. Проаналізована залежність термоелектричних параметрів кристалів у системі Pb-Bi-Te .
2. Розроблено кристалокхімічні формули нестехіометричних кристалів n - та $p\text{-PbTe:Bi}$, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуриді ($\text{V}_{\text{Pb}}^{2-}, \text{V}_{\text{Pb}}^-, \text{V}_{\text{Te}}^{2+}, \text{Pb}_3^{2+}, \text{Te}_3^0$) і різний зарядовий стан йонів домішки Bi^{3+} .

Література

1. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений AlVbVI / Н.Х. Абрикосов, Л.М. Шалимова. – Москва: Наука, 1975. – 196 с.
2. Заячук Д.Н. Власні дефекти та електронні процеси AlVbVI / Д.Н. Заячук, В.А. Шендеровський // Укр. фіз. журн. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 1692-1713.
3. Абрикосов Н.Х. Исследование системы Bi-Pb-Te / Н.Х. Абрикосов, Е.В. Скуднова, Л.В. Порецкая, Т.А. Осипова // Журнал неорганической химии. – 1969. – Т. 5, № 10. – С. 1682-1686.
4. Елагина Е.И. Исследование систем $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_2$ и $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ / Е.И. Елагина, Н.Х. Абрикосов // ЖНХ. – 1959. – Т. 4, № 7. – С. 1638-1642.
5. Ефимова Б.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbSe-Bi}_2\text{Se}_3$ / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Коломоец // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1968. – Т. 4, № 1. – С. 32-38.
6. Рогачева Е.И. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Bi-Te / Е.И. Рогачева, С.А. Лаптев, В.С. Плоская, Б.А. Ефимова // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1984. – Т. 20, № 8. – С. 1350-1353.
7. Tavrina T.V. Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of PbTe-BiTe semiconductor solid solutions / T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin // Moldavian Journal of the Physical Sciences. – 2005. – V. 4, № 4. – С. 430-434.
8. Ковальчик Т.Л. Влияние примесей на электрические свойства теллуристого свинца / Т.Л. Ковальчик, Ю.П. Маслаковец // ЖТФ. – 1956. – Т. 26, № 11. – С. 2417-2431.
9. Старик П.М. Электричні властивості PbTe з домішками вісмуту / П.М. Старик // УФЖ. – 1966. – Т. 11, № 3. – С. 265-269.
10. Borisova L.D. Thermoelectric properties of impurity doped PbTe / L.D. Borisova // Phys. Stat. Sol. – 1979. – V. 53, A. – P. K19-K22.
11. Бытенский Л.Н. Самокомпенсация донорного действия висмута в теллуриде свинца / Л.Н. Бытенский, В.И. Кайданов, В.П. Максенко, Р.Б. Мельник, С.А. Пемов // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18, № 3. – С. 489-492.
12. Кайданов В.И. Влияние примеси висмута на энергетический спектр и рассеяние электронов в теллуриде свинца / В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, Л.А. Шапиро // ФТП. – 1972. – Т. 6, № 11. – С. 2140-2143.
13. Рогачова О.І. Термоелектричні та механічні властивості телуриду свинцю, легованого вісмутом / О.І. Рогачова, С.Г. Любченко // Термоелектрика. – № 3. – 2005. – С. 23-30.
14. Zhu P. Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi_2Te_3 / P. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, G. Zou // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 420. – P. 233-236.
15. DiSalvo F.J. Thermoelectric Cooling and Power Generation / F.J. DiSalvo // Science. – 1999. – V. 285. – P. 703-706.

16. Kishimoto K. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n-Type PbTe with a Small Grain Size / K. Kishimoto, K. Yamamoto, T. Koyanagi // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – V. 42. – P. 501-508.
17. Водорез О.С. Влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент Зеебека твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃ / О.С. Водорез, А.А. Месечко, Н.В. Щуркова, Е.И. Рогачева // Нові технології. – 2010. – № 2. – С. 84-89.
18. Голованова Н.С. Легирование кристаллов теллурида свинца висмутом в процессе выращивания / Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева, Л.Д. Личева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 574-577.
19. Christakudi T.A. Thermoelectric power of the (PbTe)_{1-x}(Bi₂Te₃)_x solid solutions (0 ≤ x ≤ 0.02) / T.A. Christakudi, G.Ch. Christakudis, L.D. Borissova // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – V. 190. – P. 537-544.
20. Шелимова Л.Е. Синтез и структура слоистых соединений в системах PbTe-Bi₂Te₃ и PbTe-Sb₂Te₃ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Е.С. Авилов, М.А. Кретова, И.Ю. Нихезина, В.С. Земсков // Персп. Матер. – 2009. – № 5. – С. 5-13.
21. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічна модель досліджень в хімії твердого тіла / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, № 2. – С. 1913-1917.
22. Бойчук В.М. Кристаллоквазіхімічні формули нестехіометричного плюмбум телуриду із складним спектром точкових дефектів і процеси самолегування / В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровська, Н.І. Дикун // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 366-373.
23. Атакулов Ш.Б. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы / Ш.Б. Атакулов, С.М. Отажонов, Р.Т. Расулов, Н. Розиюнова, Х. Илхомжаева // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 119-122.

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Туровська Лілія Вадимівна – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Бойчук Володимира Михайлівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та експериментальної фізики.

Рецензент

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

УДК 548.0:539.192

Д.М. Фреїк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк

Квантово-хімічний розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень у кристалах цинк сульфїду

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Побудовано молекулярні моделі поліморфних модифікацій кристалів цинк сульфїду. На підставі результатів квантово-хімічних розрахунків просторової будови та властивостей кластерних моделей визначено ентальпії утворення сфалеритної та вюрцитної модифікацій напівпровідника та зроблено оцінку температури їх фазового переходу.

Ключові слова: цинк сульфїд, сфалерит, вюрцит, квантова хемія, комп'ютерне моделювання.

D.M. Freik, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk

Quantum-Chemical Calculations on the Thermodynamics Parameters of Crystals of Zinc Sulfide Phase Transitions

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Molecular models for zinc telluride polymorphs have been designed. Based on the results of quantum-chemical ab initio calculations of the spatial structure and properties of nanostructures, the formation enthalpies of sphalerite and wurtzite have been found. Phase transformations temperatures have been evaluated.

Key words: zinc telluride, sphalerite, wurtzite, quantum chemistry, computer simulation.

Стаття постуила до редакції 12.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Моделювання властивостей кристалів – складова частина загальної стратегії структурних досліджень кристалів, роля якої стає усе більш активною у зв'язку із успіхами розвитку теоретичних уявлень про будову речовин і досягненнями сучасних комп'ютерних технологій. Найважливішими та найбільш послідовними є квантово-хімічні методи моделювання, які істотно підвищують інформативність одержуваних результатів [1]. Досвід їх практичного застосування свідчить, що найбільш плідним є кластерне наближення, яке передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні [1-3].

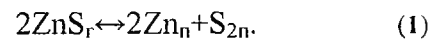
Цинк сульфїд – перспективний матеріал сполук групи A²B⁶. На його основі виготовляють люмінофори із широким спектром свічення. Не дивлячись на значну кількість публікацій, цинк сульфїд залишається складним об'єктом дослідження завдяки особливостям кристалічної структури [4].

I. Основні фізико-хімічні властивості цинк сульфїду

Цинк сульфїд існує у вигляді двох поліморфних модифікацій: низькотемпературної кубічної типу сфалерит і високотемпературної гексагональної типу вюрцит (рис. 1) [5]. Утворення і стабільність сфалериту і вюрциту залежать як від нестехіометричності складу сполуки, так і від технологічних факторів самого матеріалу. Так, зокрема, у роботі [6] на основі розрахунку термодинамічних величин зроблено висновок, що вюрцит є метастабільним по відношенню до сфалериту у широкому діапазоні температур (від 0 до 2100 К). Згідно даних [5], [7] поліморфний перехід сфалерит-вюрцит має місце за температур (1250-1450) К.

У системі Zn-S утворюється єдина сполука – цинк сульфїд. Стехіометричному ZnS відповідає 67,06 мол.% Zn і 32,94 мол.% S. Температура топлення сполуки слабо залежить від тиску і при (9,8·10⁶ – 1,5·10⁷) Па складає (2070-2170) К [4], а

при $1,5 \cdot 10^6$ Па – 2100 ± 20 К. При атмосферному тиску цинк сульфід взагалі не топиться, так як його температура сублімації значно нижча температури топлення [8]. При високих температурах ~ 1470 К ZnS у паровій фазі повністю дисоціює згідно схеми:



Тому, тиском пари сполуки можна знехтувати. Оптична ширина забороненої зони у ZnS складає 3,58 еВ (табл. 1).

У роботі [9] для дослідження фазових структурних перетворень цинк халькогенідів під високим тиском використовували кубічну модель з 16 атомів. Подібні розрахунки для кристалів ZnS та ZnO проводили методом кореляційної взаємодії з обчисленням локального псевдопотенціалу апроксимації густини структурних фазових перетворень [9]. Підбір моделі кластерів з різним числом атомів для ZnS зроблено у роботі [11]. Автори [12] запропонували бульбашкові моделі кластерів із загальною формулою $(ZnS)_n$, де n змінюється від 10 до 47. Координаційне число всіх атомів у такій моделі дорівнює трьом.

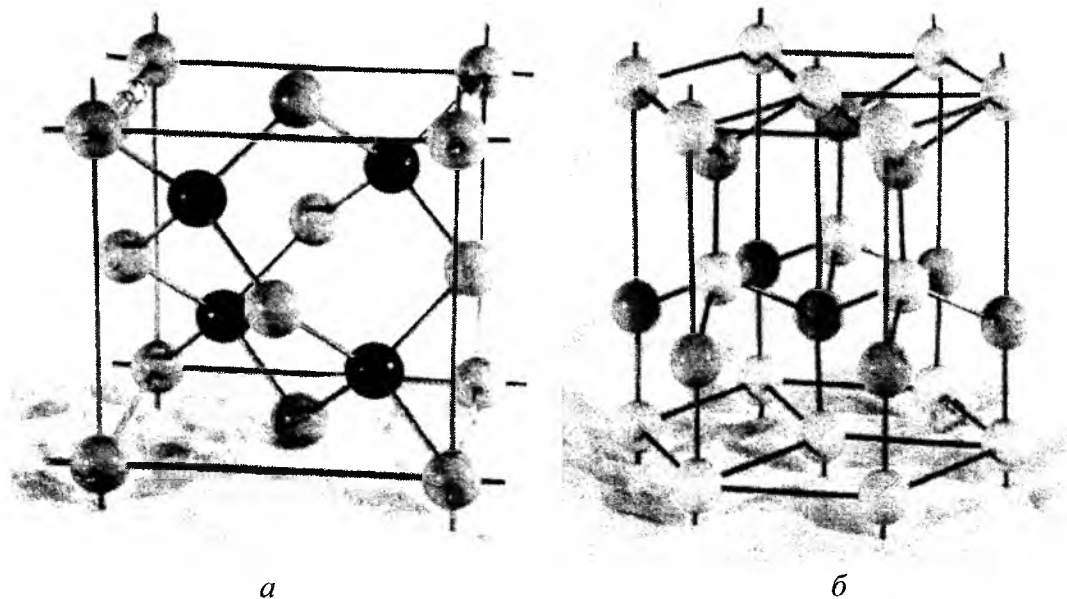


Рис. 1. Структури сфалеритної (а) і вюрцитної (б) модифікацій кристалів ZnS.

II. Методика розрахунку

У даній роботі використано кластерний підхід для розрахунку термодинамічних параметрів. Зокрема, визначено ентальпії утворення, а також температуру фазового переходу для поліморфних модифікацій ZnS: сфалериту та вюрциту. Розрахунок проводили за допомогою пакету програм FireFly в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока, з використанням валентного базисного набору SBKJС [15], який включає ефективний остовний

Метою роботи є визначення характеристик структурного фазового переходу типу сфалерит-вюрцит, а також ентальпій утворення даних модифікацій напівпровідника з використанням методів квантової хемії і методики розрахунку, яка була апробована у роботі [13].

Таблиця 1

Основні фізико-хімічні параметри ZnS [4]

Стала ґратки: сфалерит вюрцит	$a = 0,5409$ нм $a = 0,3826$ нм $c = 0,62615$ нм
Відстань між різномісними атомами	0,236 нм
Температура топлення	2103 К
Ентальпія утворення	$\Delta H = 203,0$ кДж/моль
Вільна енергія утворення	$\Delta G = 200,7$ кДж/моль
Ентропія	$S_{298,15}^0 = 57,7$ Дж/(моль·К)
Теплоємність	$C_{298,15}^0 = 45,52$ Дж/(моль·К)

потенціал [16]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

Для розрахунку сфалериту були використані дві кластерні моделі цинк сульфиду: кластери А і В. Модель А включає атом цинку, що оточений двома дводендатними лігандами, і має загальну формулу $ZnC_2H_2S_4$ (рис. 2).

Кластер В, загальна формула якого $Zn_4C_6H_6S_{13}$, містить атом сульфуру, що оточений чотирма атомами цинку, що відповідає реальному розміщенню атомів у кристалі; всі ці атоми чотирикоординовані. Для насичення граничних зв'язків використовувались шість лігандів складу HCS_2 (рис. 3).



Рис. 2. Візуальне зображення кластера А ($ZnC_2H_2S_4$).

Структура вюрциту досліджена за допомогою трьох моделей: С, D, Е. Кластер С (загальна формула $Zn_{15}S_{15}$, рис. 4) є базовою для розрахунку просторової та електронної будови, а також термохімічних величин. Дана модель складається з 30 атомів і містить дві чотирикоординовані пари, вісім трикоординованих пар та п'ять двокоординованих пар атомів.

Кластер D (із загальною формулою $Zn_{11}S_{11}$, рис. 5) складається з 22 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, шість трикоординованих і чотири двокоординовані пари атомів.

Кластер Е вюрцитної модифікації (з загальною формулою $Zn_{11}S_{11}$, рис. 6) складається з 20 атомів. Він містить одну чотирикоординовану, чотири трикоординованих і п'ять двокоординованих пар атомів.

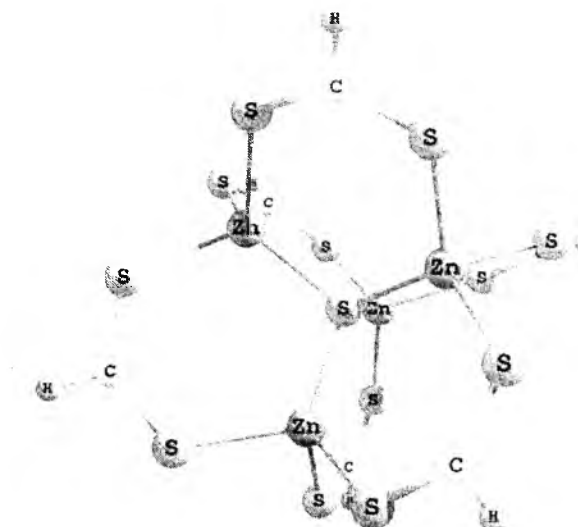


Рис. 3. Візуальне зображення кластера В ($Zn_4C_6H_6S_{13}$).

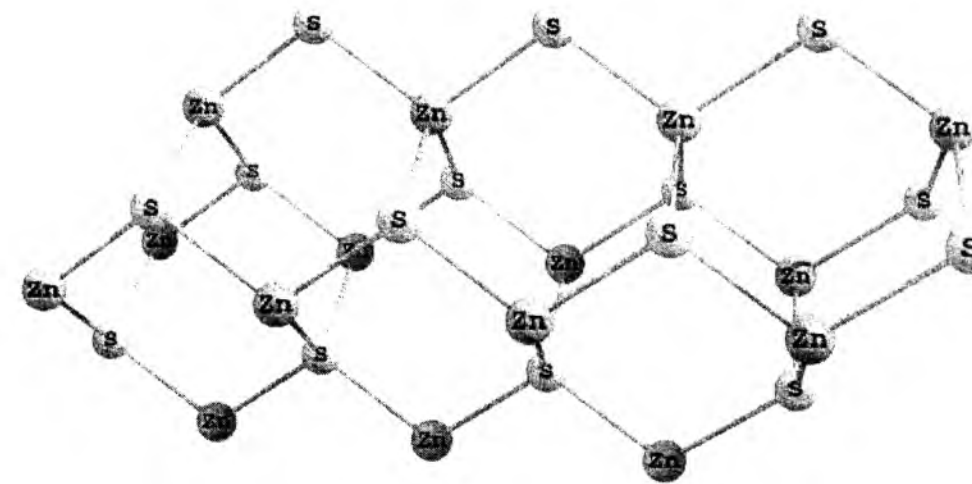


Рис. 4. Візуальне зображення кластера С $Zn_{15}S_{15}$.

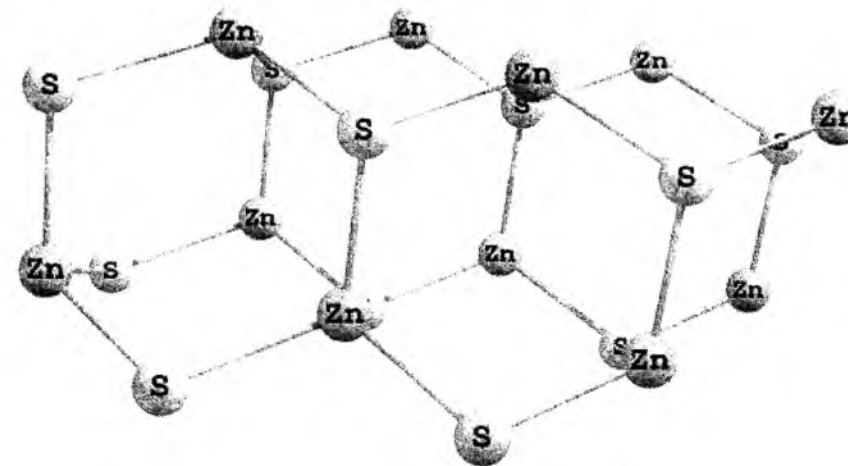
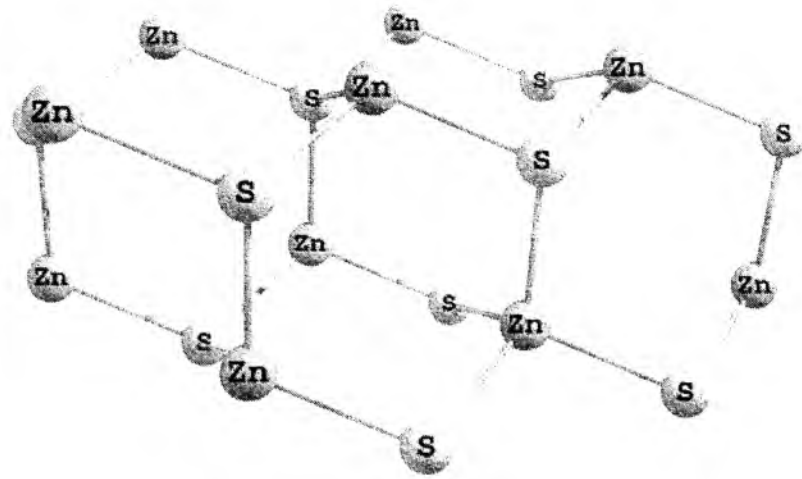


Рис. 5. Візуальне зображення кластера D $Zn_{11}S_{11}$.

Рис. 6. Візуальне зображення кластера E Zn₁₀S₁₀.

III. Результати та обговорення

У результаті розрахунку отримано значення ентальпій утворення кристалу ZnS для сфалеритної та вюрцитної модифікацій. При обчисленні ентальпій утворення використовувалися два кластери. Спочатку розраховувалась ентальпія утворення кластера A (рис. 2) за формулою:

$$\Delta H = T \cdot \sum E_{\text{ел}} + \sum \Delta H_{\text{ат}}, \quad (2)$$

де ΔH – ентальпія утворення;
 T – загальна енергія системи;
 $E_{\text{ел}}$ – електронна енергія атомів, що складають систему (в атомарному стані);
 $\Delta H_{\text{ат}}$ – енергія атомізації атомів.
 Загальну енергію системи отримано з результату розрахунку, а всі інші величини – із довідникових джерел інформації.

Аналогічним чином була розрахована ентальпія утворення кластера B. Після цього від ентальпії утворення кластера B віднімалась потрібна величина ентальпії утворення кластера A, тобто, від величини ентальпії кластера, що складається із фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ентальпія трьох лігандів. Отримане значення цієї величини можна віднести до реального кристала сфалериту [17].

Для розрахунку ентальпії утворення вюрциту спочатку розраховувалась ентальпія утворення трьох кластерів за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta H_4^* + 8\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_C \\ \Delta H_4^* + 6\Delta H_3^* + 4\Delta H_2^* = \Delta H_D \\ \Delta H_4^* + 4\Delta H_3^* + 5\Delta H_2^* = \Delta H_E \end{cases} \quad (3)$$

де коефіцієнт біля ΔH^* відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля ΔH^* . ΔH_C , ΔH_D та ΔH_E – ентальпії кластерів C, D, E відповідно. Тоді ΔH_4^* – величина ентальпії

утворення кристала.

Система рівнянь розв'язувалась аналітично за допомогою оберненої матриці з використанням формул Крамера. У результаті було отримане наступне співвідношення для визначення ентальпії утворення вюрцитної модифікації кристалів:

$$\Delta H_4^* = \frac{7\Delta H_C - 10\Delta H_D + \Delta H_E}{5}. \quad (4)$$

Одержані та експериментальні результати представлені у табл. 2.

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок термодинамічних характеристик сфалериту і вюрциту за різних температур. Для врахування граничних умов використовувались допоміжні кластери: кластер A – для сфалериту; кластери D, E – для вюрциту.

У випадку із сфалеритом від величини ΔG утворення кластера B віднімалась потрібна величина ΔG утворення кластера A. Тобто від ΔG кластера, що складається з фрагменту кристала сфалериту та трьох лігандів, віднімалась ΔG трьох лігандів. Отримане значення ізобарно-ізотермного потенціалу Гіббса можна віднести до кристала сфалериту.

Для розрахунку потенціалу Гіббса кристала вюрциту спочатку розраховувався потенціал Гіббса кластерів C, D, E за методикою описаною вище, а потім складалась система рівнянь:

$$\begin{cases} 2\Delta G_4^* + 8\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_C \\ \Delta G_4^* + 6\Delta G_3^* + 4\Delta G_2^* = \Delta G_D \\ \Delta G_4^* + 4\Delta G_3^* + 5\Delta G_2^* = \Delta G_E \end{cases} \quad (5)$$

де число перед ΔG^* відповідає кількості пар із координаційним числом, що дорівнює індексу біля ΔG^* . ΔG_C , ΔG_D і ΔG_E – потенціали Гіббса кластерів C, D, E відповідно. Тоді ΔG_4^* – шукана величина потенціалу Гіббса для кристала.

Експериментальні та розраховані ентальпії утворення ZnS

Ентальпія утворення	Сфалерит			Вюрцит		
	розрах.	експ. [4]	похибка, %	розрах.	експ. [5]	похибка, %
$-\Delta H_{\text{кр}}$, кДж/моль	189,4	203,0	7,0	177,3	192,0	8,0

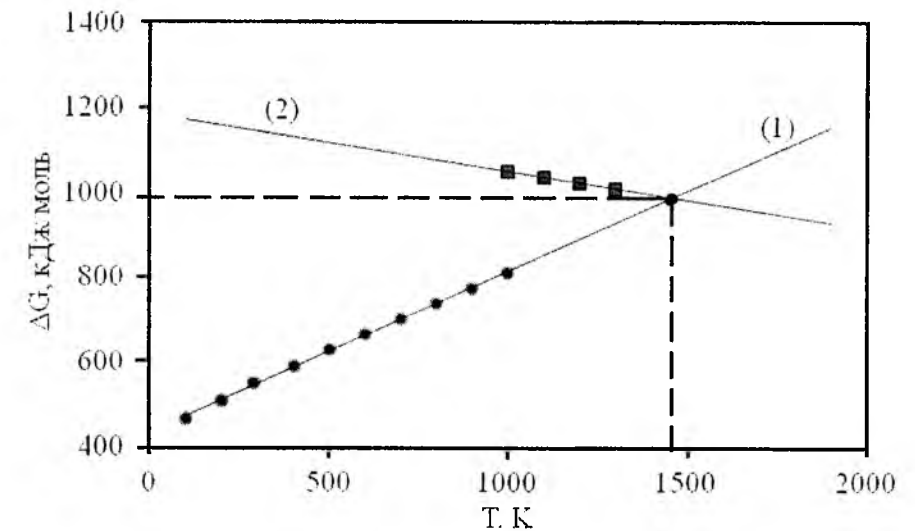


Рис. 7. Температурна залежність потенціалу Гіббса для сфалеритної (1) і вюрцитної (2) фаз ZnS.

Система рівнянь розв'язувалась аналітично до системи (3). У результаті було отримане наступне співвідношення для потенціалу Гіббса:

$$\Delta G_4^* = \frac{7\Delta G_C - 10\Delta G_D + \Delta G_E}{5}. \quad (6)$$

За цими даними побудовано графік залежності величини ΔG від температури для двох поліморфних модифікацій (рис. 7). Визначено аналітичні вирази для апроксимаційних кривих (7).

$$\begin{cases} y_1 = 0,3786x + 434,41 \\ y_2 = -0,136x + 1185,9 \end{cases} \quad (7)$$

Рівність $y_1(x) = y_2(x)$ дозволила знайти точку перетину і, відповідно, температуру фазового переходу (рис. 7).

Температура переходу від сфалериту до вюрциту для ZnS, згідно отриманих даних, становить 1454 K.

Висновки

1. Запропоновано кластерні моделі сфалеритної та вюрцитної модифікацій кристалів цинк сульфід.
2. Визначено термодинамічні параметри кристалу: ентальпії утворення кожної з поліморфних модифікацій.
3. Розраховано температуру фазового переходу сфалерит-вюрцит.
4. Знайдено температуру переходу від сфалеритної до вюрцитної модифікації цинку сульфід.

Література

1. Губанов В.А. Квантовая химия твёрдого тела / В.А. Губанов, Е.З. Курмаев, А.Л. Ивановский. – Москва: Наука, 1984. – 304 с.
2. Влияние отжига в парах и в жидком Zn на фотолюминесценцию высокочистых поликристаллов ZnTe / В.С. Багаев, В.В. Зайцев, Ю.В. Клевков, В.С. Кривобок, Е.Е. Онищенко. – Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37. – №3. – С. 299-303.
3. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук / А.Г. Гребенюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки. – 2000. – Т. 18. – С. 25-33.
4. Межиловська Л.Й. Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфід / Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 128-134.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 5: Триптофан – Ятрохимия / Редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др. – Москва: Большая Российская энцикл., 1995. – С. 458.

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 4-х т. / под ред. Глушко В.П. – Москва: Наука. 1978-1981, т. 3.
7. Куколь В.В. Монокристаллы и техника / В.В. Куколь, Е.Е. Лакин, Л.А. Сысоев // ВНИИ монокристаллов. Харьков, 1973. – Вып. 2(9). – С. 84.
8. Electronic and structural properties of zinc chalcogenides ZnX (X=S, Se, Te) / Rajo G., Vengatachalam J., Jayaraman K., Sriramulu M., Ramaswamy M., and Balan P. – J. Alloy and Compounds. – 2003. – V. 359. – P. 22-26.
9. Preparation of zinc sulfide thin films by ultra sonic spray pyrolysis from bis (diethyl dithio carbamate) zinc (II) / R.D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight – Wold Thin Solid Films. – 1993, V. 224. – № 2. – P. 221-226.
10. Qteish A. Self-interaction-corrected local density approximation pseudopotential calculations of the structural phase calculations of ZnO and ZnS under high pressure/ A. Qteish // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – V. 12, № 26. – P. 5639-5653.
11. Katircioglu S. Density functional theory calculations of small Zn_m S_n clusters/ S. Katircioglu, S. Erkoç // J. Mol. Struct. Theochem. – 2001. – V. 546. – P. 99-106.
12. Spano E. Computational evidence of bubble ZnS clusters / E. Spano, S. Hamad, and C.R.A. Catlow // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, № 38. – P. 10337-10340.
13. Ab initio розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень цинк телуриду / А.Г. Гребенюк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк, Д.М. Фреїк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 302-306.
14. Структура та електрофізичні властивості тонких плівок з'єднань ZnTe і ZnS / С.М. Данильченко, Т.Г. Калініченко, М.М. Колесник, Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк. – Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9. – №2. – С. 343-349.
15. Analytical Second Derivatives for Effective Core Potentials / J. Breidung, W. Thieland A. Komornicki, Chem. // Phys. Lett. . – 1988. – 153, P. 76-81.
16. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. Жидомиров Г.М. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур / Жидомиров Г.М., Михайкин И.Д. // Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР). – 1984. – Т. 9. – С. 3-161.

Фреїк Дмитро Михайлович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Паращук Тарас Олексійович – аспірант кафедри фізики і хемії твердого тіла.

Чобанюк Володимир Михайлович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хемії твердого тіла, проректор.

Рецензент

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

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

УДК 541.1 (075.8); 541+535.3; [678.012:543.422.4] (084.4)

М.І. Цьомко, Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа

Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд)

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

У навчальному посібнику викладено курс лекцій з питань фізичних методів дослідження речовин, зокрема ІЧ-спектроскопії. Розглянуто: теоретичні основи методу, будову сучасного ІЧ-спектрометра, методи підготовки зразків для роботи, а саме розчини, плівки, суспензії, таблетки з КВг. Подана характеристика спеціальних методик підготовки зразків.

Ключові слова: фізичні методи, ІЧ-спектроскопія, спектр, спектрометр, випромінювання, поглинання, пропускання, інтенсивність поглинання.

М.І. Ts'omko, H.O. Sirenko, I.V. Mazepa

Physical Methods of Investigation of Substances: The Technique of Infrared-Spectroscopy (Review)

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

In the handbook the discourse of the aspects of physical methods of investigation of substances (infrared-spectroscopy) has been presented. The theoretical bases of the infrared-spectroscopy, the construction of the modern infrared-spectrometer, the methods of samples preparing (solutions, films, suspension, KBr tablets) have been reviewed. The special methods of samples preparing have been considered.

Key words: physical methods, infrared-spectroscopy, spectrum, spectrometer, emission, absorption, transmission, intensity of emission.

Стаття постуила до редакції 27.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

1. Одним із завдань спектрофотометричних методів дослідження речовин є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для кількісної характеристики певної речовини, так і для кількісного визначення її у розчині або у суміші з іншими речовинами. У зв'язку з поділом електромагнітного спектра за довжинами або

частотами хвиль на певні ділянки, можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій ділянках спектру. В ультрафіолетовій і видимій ділянках спектру проявляються електронні властивості молекул, в інфрачервоній – коливальні.

2. Спектр інфрачервоний (англ. infrared spectrum) відноситься до ділянки довжин хвиль, що відповідають переходам, пов'язаним зі зміною енергії коливальних молекул у межах одного електронного стану, спектр ускладнюється наявністю обертових переходів [29].

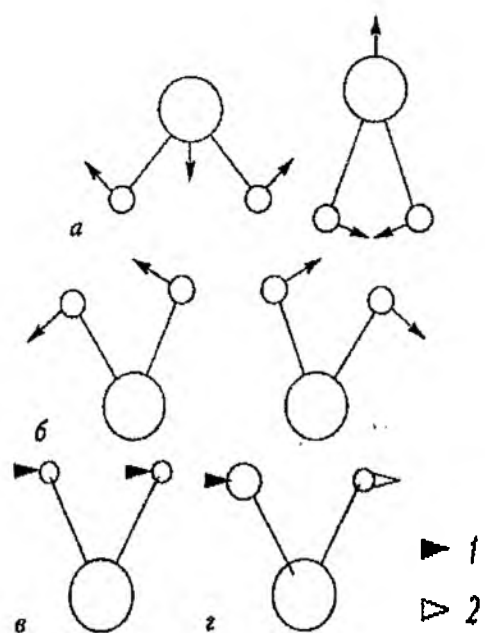


Рис. 2. Геометричні моделі деформаційних коливань: а – ножичні; б – маятникові; в – крутильні; г – віялові; 1 – до спостерігача, прямовисно до цієї площини; 2 – від спостерігача, прямовисно до цієї площини [30].

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків С–С, С–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців» [29, 30].

У реальній молекулі коливання атомів пов'язані між собою взаємним впливом і спектри сполук становлять складні набори різних коливань, кожний з яких проявляє себе в певному інтервалі частот [29, 30].

7. ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації органічних сполук, але, як і більшість спектроскопічних методів аналізу,

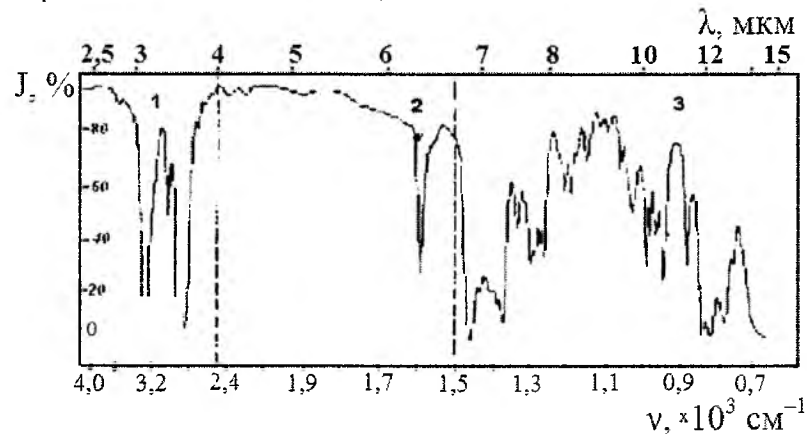


Рис. 3. Інфрачервоний спектр органічної речовини, записаний на сучасному двопроменевому спектрофотометрі, у ділянках: 1 – валентних коливань X–H; 2 – валентних коливань X=Y та X=Y; 3 – «відбитків пальців» [29].

вимагає застосування у комплексі з іншими методами. Тому, аналізуючи ІЧ-спектри, слід бути обережними при віднесенні тих чи інших смуг до конкретної функціональної групи [29].

Найбільш важливі та надійно інтерпретовані характеристичні смуги поглинання розташовуються в короткохвильовій (високочастотній) ділянці спектру частот і довжин хвиль основних коливань молекул ν від 4000 до 1430 cm^{-1} (частот) та від 2,5 до 7 μm (довжин хвиль) (рис. 3) [1, 29, 30].

Ця ділянка спектру має першочергове значення під час структурної аналізу. Довгохвильова частина ІЧ-спектру з $\lambda > 7 \mu\text{m}$ ($\nu < 1430 \text{cm}^{-1}$) зазвичай набагато складніша і містить, разом з характеристичними смугами, значне число інтенсивних смуг поглинання, положення і контур яких виключно індивідуальні для кожної складної молекули. Тому, довгохвильова частина ІЧ-спектру виключно важлива для ідентифікації органічних речовин, а частина спектру з $\lambda > 7 \mu\text{m}$ отримала, у зв'язку з цим, назву «ділянки відбитків пальців» (контур спектра в цій частині настільки індивідуальний для кожної речовини, наскільки індивідуальний візерунок на кінчиках пальців кожної людини) [17, 27, 31].

«Ділянку відбитків пальців» в ІЧ-спектрах використовують у структурній аналізі для підтвердження віднесення характеристичних високочастотних смуг та для визначення певних груп із важких атомів або великої кількості легких атомів. Проте, віднесення частот у даній ділянці спектру ускладнене можливістю накладання нехарактеристичних смуг, тому воно менш надійне і вимагає обов'язкового залучення додаткової інформації про природу досліджуваної речовини [17].

8. Для успішної структурної аналізу за ІЧ-спектрами необхідно отримати високоякісні спектрограми, які точно передають положення і контур смуг поглинання та є вільними від викривлень, спричинених неправильним вибором умов знімання спектру та ненадійним станом апаратури [15, 21].

1.2. Історична довідка.

1. На існування ІЧ-випромінювання вперше в науковій літературі було вказано у 1880 році Уільямом Гершелем, який для вимірювання теплового ефекту сонячного світла всередині і за межами видимого спектру використовував скляну призму і затемнений термометр в якості детектора. Хоча У. Гершель першим прийшов до висновку, що ІЧ-випромінювання має таку ж природу, що й видиме світло, але пізніше він відмовився від цього висновку, так як отримав дві різні криві для яскравості і теплового ефекту [3, 4].

2. Впродовж 80 років поспіль вчені не виявили зацікавлення до цього явища, але в період з 1882 до 1900 р. дослідники здійснили швидке вторгнення в ділянку ІЧ-спектру. Абні і Фестінг отримали світліни ІЧ-спектрів поглинання 52 сполук у ділянці до 1,2 μm і знайшли зв'язок смуг поглинання з присутністю в органічній молекулі певних груп. Джуліус, використовуючи призму із кам'яної солі і болометр в якості приймача випромінювання, дослідив спектри 20 органічних сполук. Він установив, що сполуки, які містять метильну групу, поглинають за 3,45 μm , але в більш довгохвильовій ділянці його вимірювання були помилковими [46, 50].

3. До того часу, поки не була розвинута теорія ІЧ-поглинання, не існувало способів визначення, чи воно обумовлено наявністю окремих атомів у молекулі, міжмолекулярними ефектами або внутрішньомолекулярним рухом. Робота Джуліуса підтвердила справедливості останнього, що саме групи атомів у хемічних сполуках визначають картину поглинання [46].

4. Перші дослідники відчували великі експериментальні затруднення: їм доводилося не тільки проектувати і збирати свої власні прилади, але й робити все інше, в тому числі і шліфувати та полірувати призму, сріблити дзеркала, виготовляти радіометер; прилади градували за величинами показників заломлення кам'яної солі, вимірюваними або ними самими або іншими дослідниками; спектрометри встановлювали на фундаменті, а вимірювання проводилися вночі, щоб зменшити вплив вібрацій на чутливість радіометера або мікрометера [39]. Так як кожна точка в спектрі повинна була вимірюватися окремо, а на один мікрометер доводилось принаймні 10 точок, то вимірювання спектра представляло собою виснажливу працю, яка займала не менше 3-4 год. [39].

5. У ранніх роботах було встановлено, що кожна сполука має свою індивідуальну, неповторну картину ІЧ-поглинання, а деякі групи навіть у різних молекулах дають смуги поглинання з приблизно однаковою довжиною хвиль. Однак, із-за довготривалості вимірювання для одержання ІЧ-спектрів фізики та хеміки фактично не використовували цей метод до 1940 р. [46].

6. Друга світова війна привела не тільки до підвищеного попиту на аналітичну апаратуру, але й до швидкого розвитку електроніки: з'явилась можливість електронного підсилення дуже слабких сигналів, отриманих від мініатюрного термоелементу ІЧ-спектрометра, і реєстрації їх на папері самописця. Із-за високої інерційності термоелемента і використовуванні сигналу постійного струму серйозною проблемою був дрейф вимірюваних величин. Тим не менше, при обережній роботі з приладами можна було за 1-2 год. отримати спектри досить високої якості [46].

7. Наступним значним кроком в ІЧ-спектроскопії було удосконалення техніки виготовлення термоелектричних приймачів (детекторів) з достатньо малим часом відгуку, щоб моделювати випромінювання з частотою від 5 до 10 Гц. Це дозволило подавити дрейф вимірювальних величин у системі реєстрації спектра, що дозволило відкрити шлях до створення двопроменевих приладів, шкалу яких стало можливим калібрувати у відсотках пропускання ІЧ-випромінювання в залежності від лінійної шкали довжини хвиль або хвильових чисел – частот [12, 25]. Це удосконалення вивело ІЧ-спектроскопію до найпопулярнішого методу фізичних досліджень речовин [46].

1.3. Можливості ІЧ-спектроскопії.

1. ІЧ-спектри поглинання є, можливо, унікальною в своєму роді фізичною відбитку, формою відображення структури та властивостей досліджуваної речовини, бо не існує двох сполук, за виключенням оптичних ізомерів, які б відрізнялися структурами, але мали однакові ІЧ-спектри. [11, 16]. У деяких випадках, таких як полімери з близькою молекулярною масою, різниця може бути практично мало помітна, але вона завжди існує. У переважаючій більшості випадків ІЧ-спектр є «відбитками пальців» молекули, який легко відрізнити від спектрів інших молекул [11, 16].

Крім того, що поглинання характерне для окремих груп атомів, його інтенсивність прямо пропорційна їх концентрації [11]. Таким чином, вимірювання інтенсивності поглинання дозволяє, після простих розрахунків, визначити кількість даного компонента в зразку [11].

2. За своїми можливостями метод майже універсальний. Зразки можуть бути у газовому, рідкому, твердому агрегатному стані (одно-, дво- або трифазовому стані). Вони можуть бути органічними або неорганічними, хоча неорганічні речовини інколи не дають добре виражених спектрів [16]. У звичайних умовах для ІЧ-випромінювання прозорі тільки одноатомні гази і неполярні молекули (He, O₂, N₂, Ne) [16].

3. Інше обмеження полягає в тому, що такий поширений розчинник, як вода, має в ІЧ-ділянці спектру дуже сильне поглинання і, крім того, розчиняє вікна кювет, в якості яких використовують пластинки із кристалів солей [51]. Метод

ІЧ-спектроскопії часто мало чутливий до домішок, якщо їх вміст не перевищує 1% (це може бути як позитивним, так і негативним явищем – все залежить від точки зору експериментатора та від об'єкта, предмета та мети дослідження, від вирішення завдань та розв'язання проблем наукового дослідження) [51].

4. Із-за відносно низької енергії ІЧ-випромінювання сигнал приймача не набагато вище рівня «білого шуму», який виникає у результаті хаотичного теплового руху електронів за контуром приймача [11, 12]. Більше того, оскільки всі частини спектрометра теплі (у порівнянні з абсолютним нулем), вони випромінюють енергію в ІЧ-ділянці і на детектор попадає значна кількість «паразитної» енергії, яка повинна бути виокремлена від корисного сигналу [11, 12].

II. Прилади

2.1. Будова сучасного двопробеневого спектрофотометра.

1. Сучасний двопробеневий ІЧ-спектрофотометр складається із п'яти основних елементів: джерела випромінювання, кюветного відділення, фотометра, монохроматора і приймача [45]. Оптична схема двопробеневого ІЧ-спектрофотометра приведена на рис. 4 [45].

2. Джерело випромінювання. Джерелом інфрачервоної радіації слугує найчастіше штифт Нернста або Глобана, який нагрівають електричним струмом до 1273-1073 К [45]. Штифт Нернста виготовляють із цирконій, торій і церій оксидів та зв'язуючої неорганічної речовини, він має

максимум енергії випромінювання у ділянці частот приблизно 600 см^{-1} , який падає приблизно в 1000 разів при переході до низьких частот [45].

Випромінювання від джерела розділяється на два пучки (канали) дзеркалами M_1 і M_2 (рис. 4). Два пучки випромінювання – пучок порівняння і пучок зразка – фокусується у кюветі дзеркалами M_3 і M_4 (рис. 4) [10].

3. Кювета. Пучки порівняння і зразка входять у кювету і проходять через кювету порівняння і кювету зі зразком; непрозорі заслонки змонтовані в кожусі освітлювача; кювета дозволяє розміщувати в ній широкий набір різних пристосувань, починаючи з газових кювет з ефективною довжиною поглинаючого шару до 40 м, і закінчуючи мікрокюветами [45].

4. Фотометр. Пучок порівняння проходить через фотометричний клин – ослаблювач світла і, відбиваючись дзеркалами M_6 і M_8 , направляється на обертаюче секторне дзеркало M_7 (модулятор), яке поперемінно або відбиває пучок порівняння, виводячи його із оптичної системи, або пропускає у бік фокусуєчого дзеркала M_9 ; пучок порівняння перекидається з частотою від 8 до 13 Гц у залежності від моделі приладу; він направляється дзеркалом M_{10} на вхідну щілину S_1 монохроматора; пучок зразка проходить через компенсаційний клин і відбивається дзеркалом M_5 на обертаюче секторне дзеркало M_7 , яке поперемінно або пропускає пучок випромінювання, виводячи його із оптичної системи, або відбиває у напрямку дзеркала M_9 ; звідси він попадає на дзеркало M_{10} і вхідну щілину S_1 (рис. 4) [3, 45].

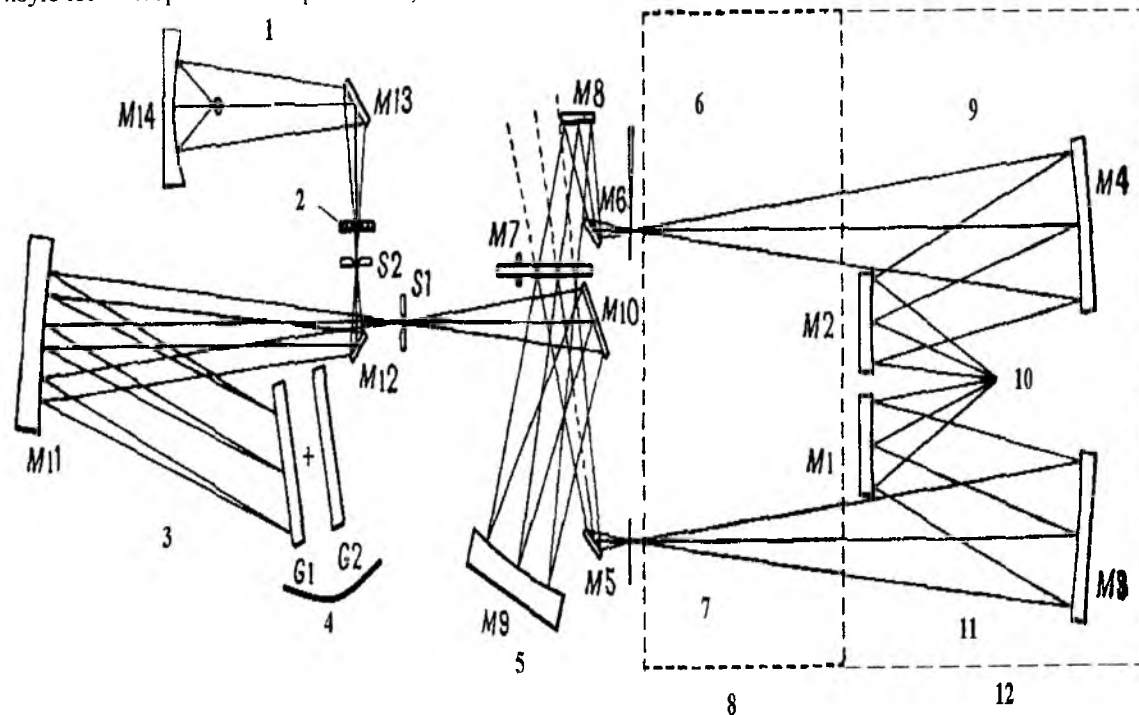


Рис. 4. Оптична схема двопробеневого ІЧ-спектрофотометра: 1 – термопара; 2 – фільтри; 3 – монохроматор; 4 – решітки; 5 – фотометр; 6 – ослаблювач; 7 – компенсуючий клин; 8 – кювета; 9 – пучок порівняння; 10 – джерело випромінювання; 11 – пучок випромінювання зразка; 12 – освітлювач [45].

На щілину S_1 монохроматора постійно спрямовується або пучок порівняння, який проходить через вирізи обертаючого секторного дзеркала M_7 , або пучок зразка, який відбивається дзеркалом M_7 , іншими словами, пучок порівняння і пучок зразка змішуються сектором, який обертається в один пучок, що викликає чергування сигналів на приймачі з частотою, яка дорівнює швидкості обертання дзеркала M_7 (рис. 4) [45].

Коли пучки мають однакову інтенсивність, прилад показує «оптичний нуль», якщо інтенсивність не однакова, виникає компенсаційний фотометричний клин у пучку зразка, який спрямований для вирівнювання пучків, а під час відсутності зразка перо записуючого пристрою показує 100% пропускання, це носить назву «оптичний нуль» (рис. 4) [45].

У залежності від сигналу приймача, який

визначається поглинанням у пучку зразка, в пучок порівняння вводиться або виводиться із нього фотометричний клин, таким чином, коли пучок зразка поглинається пробою, фотометричний клин вводиться в пучок порівняння до того часу, поки його інтенсивність не досягне інтенсивності пучка зразка [45].

5. Монохроматор. Головною частиною скануючих спектрометрів є монохроматор, у якому диспергуючий пристрій (призма) виготовляють з прозорих для ІЧ-ділянки матеріалів (табл. 1) з дисперсією або дифракційні ґратки [39]. Так як дисперсія матеріалів (табл. 1) є максимальною для довгохвильової межі їх прозорості і швидко падає із зменшенням довжини хвилі, то в середній ІЧ-ділянці використовують звичайні змінні призми на основі монокристалів LiF, NaCl, KBr (табл. 1), а для ІЧ-ділянки $\lambda=25-50 \text{ мкм}$ – з CsI [39].

Таблиця 1
Оптичні властивості матеріалів, які можливо застосовувати в техніці ІЧ-спектроскопічних досліджень [39]

№ п/п	Матеріал призми	Ділянка пропускання за довжиною хвилі, мкм	Показник заломлення	Додаткові властивості
1	Скло	0,35-2,0	1,5-1,9	–
2	SiO ₂ (кварц)	0,2-4,0+≥59	1,43	–
3	LiF	0,2-7,0+≥200	1,39	–
4	Al ₂ O ₃ (сапфір)	0,2-6,0	1,77	твердий, некрихкий
5	MgF ₂ (іртран-1)	2,0-8,0	1,30	полікристалічний
6	Zn ₂ S (іртран-2)	1-14	2,24	нерозчинний у більшості розчинників
7	CaF ₂ (іртран-3)	0,2-11	1,34	полікристалічний, некрихкий
8	Zn ₂ Se (іртран-4)	1-21	2,5	–
9	CaF ₂ (флюорит)	0,2-10	1,40	–
10	NaCl (кам'яна сіль)	0,2-16	1,52	гігроскопічний
11	AgCl	0,4-20	2,00	занадко м'який
12	KCl (сильвін)	0,3-21	1,49	гігроскопічний
13	KBr	0,2-27	1,53	гігроскопічний
14	CsBr	0,3-40	1,66	гігроскопічний, м'який
15	CsI	0,3-50	1,74	гігроскопічний, м'який
16	TlBr+TlI=42:58 (KRS-5)	1-40	2,38	токсичний, м'який
17	TlBr+TlCl= 40:60 (KRS-6)	0,4-25	2,2	–
18	Ge (германій)	2-20	4,0	–
19	Si (силіцій)	2-6+40-300	3,5	довгохвильова межа визначається ступенем чистоти матеріалу
20	(-CH ₂ -CH ₂ -) _n поліетилен	20-200	1,52	дуже м'який; смуга поглинання 720 см ⁻¹
21	C (алмаз; тип II)	0,7-1000		надміцний; існують смуги поглинання

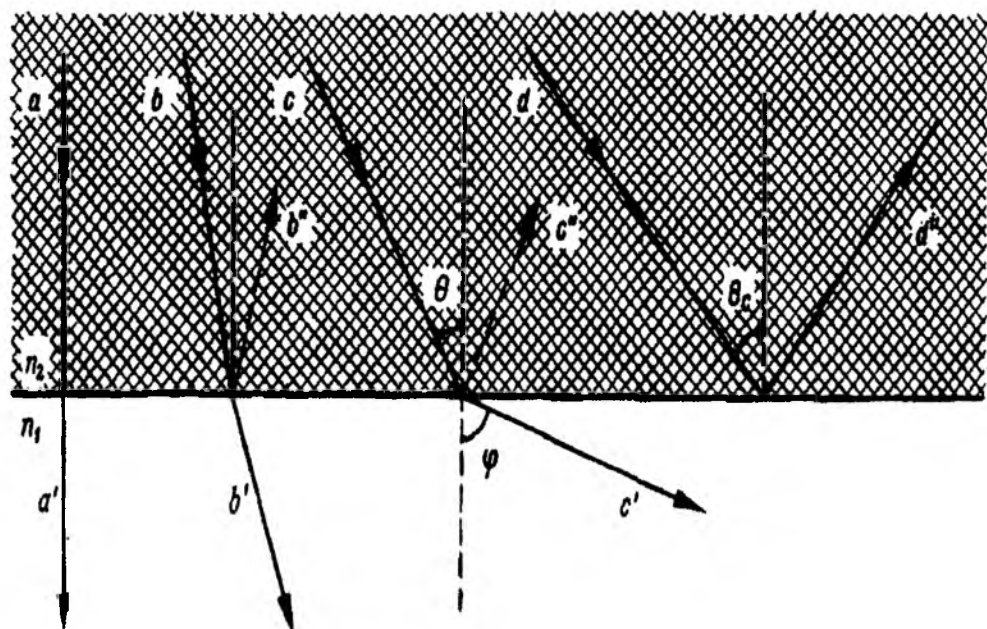


Рис. 9. Розподіл світлового потоку, який виходить із оптично більш густого середовища в менш густе під різними кутами до межі розділу фаз [46].

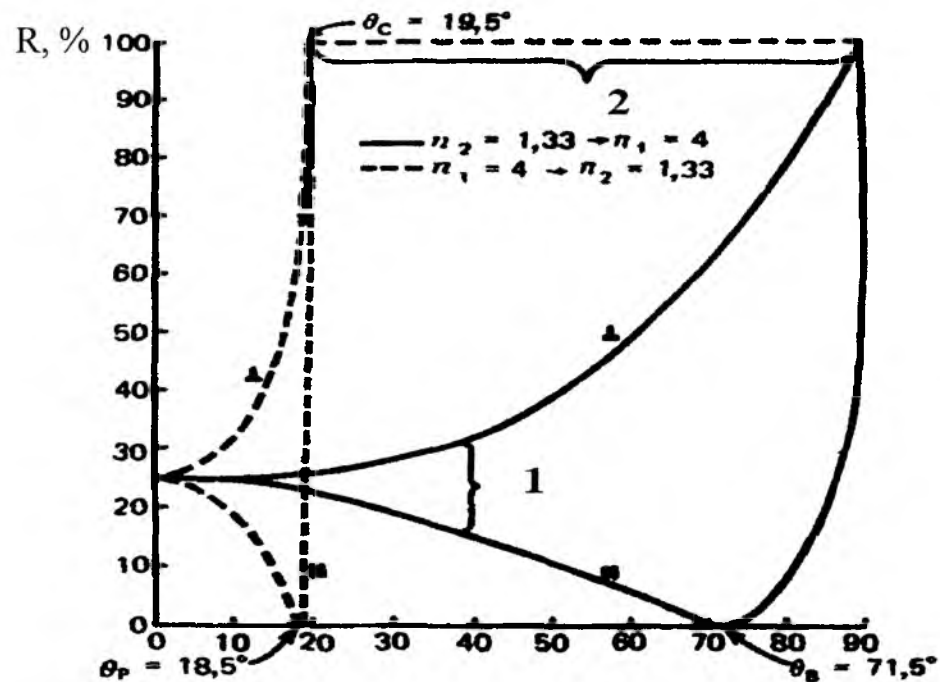


Рис. 10. Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння до межі розділу фаз між середовищами з коефіцієнтами заломлення променю $n_1=4$ і $n_2=1,33$ для прямовисного і рівнобіжного поляризованого світла: 1 – зовнішнє відбивання; 2 – повне відбивання [44, 46].

Промінь c поводить себе аналогічним чином. При збільшенні кута падіння проміння θ , до деякої величини θ_c кут φ зростає до 90° і випромінювання через межу розділу фаз не проникає. Кут θ_c носить назву критичного кута: при $\theta > \theta_c$ відбувається повне внутрішнє відбивання. Критичний кут обчислюють за формулою [46]:

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1}. \quad (3)$$

4. Узагальнена картина заломлення коефіцієнта відбивання R від кута падіння θ до межі розподілу фаз між середовищами з коефіцієнтами заломлення променю $n_1=4$ і $n_2=1,33$ для прямовисного та рівнобіжного поляризованого світла показана на рис. 10 [44, 46].

Слід відмітити, що внутрішнє відбивання фактично протилежне до зовнішнього, коли під час кожного відбивання втрачається декілька відсотків енергії падаючого випромінювання [40].

Під час внутрішнього відбивання промінь може зазнавати тисячі відбивань практично без втрати енергії, за винятком втрати на поглинання середовищем [40]. Для випромінювання, що зазнало повного внутрішнього відбивання, поведінка його паралельно і перпендикулярно поляризованих компонентів дещо відрізняється [40].

5. Використання спектроскопії ППВВ основане на тому, що, хоча на межі розділу фаз і проходить повне внутрішнє відбивання, випромінювання дійсно проникає на деяку глибину в оптично менш густе середовище (рис. 9 а) [40, 46]. Це проникаюче випромінювання, що носить назву затухаючої хвилі, може частково поглинатися зразком під час оптичного контакту з більш густим середовищем (роль якого виконує призма) у тій точці, де проходить відбивання [40, 46].

Відбивання випромінювання дає спектр поглинання, який схожий на спектр пропускання зразка (рис. 11) [46].

Однак, це в дійсності спектр ППВВ залежить від декількох параметрів, які включають показники заломлення призми і зразка, кут падіння випромінювання і площу зразка, число відбивань, довжину хвиль випромінювання тощо [46].

6. Практична частина методу ППВВ. Для отримання спектрів ППВВ зразок притискається до робочої поверхні призми або елемента багатократного відбивання (рис. 12 б), через яку випромінювання направляється в спектрофотометр [46]. Призму виготовляють із матеріалу з високим коефіцієнтом заломлення: AgCl , KRS-5 або Ge [46]. Матеріал призми повинен бути прозорим за товщиною до декількох сантиметрів [46].

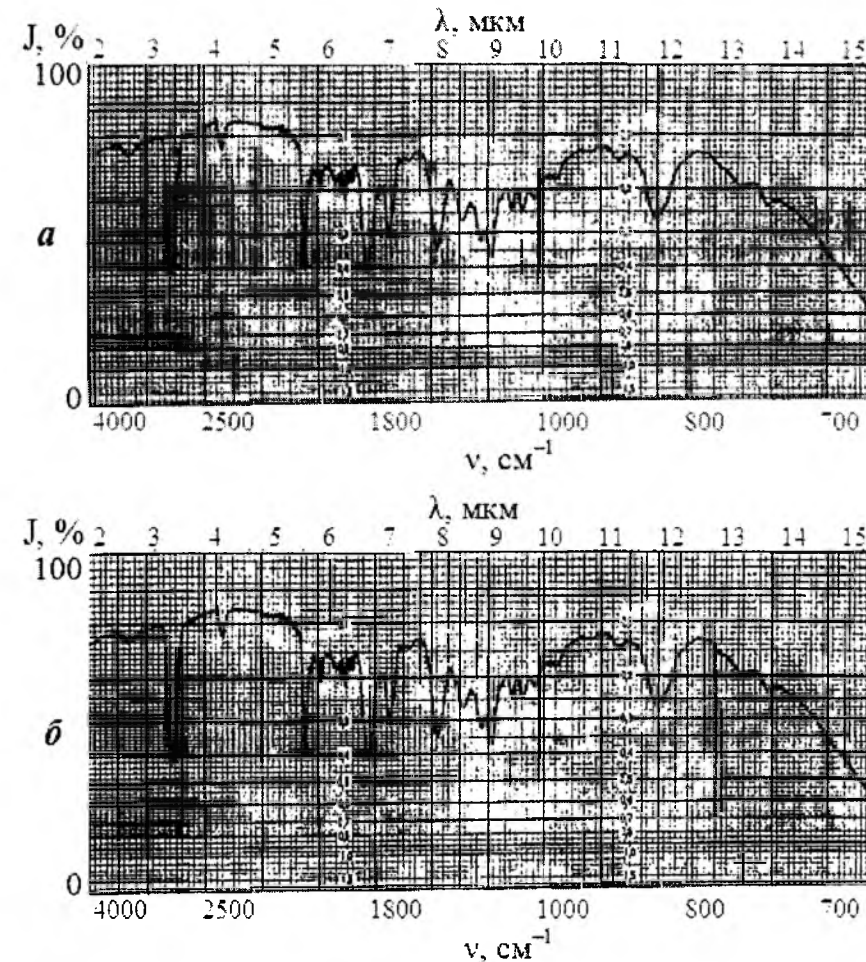


Рис. 11. Порівняння спектрів ППВВ (а) і пропускання (б) клейкої речовини [46].

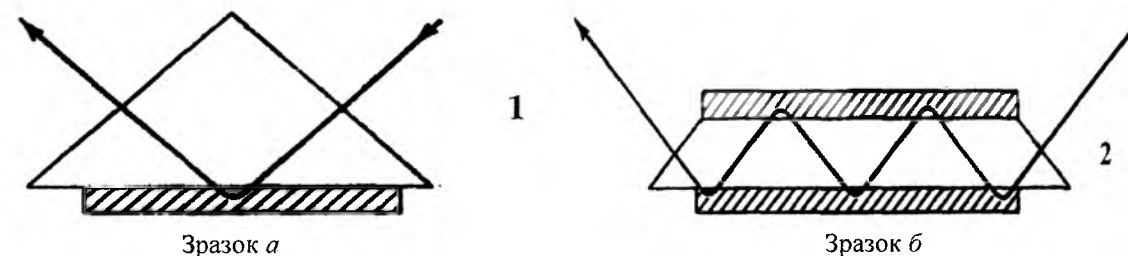


Рис. 12. Схема порушеного повного внутрішнього відбивання: 1 – призма однократного відбивання; 2 – елемент багатократного відбивання [46].

хвилі з вузловою точкою поблизу відбиваючої поверхні [35]. Молекули у вузловій точці не взаємодіють з випромінюванням. Використовуючи ковзаюче падіння і багатократне випромінювання, можна отримати ІЧ-спектр тонких шарів, аж до моношарів [35, 46]. Розглянуті системи застосовувалися під час дослідження адсорбції СО на свіжих металічних поверхнях та під час окиснення металів [46].

2. Дифузійне відбивання в ІЧ-ділянці спектру майже не використовується, ймовірно, із-за експериментальних труднощів, але на спеціально сконструйованому інтерференційному спектрофотометрі робота такого роду стає можливою [45, 46]. У ближній ІЧ-ділянці спектру спектрофотометрія дифузійного відбивання виявилась корисною під час кількісної аналізи вмісту білків, жирів і води в зерні та інших сільськогосподарських продуктах [45, 46].

3. Піроліз. Коли не вдається отримати спектр, складні зразки можна піддати піролізу або перегонці з наступною аналізою ІЧ-спектрів летких продуктів [46]. Технологія цього методу полягає у наступному [46]: зразок масою 1 г або менше зменшують і поміщають у пробірку із боросилікатного скла, розміщену рівнобіжно; дно нагрівають на полум'ї пальника Бунзена, і леткі продукти, які утворюються, збираються у горловині (вони легко можуть бути перенесені на сольове вікно для зняття ІЧ-спектру). Контрольований піроліз на серійному обладнанні дає більш точні результати і дозволяє також досліджувати зразки в газовому стані [46].

Як було знайдено у багатьох випадках спектри піролізатів схожі на спектри вихідних сполук [46].

4. Поєднання ІЧ-спектроскопії з хроматографією. Фракції, що виходять із газового хрома-

тографа, можна зібрати, а їх спектри записати як із конденсованих рідких зразків, так і з пари під час їх виходу із хроматографа, використовуючи метод зупиненого потоку або проточний метод [46]. Уловлювання фракцій зазвичай потребує уміння поводитися з малими кількостями зразка (10-100 мкг) [46].

Спектри хроматографічних фракцій записують у вигляді пари за 753-473 К [46]. Методи уловлювання пари або зупинки потоку можна застосувати із звичайним ІЧ-спектрометром [46].

Потоковий метод потребує використання спеціального швидкісного диспергуючого спектрометра, або інтерферентного спектрометра. Найкраща чутливість досягається при оптимальному співвідношенні об'єму кювети, швидкості потоку і часу сканування. На рис. 14 показані ІЧ-спектри, отримані від газохроматографічної фракції нафти [46]. Методом хромато-мас-спектрометрії була встановлена молекулярна маса цієї фракції – $C_{10}H_{14}$, якій відповідає структура індану, або одного із ізомерів метил-стиролу [46].

ІЧ-спектри полімерів та інших об'єктів, які розділені методом гель-проникної хроматографії, можна отримати, видаливши розчинник випаровуванням із вибраних ділянок хроматограми, а з залишками провести ті ж операції, що й з мікроразками [46].

5. Робота з мікроразками. Під час аналізу речовин у мікрограмах техніка підготовки зразків має особливе значення. Підприємства, що займаються доставкою приладів, виготовляють додаткове обладнання різних типів для роботи з мікроразками: об'єктиви-мікроскопа, газові кювети малого об'єму, мікропрес для виготовлення таблеток з КВг, також відповідне обладнання можна виготовити і у лабораторії [46].

Під час роботи з мікроразками дослідник повинен оптимізувати енергію пропускання, щоб отримати найкращий спектр: найкраще сконцентрувати зразок на малій площі та зменшити діаметер променя або нанести зразок на велику площу, щоб уникнути частинного діафрагмування променя [46].

Техніка пресування таблеток з КВг широко використовується для приготування мікроразків нелетких твердих речовин [46]. Для диспергування зразка в КВг використовують ліофілізацію, так як зменшення і кількісний переніс декількох мікрограм речовини викликають деякі складнощі [46].

Розроблена система концентрування мікроразка в матриці із КВг: трикутний кусочок КВг із запеченого порошку, поміщують у скляну ампулу, куди вносять зразок і розчинник, вони мігрують в КВг, і розчинник випаровується з верхньої частини елемента із КВг; зразок залишається на кінці, який відломлюють і переносять в мікротаблетку

[46]. Спектри можна отримати від 50 мкг речовини, а зразок піддається тільки мінімальній обробці [46].

Приготування мікроразка слаболетких речовин у вигляді таблеток з КВг часто дає незадовільні результати через втрати під час випаровування [46]. Тому, в такому випадку, найкраще використовувати розведені розчини в кюветах з малого об'єму, ніж мікротаблетки з КВг [46].

Застосування фур'є-спектрометра з конденсатором, що зменшує розміри світлового променя у 8 разів, дозволяє досліджувати мікроразки масою менше 1 нм [46]. Підготовка зразків відбувається під мікроскопом, зразки поміщають на тонку пластинку із NaCl і роблять в центрі відросток діаметром 50-200 мкм, який прикріплюють до тонкої латунної прокладки [46]. Оптимальна товщина зразка – декілька мікрометрів, а при необхідності застосовують інші методи для її зменшення [46].

Література

1. **Аналитическая химия** и физико-химические методы анализа: Учебно-практическое пособие / Н.Н. Роева, В.С. Кузько, Г.Р. Касьяненко, В.К. Кирничная. – Москва: МГУТУ, 2004. – 100 с.
2. **Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И.** Силиконы. – Москва: Госхимиздат, 1960. – 711 с. – Приложение: с. 413-459 (98 табл.). – Библиогр.: с. 450-695 (5783 назвы). – Предмет. указ.: с. 696-710.
3. **Браунд Д., Флойд А., Сейнзбери М.** Спектроскопия органических веществ / Пер. с англ. А.А. Кирюшкина. – Москва: Мир, 1992. – 300 с. Библиогр.: с. 78 (9 назв).
4. **Бранд Дж., Эглинтон Г.** Применение спектроскопии в органической химии. – Москва: Мир, 1967. – 279 с. – Библиогр.: с. 185-186 (21 назв.).
5. **Беллами Л.** ИК-спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Ю.Г. Тетерина; под ред. Ю. Пентина. – Москва: Ин- Литиздат, 1963. – 591 с.: ил. – Библиогр.: после гл. (1816 назв).
6. **Беллами Л.** Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Ю.Г. Тетерина. – Москва: Мир, 1971. – 318 с.
7. **Бахшиев Н.Г.** Введение в молекулярную спектроскопию. – Ленинград: Химия, 1987.
8. **Вайсберг А.** Установление структуры органических соединений химическими методами: книга I / Пер. с англ. Я.М. Варшавского, И.Ф. Луценко. – Москва: Химия, 1967. – 630 с. – Библиогр.: с. 131-136.
9. **Вайсберг А.** Установление структуры органических соединений химическими методами: книга II / Пер. с англ. Я.М. Варшавского, И.Ф. Луценко. – Москва: Химия, 1967. – 800 с. – Библиогр.: с. 72-78.
10. **Вайнштейн Л.А.** Атомная спектроскопия (спектры атомов и ионов): Учебное пособие. – Москва: МФТИ, 1991. – 76 с.
11. **Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д.** Аналитическая химия. – Москва: Дрофа, 2003. – Ч. 2-3.
12. **Васильев В.П.** Аналитическая химия. Часть 2. Физико-химические методы анализа: Учебник. – Москва: Высшая школа, 1989. – 384 с.
13. **Вимоги щодо безперечної** контрольно-вимірального та лабораторного електричного устаткування. Частина 2-020. – Київ: Держстандарт України, 2007. – IV. – 18 с.
14. **Волькенштейн М.В., Глибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.** Колебания молекул. – Москва: Наука, 1972.
15. **Грибов Л.А.** Введение в молекулярную спектроскопию. – Москва: Наука, 1976.
16. **Дорминдонтов Ю.П.** Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии: Учебное пособие. – Пермь, 2001. – 154 с. – ISBN 5-7944-0132-X.
17. **Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.** Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – Москва: Высшая школа, 1981. – 386 с.
18. **Драго Р.** Физические методы в химии. В 2-х том. – Москва: Мир, 1981. – 288 с.

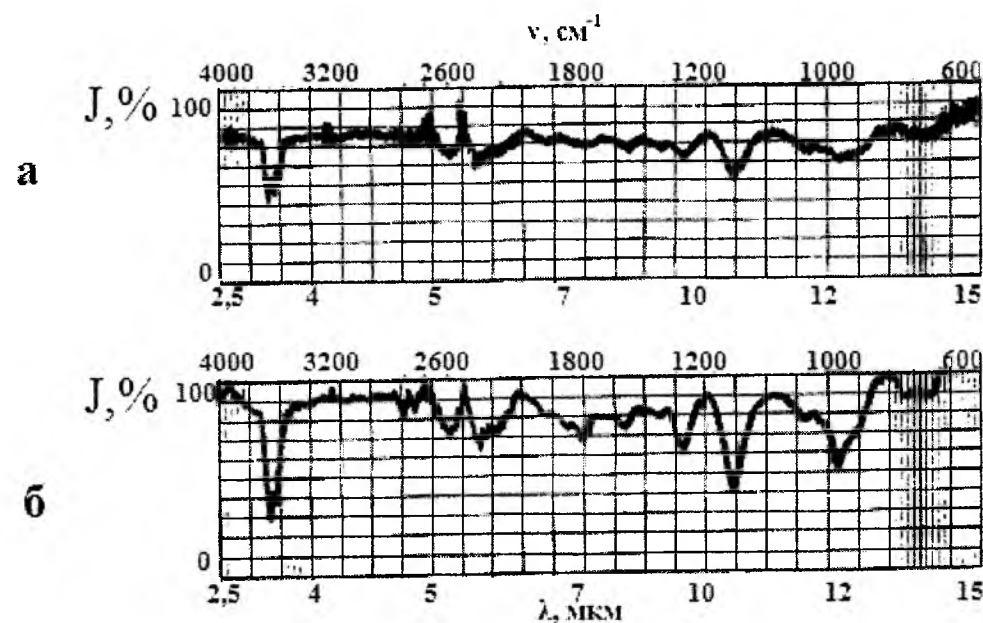


Рис. 14. ІЧ-спектри газохроматографічної фракції – *мета*-метилстиролу: а – однократне сканування на протязі 30 с; б – 16-кратне сканування з усередненим сигналом [46].

19. Дроздов В.А., Кузнецов В.В., Рогатинская С.Л. Введение в физико-химические методы анализа: Учебное пособие. Москва: МХТИ им. Менделеева, РХТУ, 1980. – 80 с.
20. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – Москва: Химия, 1976.
21. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видав. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
22. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Г.С. Попова, Л.И. Таратина, Л.Н. Пирожная и др. / Под ред. В.М. Чулановского. – Ленинград: Химия, 1969. – 356 с.: ил.: 266 рис. – Библиогр.: с. 277-355 (1574 назв.).
23. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений: Учеб. пособие / А.В. Василиев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г.Федулина. – Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2007. – 105 с.
24. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений: Учебн. пособие. – Москва: Высш. школа, 1984. – 336 с.
25. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие. Москва: Высш. Школа, 1971. – 264 с.
26. Колебательная спектроскопия: Современные воззрения. Тенденции развития / Х. Хэллэм, Дж. Тернер, И. Битта и др. // Под ред. А. Барнса, У. Орвилл – Томаса / Пер. с англ. М.Р. Алиева, А.В. Боброва, Я.М. Кимельфельда; под. ред. В.Т. Алексаняна. – Москва: Мир, 1981. – 480 с.: ил. – Библиогр.: после гл. (907 назв.). – Предмет. указ.: с. 470-474. – Формул. указ.: с. 475.
27. Крешков А.П. Основы аналитической химии, том 3, Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – Москва: Химия, 1970. – 472 с.
28. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. Ю.А. Пентина. – Москва: ИЛ, 1961.
29. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – Бібліогр.: с. 836 (17 назв). – Абетковий показчик: с. 837-863. – ISBN 966-7022-19-6.
30. Литвин Б.Л. Фізичні методи дослідження будови органічних речовин: методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, 2009. – 134 с. – ISBN 966-641-118-7.
31. Литвин Б.Л., Романюк А.Л. Фізичні методи дослідження органічних речовин: Методичний посібник. – Івано-Франківськ: Прикарп. національний ун-т ім. В.Стефаника, 2003. – 118 с. – Бібліогр.: с. 114-115 (19 назв) – ISBN 966-640-116-9.
32. Максютин Н.П., Каган Ф.Е., Митченко Ф.А. и др. Методы идентификации лекарственных препаратов. – Москва: Химия, 1985. – 353 с.
33. Мала гірнича енциклопедія. – В 3-х том / За ред. В.С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – ISBN 966-7804-14-3.
34. Маянц Л.С., Алербух Б.С. Теория и расчет интенсивностей в колебательных спектрах молекул. – Москва: Наука, 1971.
35. Мельниченко О.М. Вивчення електронних та коливальних спектрів поглинання металохелатних комплексів / О.М. Мельниченко, В.Г. Герасименко, В.С. Бітюцький, Н.В. Соболева // Аграрні вісті, 2008. – № 2-3. – с. 34-37.
36. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – Москва: Мир, 1965. – 580 с. – Библиогр.: с. 215-218 (55 назв).
37. Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1966.
38. Накамото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений: Монография / Пер. с англ. Христенко Л.В. / Под ред. Ю.А. Пентина. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
39. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии: Учебник. – Москва: Мир; АСТ, 2003. – 684 с.: ил. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – Предмет.указ.: с. 662-673. – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»); ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
40. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии: Учебном пособии. – Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.: ил. – (Методы в химии, теоретические основы важнейших спектроскопических методов исследования молекул: ИК, УФ, КР, ЯМР, ЭПР, ФЭС и др.).
41. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. – Москва: Мир, 2006.
42. Семенович Г.Н., Храмова Т.С. ИК и ЯМР-спектроскопия полимеров. Справочник по физической химии полимеров. – Киев, 1985. – Т. 3. – 119 с.
43. Прикладная инфракрасная спектроскопия / Под ред. Д. Кендалла. – Москва: Мир, 1970.

44. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф, Ф. Диксон и др. – Москва: Мир, 1973.
45. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, Н.А. Донской. – Москва: Мир, 1977. – 580 с.
46. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
47. Соболев В.А., Тертых В.А. // Ж. Практ. Спектры. – Т.10. – 1969. – с. 928.
48. Тарутин Л.И., Позднякова Р.Ф. Спектральный анализ полимеров. Ленинград, 1986.
49. Чумаевский Н.А. Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB групп / Монография. – Москва: Наука, 1971. – 242 с. Библиогр. (88 назв).
50. Физико-химические методы анализа / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий, О.П. Рябушко. – Москва: Высш. школа, 1968. – 336 с.
51. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды: Монография. – Москва: Наука, 1973. – 208 с.
52. <http://uk.wikipedia.org>.

Цьомко Марія Іванівна – магістрант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мазепа Іван Віцентосич – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії та біотехнології.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко

Теплофізичні властивості металів та сплавів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів

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

За літературними даними вивчено, проаналізовано методами кореляційної та регресійної аналізу та обґрунтовані залежності коефіцієнта теплоємності від температури, порядкового номера та радіусу атома металів. Показано, що з підвищенням температури для більшості металів та сплавів коефіцієнт теплоємності зростає. Встановлено, що між коефіцієнтом теплоємності і радіусом атомів металів існує нелінійний зв'язок, а між коефіцієнтом теплоємності та порядковим номером металів у Періодичній системі першків існує статистично надійний лінійний зв'язок.

Ключові слова: метали, сплави, коефіцієнт теплоємності, теплофізичні властивості, радіус атома металів, порядковий номер, кореляційна аналіза, регресійна аналіза.

L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko

Thermophysical Properties of Metals and Alloys: 3. Coefficient of Thermal Capacity Dependence from Temperature and Radius of Atoms

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

The dependence of coefficient of thermal capacity from temperature, serial number and radius of atom of metals has been analyzed and proved by correlation and regression analysis. It is shown that with increasing temperature for most metals and alloys thermal capacity increases. Established that growth between coefficient of thermal capacity and the radius of metal atoms no linear connection between a metals of periodic elements at temperatures 100, 200, 273, 298 and 700 K is close linear relationship.

Key words: metals, alloys, coefficient of thermal capacity, thermophysical properties, radius of metals atom, serial number, correlation analysis, regression analysis.

Стаття постуила до редакції 19.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Відомо [1-28], що коефіцієнт теплоємності (c_p) за сталого тиску $p = \text{const}$ або питомого об'єму $v = \text{const}$ залежить від температури (T), але відсутні: ретельна аналіза цієї залежності для металів та сплавів, не приведені апроксимаційні функції, що описують ці залежності та не виявлені кореляційний зв'язок між коефіцієнтом

теплоємності та температурою, порядковим номером і радіусом атома першків Періодичної таблиці.

Метою роботи є дослідження залежності коефіцієнта теплоємності від температури, радіусу та порядкового номера атомів металів Періодичної системи першків і сплавів та пошуку кореляційних зв'язків і апроксимаційних математичних моделей між цими характеристиками.

I. Теоретична частина

1.1. Для аналізу використані табличні дані [1]. Кореляційні та регресійні аналізи виконані за [29-31]. Вибірковий коефіцієнт кореляції зв'язку (r_p) між y та x обчислювали за формулою [29, 30]. Висували нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції

$$H_0: \rho = 0 \quad \left. \begin{array}{l} \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (1)$$

та альтернативну гіпотезу

$$H_1: \rho \neq 0 \quad \left. \begin{array}{l} \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \right\} \quad (2)$$

де вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p) був статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції (ρ):

$$r_p \rightarrow \rho.$$

Перевірку H_0 здійснювали для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ та ступенем вільностей f :

1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{кр}$. [31]:

$$r_{кр} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}, \quad (3)$$

вибраного з табл. 11 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$, порівнюючи її з $|r_p|$, де $t_T \{ q = 1 - \alpha/2; f = N - 2 \}$. У табл. 11 [31] приведені нижні межі довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції. У разі виконання нерівності:

$$|r_p| < r_{кр}, \quad (4)$$

то нульову гіпотезу H_0 приймали, що свідчить про відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|} > 1 \quad (5)$$

та ступенем залишків статистичної лінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}} \leq 1. \quad (6)$$

У разі виконання нерівності:

$$|r_p| \geq r_{кр}, \quad (7)$$

нульову гіпотезу H_0 відкидали, приймаючи альтернативну гіпотезу H_1 , що свідчить про наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем нелінійності:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр}} \geq 1 \quad (8)$$

та ступенем залишків нелінійності зв'язку у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(r) = \frac{r_{кр}}{|r_p|} < 1. \quad (9)$$

2. За критерієм Стьюдента t_T , розраховуючи статистику [30]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{N - 2} \quad (10)$$

та порівнюючи цю статистику за абсолютною величиною $|t_p|$ з теоретичним значенням критерія Стьюдента t_T , вибраного з табл. 5 [31] для $q = 1 - \alpha/2$ та $f = N - 2$. У разі виконання нерівності:

$$|t_p| < t_T, \quad (11)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (12)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (13)$$

У разі виконання нерівності:

$$|t_p| \geq t_T, \quad (14)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (15)$$

та ступенем залишків нелінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (16)$$

3. За перетворенням Фішера [30]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + r_p}{1 - r_p}, \quad (17)$$

порівнюючи розраховану статистику за абсолютною величиною $|z_p|$ з добутком ($z_T \cdot \sigma_z$), де z_T – квантиль нормованого нормального розподілу, вибраного з табл. 1 [30] для $q = 1 - \alpha/2$; σ_z – розрахункове середнє квадратичне відхилення випадкової величини z , яка підпорядкована нормальному закону розподілу, за формулою [30]:

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{n - 3}}. \quad (18)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| < (z_T \cdot \sigma_z), \quad (19)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x , зі ступенем нелінійності:

$$\xi_1(\hat{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_z)}{|z_p|} > 1 \quad (20)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_2(\hat{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_z)} \leq 1. \quad (21)$$

У разі виконання нерівності:

$$|z_p| \geq (z_T \cdot \sigma_z), \quad (22)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність статистичного надійного лінійного зв'язку між y та x зі ступенем лінійності:

$$\xi_2(\hat{z}) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_z)} \geq 1 \quad (23)$$

та ступенем залишкової нелінійності у стохастичному зв'язку між y та x :

$$\xi_1(\hat{z}) = \frac{(z_T \cdot \sigma_z)}{|z_p|} < 1. \quad (24)$$

II. Результати та обговорення

2.1. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за низьких температур ($T \leq 200$ К).

1. На рис. 1 приведено лінійну (крива 1) та квадратичну (крива 1') залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металу IA групи Періодичної системи первнів літію від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1, коефіцієнт теплоємності літію інтенсивно зростає від $c_p = 0,082$ до $c_p = 0,501$ кДж/кг·К із збільшенням температури від ~ 0 К до 80 К. Подальше зростання температури від $T = 80$ К до $T = 200$ К приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності літію від $c_p = 0,501$ до $c_p = 0,615$ кДж/кг·К.

2. На рис. 2 приведено лінійні залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) міді, срібла та золота від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 2, для золота (крива 3) спостерігається зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 6 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,123$ кДж/кг·К, для срібла (крива 2) більш значне зростання від $c_p = 7,2 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,225$ кДж/кг·К, для міді (99,99%) (крива 1) c_p різко зростає від $14 \cdot 10^{-6}$ до $0,356$ кДж/кг·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T = 200$ К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

3. На рис. 3 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) магнію (99,9%) та

берилію (99,5%) від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 3, коефіцієнт теплоємності магнію різко зростає від $c_p = 5,5 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,932$ кДж/кг·К із збільшенням температури від 1 К до 200 К, у той час як коефіцієнт теплоємності берилію незначно зростає від $c_p = 6 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,123$ кДж/кг·К із збільшенням температури від 1 К до $T = 100$ К. Залежності коефіцієнта теплоємності магнію та берилію від температури описуються як поліномом першого (криві 1, 2) так і другого (криві 1', 2') порядків.

4. На рис. 4 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) цинку та кадмію від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 4, коефіцієнт теплоємності цинку (крива 1) інтенсивніше зростає від $c_p = 1,1 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,367$ кДж/кг·К, ніж коефіцієнт теплоємності кадмію (крива 2), що змінюється від $c_p = 0,8 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,222$ кДж/кг·К, із збільшенням температури від ~ 0 К до температури $T = 200$ К. Залежності коефіцієнта теплоємності цинку та кадмію від температури описуються поліномом другого порядку.

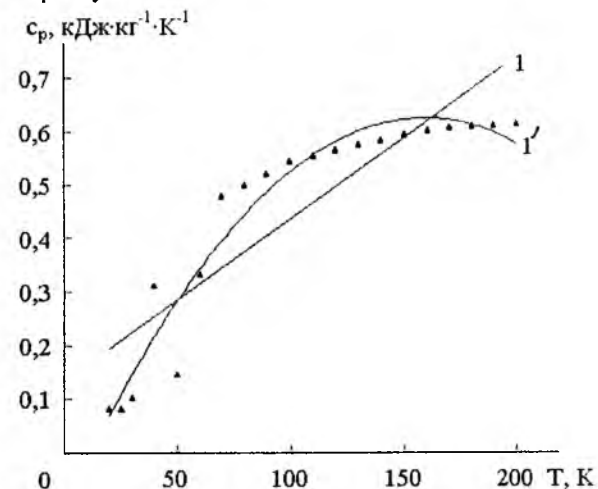


Рис. 1. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності літію ($Z = 3$): 1 – лінійна залежність; 1' – квадратична залежність.

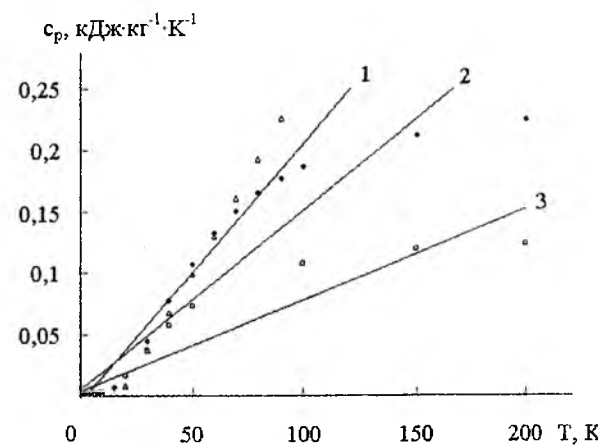


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – міді ($Z = 29$); 2 – срібла ($Z = 47$); 3 – золота ($Z = 79$).

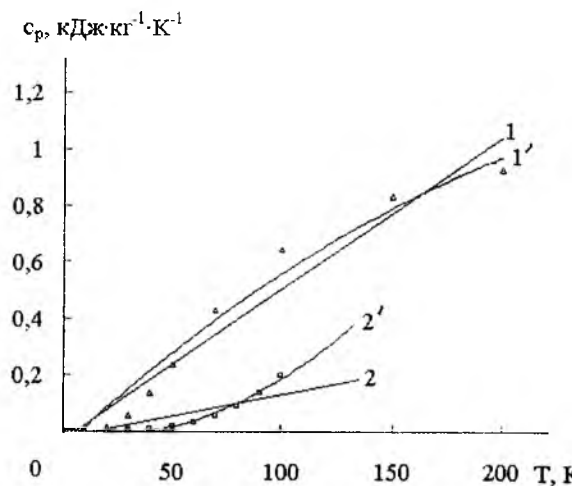


Рис. 3. Лінійна (1, 2) та квадратична (1', 2') залежності коефіцієнта теплоємності від температури: 1, 1' – магнію 99,9% ($Z = 12$); 2, 2' – берилію 99,5% ($Z = 4$).

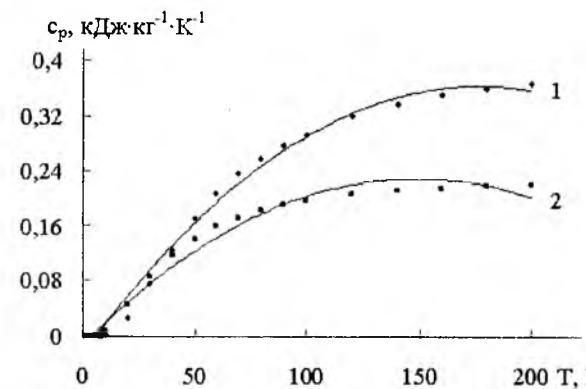


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – цинку ($Z = 30$); 2 – кадмію ($Z = 48$).

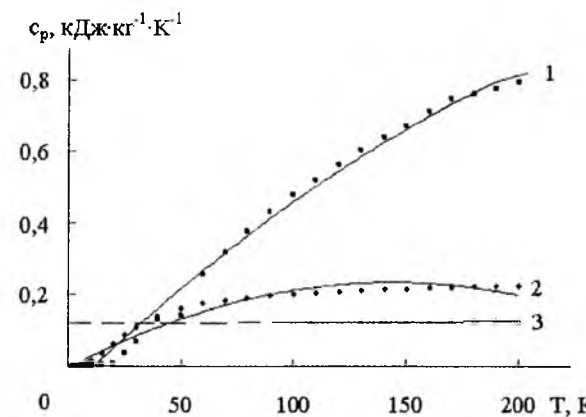


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – алюмінію 99,99% ($Z = 13$); 2 – індію ($Z = 49$); 3 – талію ($Z = 81$).

5. На рис. 5 приведено квадратичну (криві 1, 2) та лінійну (крива 3) залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів головної підгрупи III групи Періодичної системи первнів – алюмінію, індію і талію – від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 5, для алюмінію 99,99% (крива 1) спостерігається різке

зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 1,1 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,797$ кДж/кг·К при зростанні температури від 2 К до 200 К. Для індію (крива 2) підвищення температури від 1 К до 200 К приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 2,9 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,225$ кДж/кг·К. Для талію (крива 3) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,124 до 0,127 кДж/кг·К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

6. На рис. 6 приведено лінійну (крива 1) та квадратичну (крива 1') залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) скандію від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 6, зі збільшенням температури від 0 до 200 К коефіцієнт теплоємності скандію інтенсивно зростає від $c_p = 2,67 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,52$ кДж/кг·К.

7. На рис. 7 приведено залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи IV групи Періодичної системи первнів – титану, цирконію, гафнію – від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 7, для титану технічного та титану 99,9% коефіцієнт теплоємності із зміною температури змінюється по-різному: для титану технічного (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,543 до 0,553 кДж/кг·К, тоді як для титану 99,9% спостерігається різке зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 3,17 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,465$ кДж/кг·К при підвищенні температури від 4 К до 200 К. Для цирконію та гафнію (рис. 7, крива 3 та 4 відповідно) спостерігається значно менше зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 0,012$ до $c_p = 0,267$ кДж/кг·К (для цирконію) та від $c_p = 0,0008$ до $c_p = 0,14$ кДж/кг·К (для гафнію) із збільшенням температури від ~ 0 К до ~ 200 К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

8. На рис. 8 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) олова та свинцю від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 8, коефіцієнт теплоємності олова (крива 1) інтенсивніше зростає від $c_p = 1,7 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,214$ кДж/кг·К, ніж коефіцієнт теплоємності свинцю (крива 2), що змінюється від $c_p = 2,6 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,125$ кДж/кг·К, із збільшенням температури від ~ 0 К до температури $T = 200$ К. Залежності коефіцієнта теплоємності олова та свинцю від температури описуються поліномом другого порядку.

9. На рис. 9 приведено лінійну (крива 1) та квадратичну (крива 2, 3) залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів – ванадію, ніобію, танталу – від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 9, коефіцієнт теплоємності ванадію (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не

змінюється від 0,48 до 0,499 кДж/кг·К. Для ніобію і танталу (рис. 9, крива 2 та 3 відповідно) спостерігається значно більше зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 9 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,254$ кДж/кг·К (для ніобію) та від $c_p = 3,2 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,134$ кДж/кг·К (для танталу) із збільшенням температури від ~ 0 К до ~ 200 К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

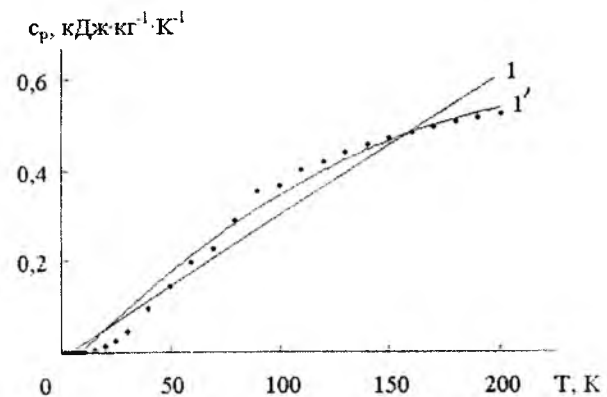


Рис. 6. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності скандію (Z=21): 1 – лінійна залежність; 1' – квадратична залежність.

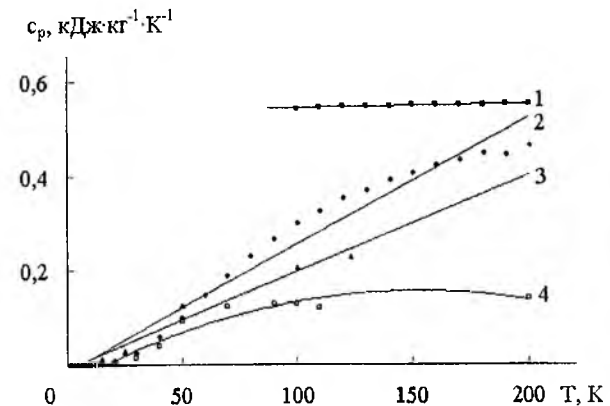


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – титану технічного; 2 – титану 99,90% (Z=22); 3 – цирконію (Z=40); 4 – гафнію (Z=72).

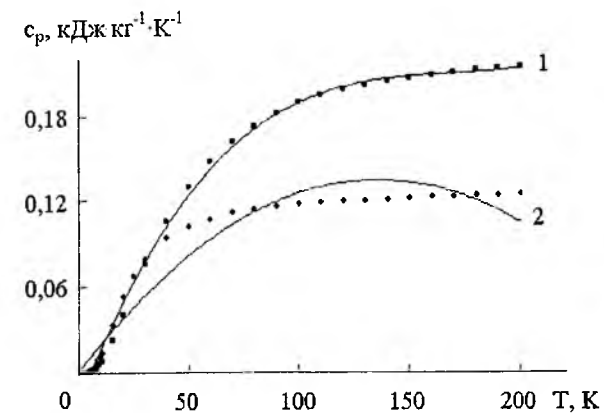


Рис. 8. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – олова (Z=50); 2 – свинцю (Z=82).

10. На рис. 10 приведено лінійні залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К. Як видно з рис. 10, для вольфраму (крива 3) спостерігається зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 7,4 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,125$ кДж/кг·К, для молібдену (крива 2) більш значне зростання від $c_p = 2,29 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,222$ кДж/кг·К, для хрому (крива 1) c_p різко зростає від $2,85 \cdot 10^{-5}$ до $0,385$ кДж/кг·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T = 200$ К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

11. На рис. 11 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) α - та γ -заліза від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К. Як видно з рис. 11, коефіцієнт теплоємності γ -заліза (крива 2) інтенсивніше зростає від $c_p = 0$ до $c_p = 0,452$ кДж/кг·К, ніж коефіцієнт теплоємності α -заліза (крива 1), що змінюється від $c_p = 0$ до $c_p = 0,384$ кДж/кг·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T = 200$ К. Залежності коефіцієнта теплоємності α - та γ -заліза від температури описуються поліномом першого порядку.

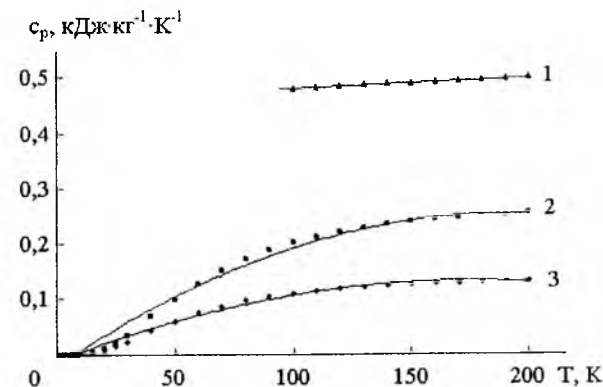


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – ванадію (Z=23); 2 – ніобію (Z=41); 3 – танталу (Z=73).

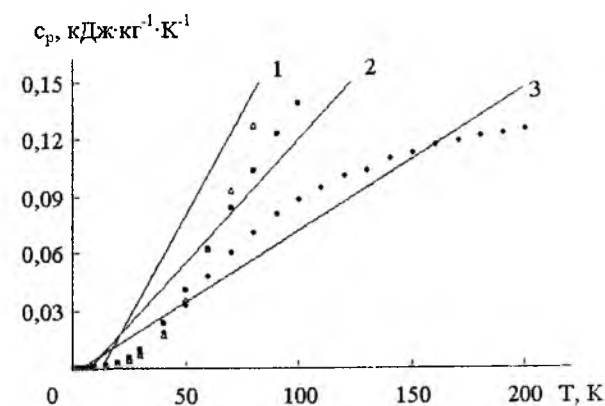


Рис. 10. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – хрому (Z=24); 2 – молібдену (Z=42); 3 – вольфраму (Z=74).

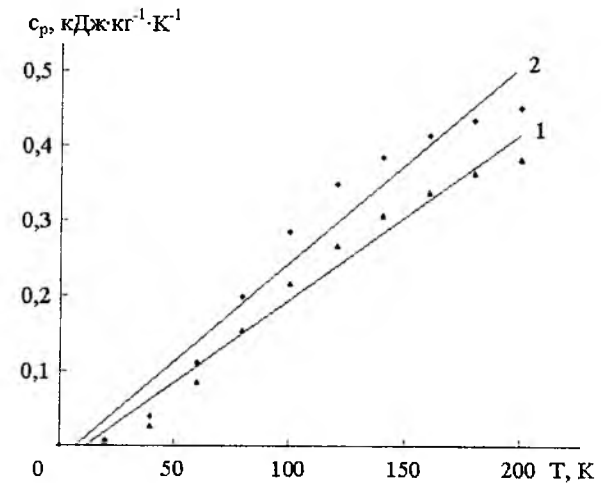


Рис. 11. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – α -заліза; 2 – γ -заліза.

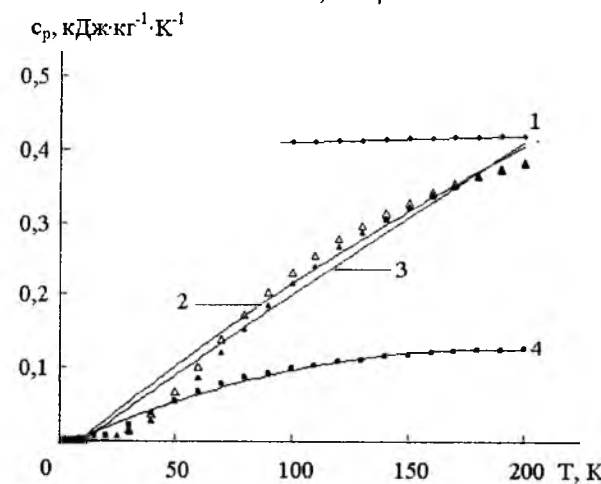


Рис. 12. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – кобальту (Z=27); 2 – ніколу (Z=28); 3 – заліза (Z=26); 4 – платини (Z=78).

12. На рис. 12 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) кобальту, ніколу, заліза та платини від температури (T) в інтервалі температур 0–200 К. Як видно з рис. 12, коефіцієнт теплоємності кобальту (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,41 до 0,42 кДж/кг·К. Для ніколу та заліза (рис. 12, крива 2 та 3 відповідно) спостерігається різке зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 12 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,383$ кДж/кг·К (для ніколу) та від $c_p = 9 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,384$ кДж/кг·К (для заліза) із збільшенням температури від ~ 0 К до 200 К. Коефіцієнт теплоємності платини (крива 4) незначно зростає від $c_p = 3,5 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,127$ кДж/кг·К із збільшенням температури від ~ 0 К до 200 К. Залежність коефіцієнта теплоємності кобальту від температури описується поліномом першого (крива 1), а залежності коефіцієнта теплоємності заліза, ніколу та платини (криві 2, 3 і 4) від температури – поліномом другого порядку.

2.2. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за високих температур у межах від 200 до 2860 К.

За даними [1] побудовано температурні залежності металів відносно c_p за високих температур ($T \geq 200$ К).

1. На рис. 13. приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) лужних металів Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 13, із збільшенням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 400$ К коефіцієнт теплоємності всіх лужних металів незначно зростає: літійу (крива 1) від $c_p = 0,615$ до $c_p = 0,643$ кДж/кг·К, натрію (крива 2) від $c_p = 1,18$ до $c_p = 1,358$ кДж/кг·К, калію (крива 3) $c_p = 0,49$ до $c_p = 0,846$ Вт/м·К, і не залежить від порядкового номеру (Z) первня.

2. На рис. 14 приведено залежність теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 14, коефіцієнт теплоємності металів: міді (крива 1), срібла (крива 2), золота (крива 3) зі збільшенням температури від $T = 200$ до $T = 1200$ К лінійно зростає від $c_p = 0,356$ до $c_p = 0,502$ кДж/кг·К (для міді), від $c_p = 0,225$ до $c_p = 0,267$ кДж/кг·К (для срібла) та від $c_p = 0,123$ до $c_p = 0,142$ Вт/м·К (для золота) і залежить від порядкового номеру первня відповідного металу.

3. На рис. 15. приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів II групи Періодичної системи первнів: берилію 99,90%, магнію 99,97%, кальцію, стронцію та барію від температури (T). Як видно з рис. 15, зі збільшенням температури від $T = 200$ до $T \approx 1200$ К коефіцієнт теплоємності берилію (крива 1) різко зростає від $c_p = 1,70$ до $c_p = 3,28$ кДж/кг·К, а коефіцієнт теплоємності решти металів (криві 2-5) незначно зростає від $c_p = 0,932$ до $c_p = 1,30$ кДж/кг·К (для магнію), від $c_p = 0,613$ до $c_p = 0,991$ кДж/кг·К (для кальцію), від $c_p = 0,268$ до $c_p = 0,448$ кДж/кг·К (для стронцію), від $c_p = 0,192$ до $c_p = 0,329$ кДж/кг·К (для барію), а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня відповідного металу зменшується.

4. На рис. 16. приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи II групи Періодичної системи первнів – цинку та кадмію – від температури (T). Як видно з рис. 16, зі зростанням температури від $T = 200$ до $T = 473$ К коефіцієнт теплоємності лінійно зростає від $c_p = 0,367$ до $c_p = 0,390$ кДж/кг·К (для цинку) та від $c_p = 0,222$ до $c_p = 0,247$ кДж/кг·К (для кадмію), а зі збільшенням порядкового номеру відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

5. На рис. 17 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів IIIA групи Періодичної системи первнів: алюмінію, галію, індію, талію – від температури (T). Як видно з рис. 17, з підвищенням температури від $T = 200$ до 500 К для алюмінію і талію (криві 1, 4 відповідно) та від $T = 200$ до $T = 300$ К для галію та індію (криві 2, 3 відповідно) спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплоємності: від $c_p = 0,797$ до $c_p =$

0,992 кДж/кг·К (для алюмінію), від $c_p = 0,330$ до $c_p = 0,346$ кДж/кг·К (для галію), від $c_p = 0,225$ до $c_p = 0,233$ кДж/кг·К (для індію) та від $c_p = 0,127$ до $c_p = 0,142$ кДж/кг·К (для талію). Зі збільшенням порядкового номеру відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

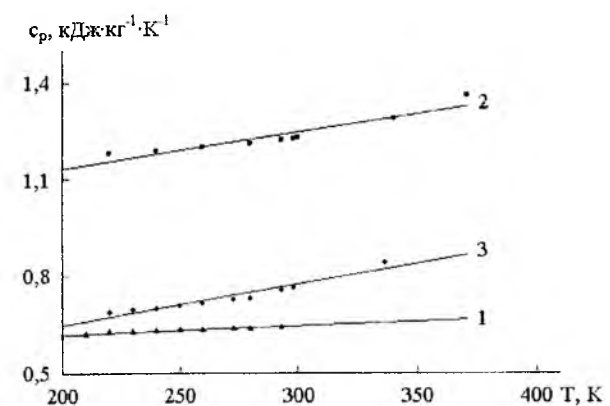


Рис. 13. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – літій ($Z=3$); 2 – натрій ($Z=11$); 3 – калій ($Z=19$).

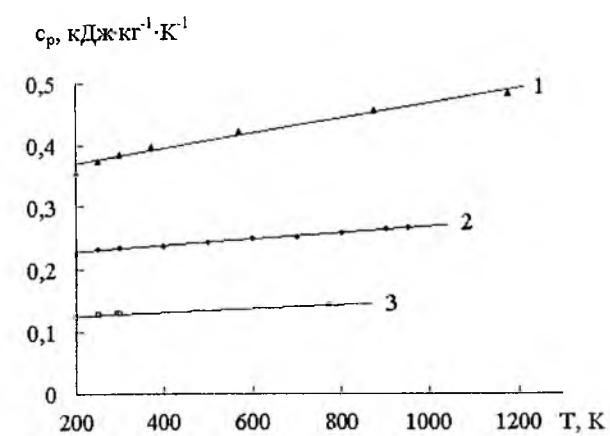


Рис. 14. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – міді 99,99% ($Z=29$); 2 – срібла ($Z=47$); 3 – золота ($Z=79$).

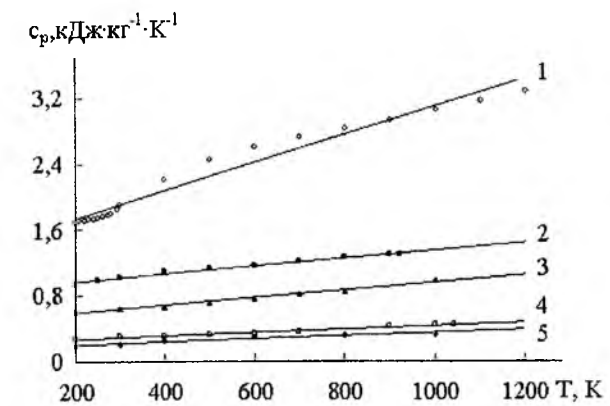


Рис. 15. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – берилію 99,90% ($Z=4$); 2 – магнію 99,97% ($Z=12$); 3 – кальцію ($Z=20$), 4 – стронцію ($Z=38$), 5 – барію ($Z=56$).

6. На рис. 18 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) титану 99,85%, титану 99,90% та технічного титану від температури (T) в інтервалі температур 200–300 К (рис. 18 а) та залежність коефіцієнта теплоємності технічного титану від температури (T) в інтервалі температур 200–1900 К (рис. 18 б). Аналіз рис. 18 а показала, що зі зростанням температури від $T = 200$ К до $T = 300$ К коефіцієнт теплоємності титану 99,85% (крива 1), титану 99,90% (крива 2) та технічного титану (крива 3) лінійно зростає. Найвищі його значення спостерігаються для технічного титану. Як видно з рис. 18 б, коефіцієнт теплоємності технічного титану незначно зростає від $c_p = 0,553$ до $c_p = 0,636$ кДж/кг·К з підвищенням температури від $T = 200$ до $T = 1473$ К. Подальше зростання температури від $T = 1473$ до $T = 1900$ К приводить до більш значного зростання від $c_p = 0,636$ до $c_p = 0,912$ кДж/кг·К. Залежність $c_p \sim f(T)$ описується рівнянням другого порядку.

7. На рис. 19 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи IV групи Періодичної системи первнів – олова та свинцю – від температури (T). Як видно з рис. 19, зі зростанням температури від $T = 200$ до $T \approx 400$ К для олова (крива 1) та від $T = 200$ до $T \approx 600$ К для свинцю (крива 2) коефіцієнт теплоємності лінійно зростає від $c_p = 0,214$ до $c_p = 0,243$ кДж/кг·К (для олова) та від $c_p = 0,125$ до $c_p = 0,142$ кДж/кг·К (для свинцю), а зі збільшенням порядкового номеру відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

8. На рис. 20 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів від температури (T). З рис. 20 видно, що з підвищенням температури від $T=200$ до $T=1773$ К (для ванадію) та від $T = 200$ до $T \sim 3000$ К (для ніобію та танталу) коефіцієнт теплоємності V (крива 1), Nb (крива 2), Ta (крива 3) незначно зростає від $c_p = 0,499$ до $c_p = 0,816$ кДж/кг·К (для ванадію), від $c_p = 0,254$ до $c_p = 0,425$ кДж/кг·К (для ніобію) та від $c_p = 0,134$ до

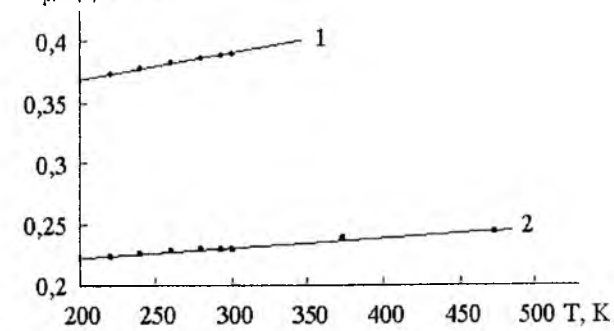


Рис. 16. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – цинку ($Z = 30$); 2 – кадмію ($Z = 48$).

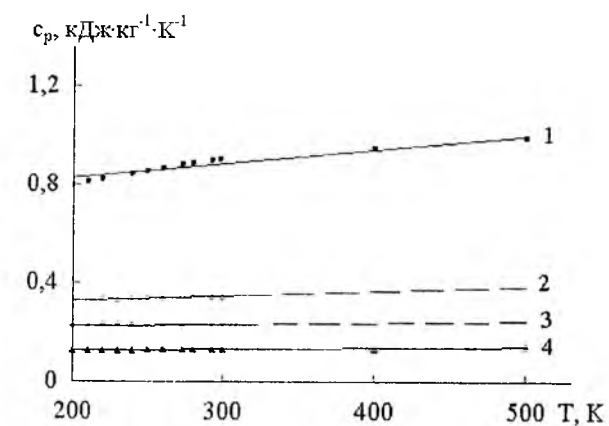


Рис. 17. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – алюмінію ($Z = 13$); 2 – галію ($Z = 31$); 3 – індію ($Z = 49$); 4 – талію ($Z = 81$).

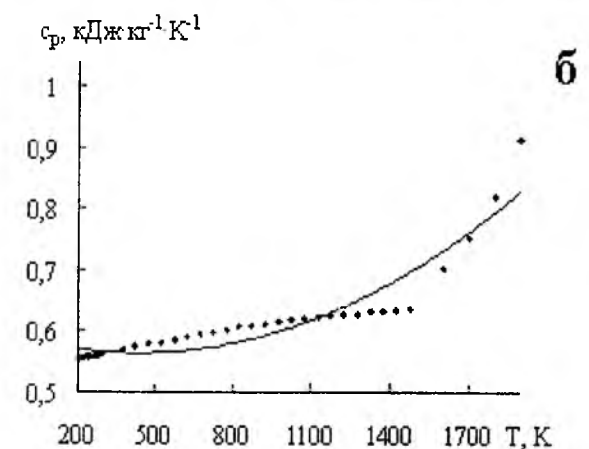
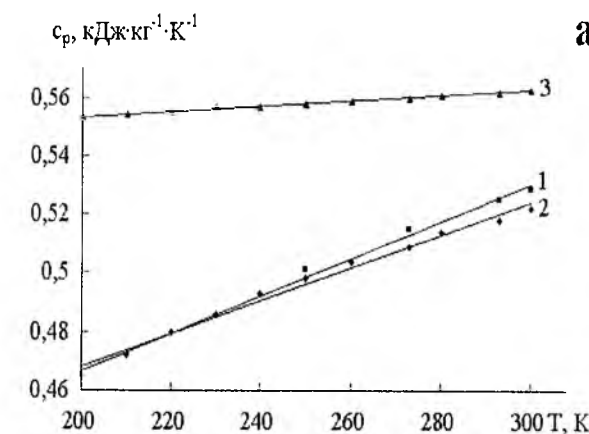


Рис. 18. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: а) титану 99,85% (крива 1); титану 99,90% (крива 2); технічного титану ($Z=22$) в інтервалі температур 200–300 К; б) технічного титану ($Z=22$) в інтервалі температур 200–1900 К.

$c_p = 0,217$ кДж/кг·К (для танталу), при цьому із зростанням порядкового номеру первня коефіцієнт теплоємності зменшується.

9. На рис. 21 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 21, з підвищенням

температури від $T = 200$ до $T = 2860$ К спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплоємності металів Mo (крива 2) від $c_p = 0,217$ до $c_p = 0,523$ кДж/кг·К та W 99,92% (крива 3) від $c_p = 0,132$ до $c_p = 0,186$ кДж/кг·К, а також інтенсивне зростання коефіцієнта теплоємності Cr (крива 1) від $c_p = 0,385$ до $c_p = 1,121$ кДж/кг·К, при цьому коефіцієнт теплоємності даних металів залежить від їх порядкового номеру в Періодичній системі первнів.

10. На рис. 22 приведено лінійну залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) мангану від температури (T). Як видно з рис. 22, з підвищенням температури від $T = 200$ до $T = 1500$ К спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплоємності Mn від $c_p = 0,444$ до $c_p = 0,862$ кДж/кг·К.

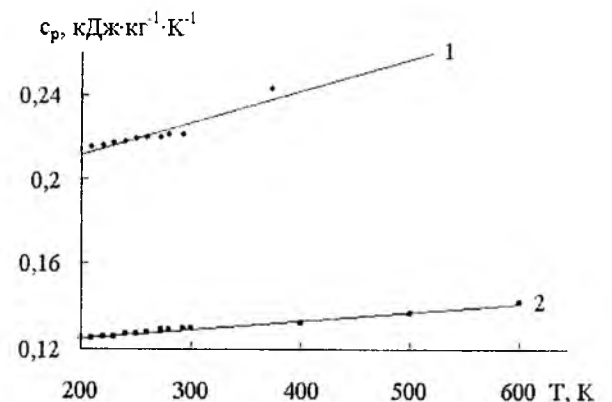


Рис. 19. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – олова ($Z = 50$); 2 – свинцю ($Z = 82$).

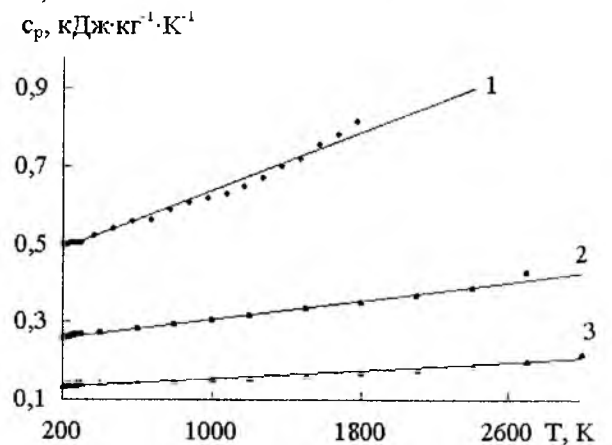


Рис. 20. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – ванадію ($Z=23$); 2 – ніобію ($Z=41$); 3 – танталу ($Z=73$).

11. На рис. 23 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) α -заліза та ніколу 99,97% від температури (T). Як видно з рис. 23, коефіцієнт теплоємності α -заліза (крива 1) інтенсивно зростає від $c_p = 0,384$ до $c_p = 1,611$ кДж/кг·К, у той час як коефіцієнт теплоємності ніколу (крива 2) незначно змінюється від $c_p = 0,501$ до $c_p = 0,668$ кДж/кг·К із збільшенням температури від $T=200$ К (для α -заліза) та від $T=360$ К (для ніколу)

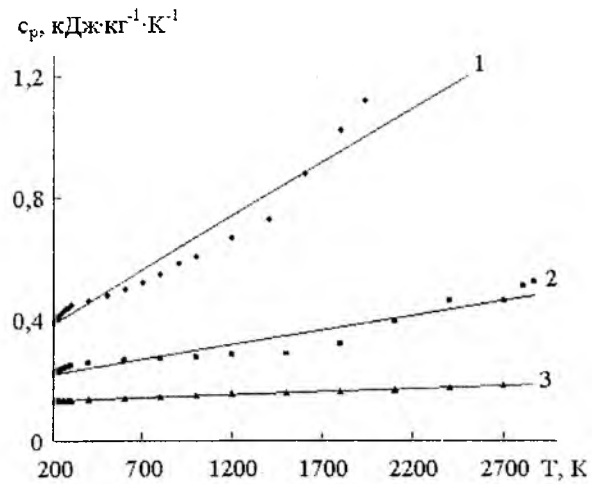


Рис. 21. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – хрому ($Z = 24$); 2 – молібдену ($Z = 42$); 3 – вольфраму 99,92% ($Z = 74$).

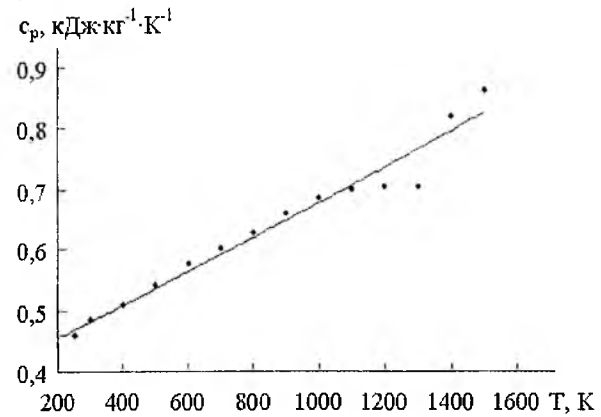


Рис. 22. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності мангану ($Z = 25$).

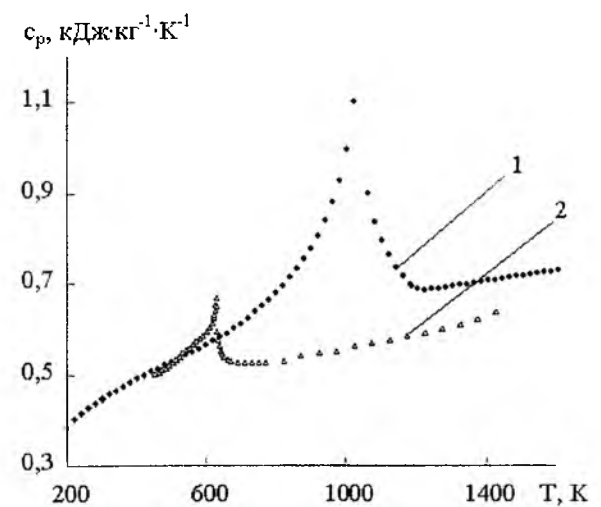


Рис. 23. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – α-заліза; 2 – ніколу 99,97%.

до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 1042,15$ К для α-заліза та $T_{\max} = 630,2$ К для ніколу 99,97%). Після піку максимуму коефіцієнт теплоємності обох металів спадає від $c_p = 1,611$ до $c_p = 0,688$ кДж/кг·К (для α-заліза) та від $c_p = 0,668$ до $c_p = 0,525$ кДж/кг·К (для ніколу 99,97%) під час

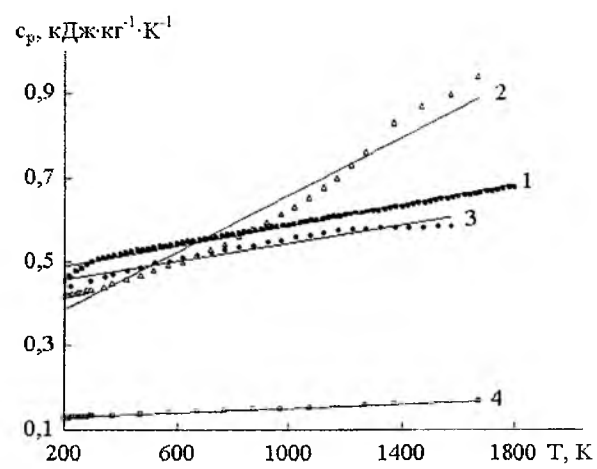


Рис. 24. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – γ-заліза ($Z=26$); 2 – кобальту ($Z=27$); 3 – ніколу 99,99% ($Z=28$) 4 – платини ($Z=78$).

збільшення температури від T_{\max} до 1220 К (для α-заліза) та до 753 К (для ніколу 99,97%). Подальше підвищення температури від $T = 1120$ К до ~ 1800 К (для α-заліза) та від $T = 753$ К до 1423 К (для ніколу 99,97%) приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 0,688$ до $c_p = 0,755$ кДж/кг·К (для α-заліза) та від $c_p = 0,525$ до $c_p = 0,638$ кДж/кг·К (для ніколу 99,97%).

12. На рис. 24 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) γ-заліза, кобальту, ніколу 99,99% та платини від температури (T). Як видно з рис. 24, зі зростанням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 1800$ К коефіцієнт теплоємності γ-заліза (крива 1), ніколу 99,99% (крива 3) та платини (крива 4) незначно зростає від $c_p = 0,452$ до $c_p = 0,680$ кДж/кг·К (для γ-заліза), від $c_p = 0,442$ до $c_p = 0,586$ кДж/кг·К (для ніколу 99,99%) від $c_p = 0,127$ до $c_p = 0,168$ кДж/кг·К (для платини). Коефіцієнт теплоємності кобальту (крива 2) зростає значно інтенсивніше від $c_p = 0,420$ до $c_p = 0,940$ кДж/кг·К під час зростання температури від $T = 200$ до $T = 1670$ К.

2.3. Залежність коефіцієнта теплоємності стопів від температури.

За даними [1] побудовано температурні залежності стопів відносно коефіцієнта теплоємності.

1. На рис. 25 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) мідних стопів різних марок від температури (T). Як видно з рис. 25 а, зі зростанням температури від $T = 300$ до $T = 750$ К коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 1,8\% \text{Be}$ зростає від $c_p = 0,460$ до $c_p = 0,669$ кДж/кг·К, а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. Як видно з рис. 25 б, коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 10\% \text{Zn}$ незначно зростає від $c_p = 0,414$ до $c_p = 0,460$ кДж/кг·К під час збільшення температури від $T = 300$ до $T = 950$ К, а залежність носить квадратичний характер. Аналіз рис. 25 в і г привела до висновку, що зі зростанням температури від ~ 60 до $T = 300$ К коефіцієнт теплоєм-

ности спира зростає інтенсивніше від $c_p = 0,196$ до $c_p = 0,460$ кДж/кг·К (рис. 25 г), ніж коефіцієнт теплоємності мосяжу від $c_p = 0,180$ до $c_p = 0,391$ кДж/кг·К (рис. 25 в). Як видно з рис. 25 д, коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 40\% \text{Zn} + 1,23\% \text{Fe} + 0,76\% \text{Mn}$ зростає від $c_p = 0$ до $c_p = 0,385$ кДж/кг·К під час збільшення температури від $T = 0$ до $T = 300$ К, а залежність $c_p \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

2. На рис. 26 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) стопів титану: технічного титану ВТ 1 (нелегованого), ВТ 6 ($\text{Ti} + 6\% \text{Al} + 4\% \text{V}$), ВТ 14 ($\text{Ti} + 4,5\% \text{Al} + 3\% \text{Mo} + 1\% \text{V}$) від температури (T). Як видно з рис. 26, коефіцієнт

теплоємності усіх стопів титану збільшується зі зростанням температури. В інтервалі температур 0–200 К коефіцієнт теплоємності стопів ВТ 1, ВТ 6 та ВТ 14 однаковий. Залежність описується поліноміальним рівнянням.

3. На рис. 27 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) нержавіючих та жаростійких криць (сталей) марки: 1Х18Н9Т, Х17Н13М2Т, 12Х18Н10Т, 4Х13 від температури (T). З рис. 27 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплоємності цих сталей збільшується, а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. Найвищі його значення спостерігаються у сталі 1Х18Н9Т.

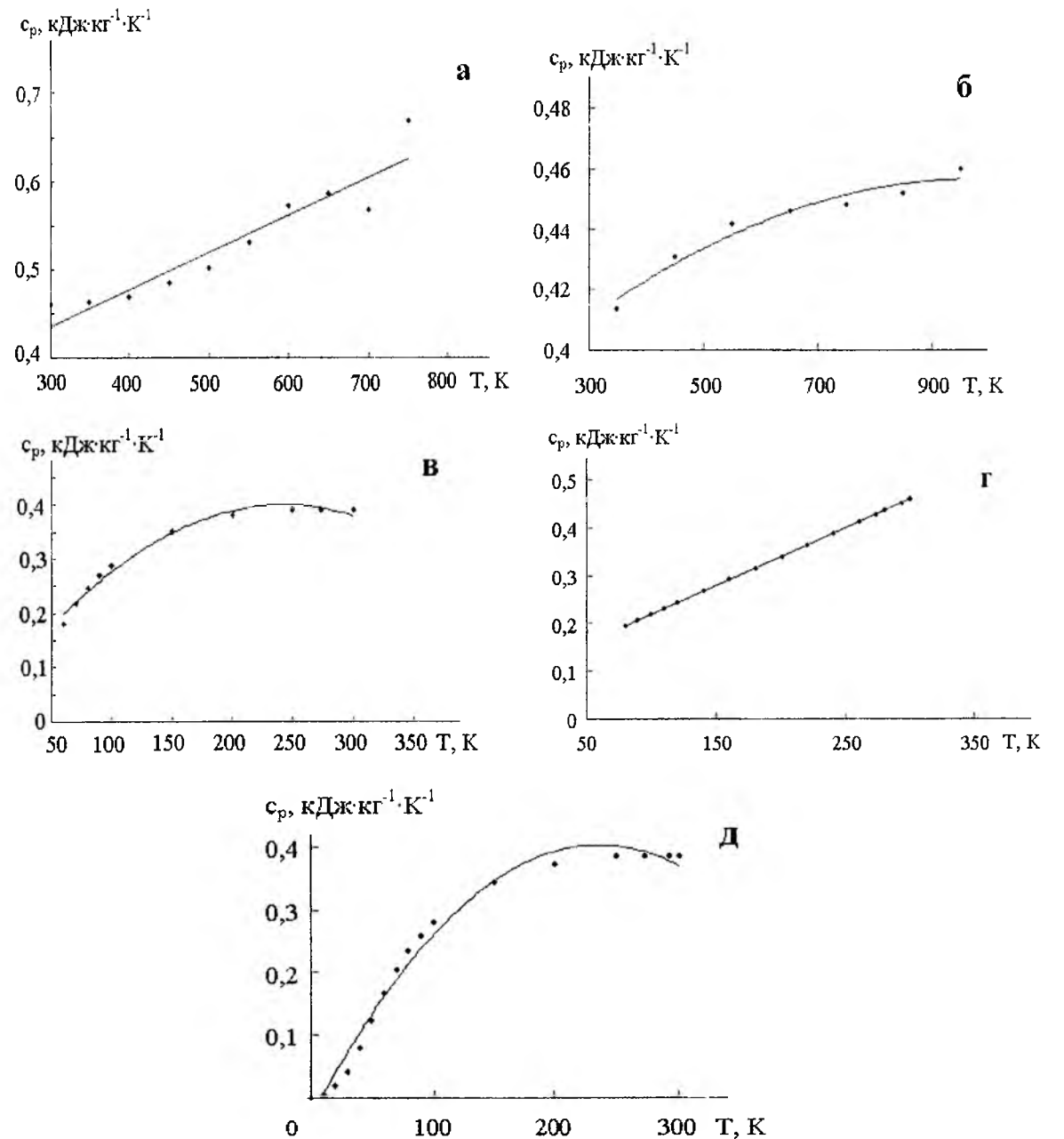


Рис. 25. Температурні залежності коефіцієнта теплоємності мідних стопів: а) $\text{Cu} + 1,8\% \text{Be}$; б) $\text{Cu} + 10\% \text{Zn}$ (латунь); в) мосяжу $\text{Cu} + 40\% \text{Zn} + 0,15\% \text{Fe}$ (латунь Л69); г) спира $\text{Cu} + 0,8\% \text{Cr} + 0,01\% \text{Zn}$ (бронзда БрХ0,8); д) мосяжу $\text{Cu} + 40\% \text{Zn} + 1,23\% \text{Fe} + 0,76\% \text{Mn}$ (латунь ЛЖМц 59-1-1).

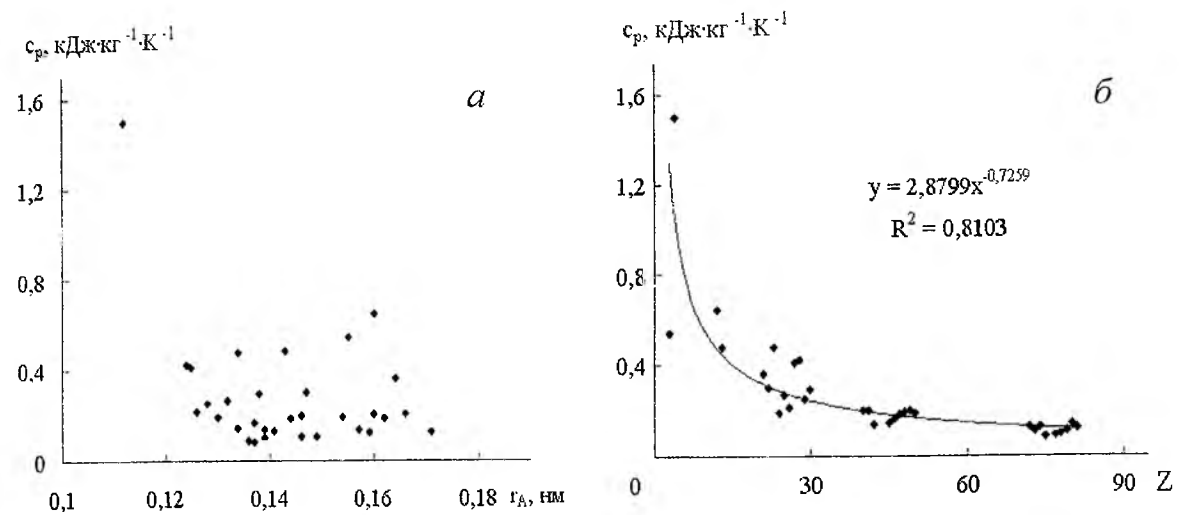


Рис. 29. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

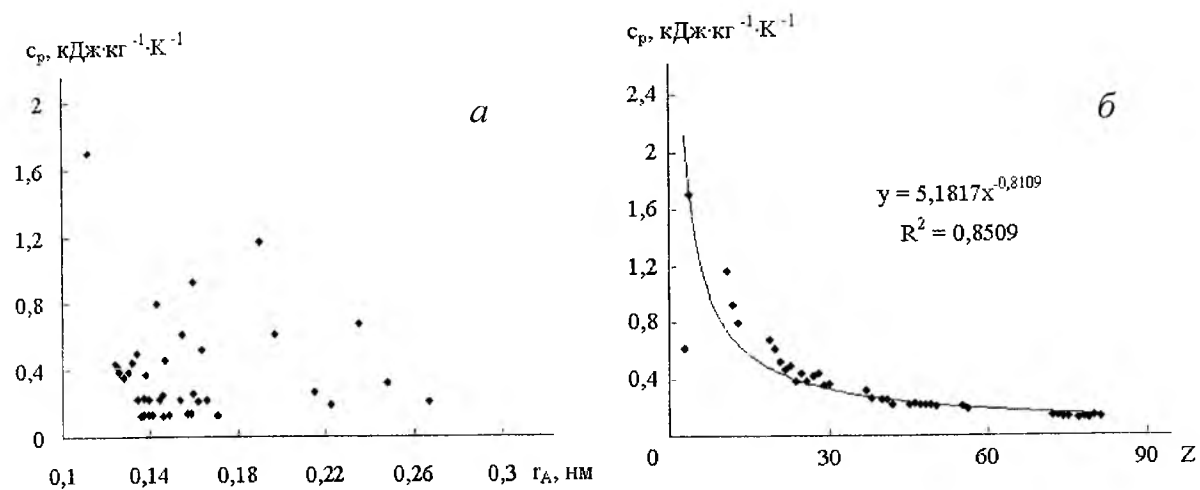


Рис. 30. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

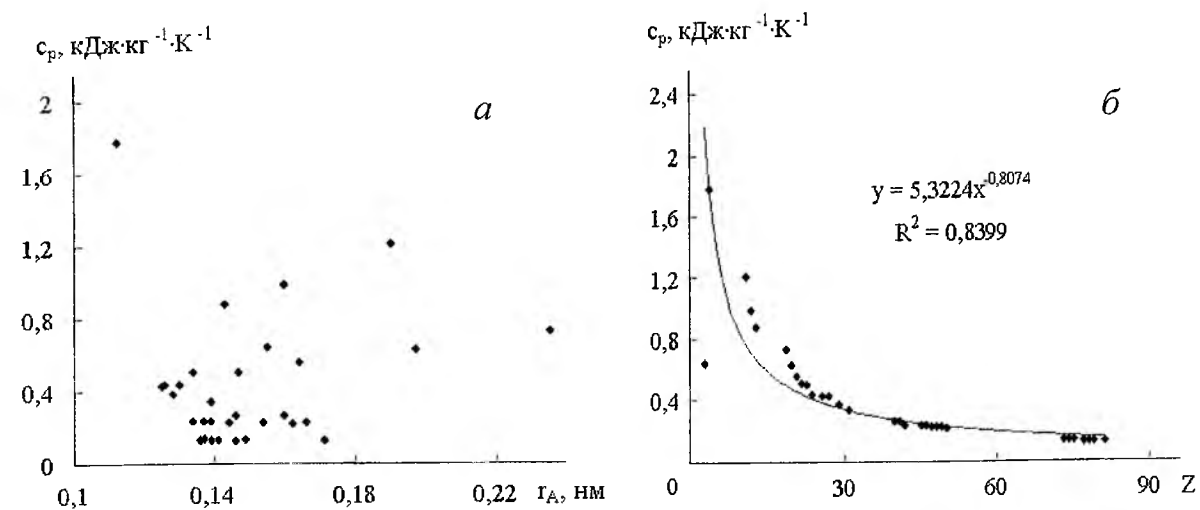


Рис. 31. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 273 К.

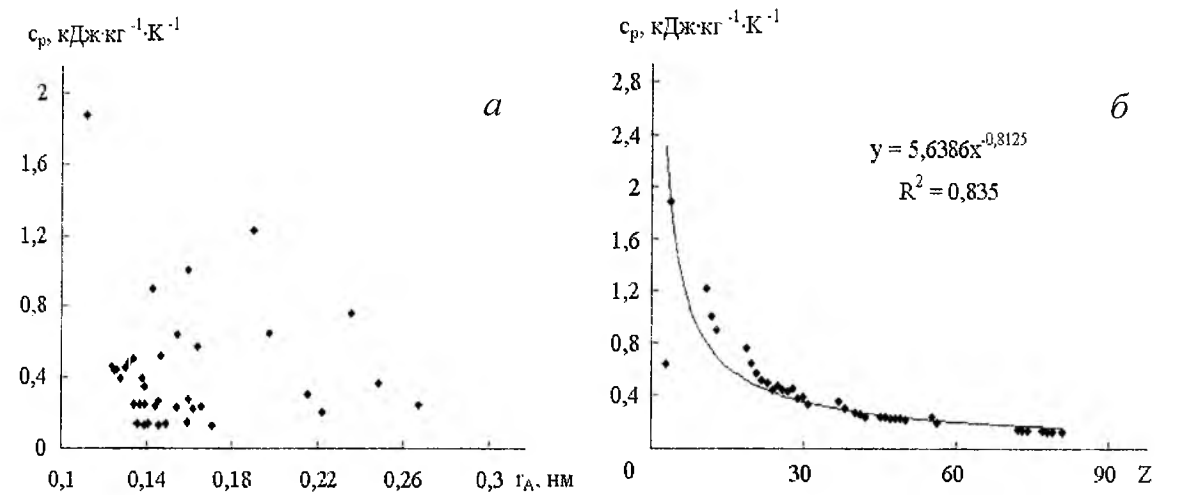


Рис. 32. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 298,15 К.

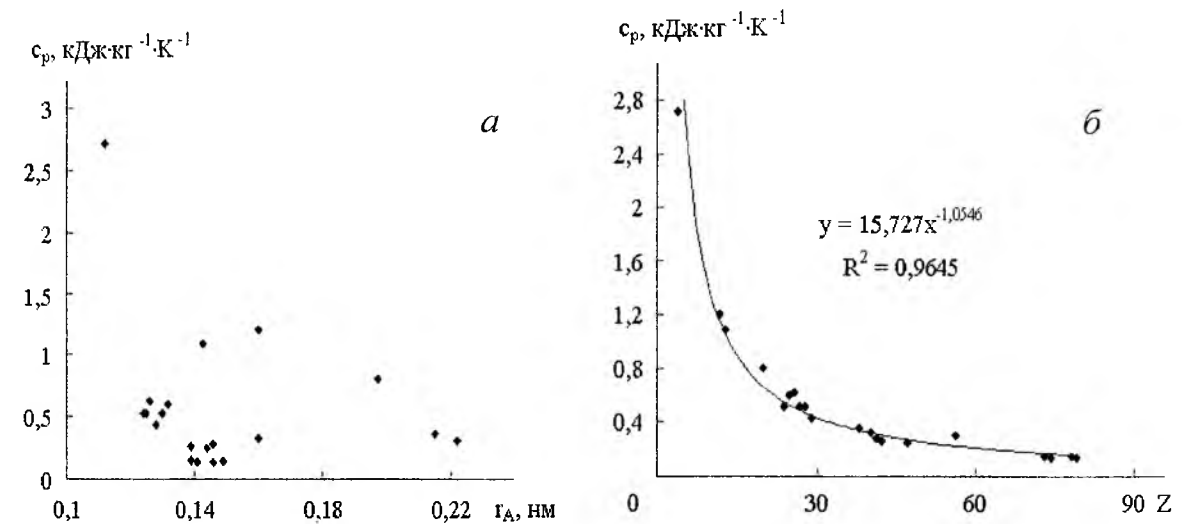


Рис. 33. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 700 К.

У табл. 4 зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $c_p = f(Z)$ та $c_p = f(r_A)$. Як видно з табл. 4, ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплоємності c_p від порядкового номера первня Z у Періодичній системі первнів» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,60 - 2,43$; $\xi_2(t) = 2,04 - 3,59$; $\xi_2(Z) = 1,87 - 3,10$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,27 - 1,88$; $\xi_2(t) = 1,49 - 2,68$; $\xi_2(Z) = 1,42 - 2,35$ (для всіх температур), а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:
- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 0,41 - 0,63$; $\xi_1(t) = 0,28 - 0,49$; $\xi_1(Z) = 0,32 - 0,54$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 0,53 - 0,79$; $\xi_1(t) = 0,37 - 0,67$; $\xi_1(Z) = 0,43 - 0,71$ (для всіх температур).

І, навпаки, для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплоємності c_p від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,18 - 1,01$; $\xi_2(t) = 0,17 - 1,01$; $\xi_2(Z) = 0,17 - 1,01$ (для всіх температур);
 - для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,14 - 0,79$; $\xi_2(t) = 0,13 - 0,75$; $\xi_2(Z) = 0,13 - 0,77$ (для всіх температур), а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:
 - для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 0,99 - 5,62$; $\xi_1(t) = 0,99 - 5,92$; $\xi_1(Z) = 0,99 - 5,80$;
 - для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 1,27 - 7,25$; $\xi_1(t) = 1,34 - 7,93$; $\xi_1(Z) = 1,30 - 7,64$,
- що дозволяє зробити висновок: узагальнена залежність $c_p = f(Z)$ для 40 металів та інтервалу температур 100-700 К є лінійною, з вищим ступенем нелінійності, а залежність $c_p = f(r_A)$ для 40 металів та інтервалу температур 100-700 К є нелінійною з високим ступенем нелінійності.

Пояснити виявлені властивості можна наступним чином. Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розтопів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаликів, які заважають один одному вирости і

набути правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаліків – так званих кристалітів, або зерен, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших

неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

Таблиця 4

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $c_p \sim Z$, $c_p \sim \Gamma_A$ за його критичним значенням ($r_{кр}$), критерієм Стьюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами	Рівні значущості	c_p , кДж/кг·К					
		100 К	200 К	273 К	298,15 К	700 К	
Кореляційний зв'язок:		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)					
$c_p \sim Z$		-0,6742	-0,7668	-0,7725	-0,7595	-0,7103	
$c_p \sim \Gamma_A$		-0,3521	-0,0562	0,1159	-0,0617	-0,2440	
N		32	39	31	38	20	
f = N-2		30	37	29	36	18	
		Критичний коефіцієнт кореляції					
$r_{кр} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,3494	0,3160	0,3550	0,3202	0,4438
		$\alpha = 0,01$	0,4487	0,4076	0,4556	0,4128	0,5614
$c_p \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,518	0,412	0,460	0,422	0,625
		$\alpha = 0,01$	1,930	2,427	2,176	2,372	1,601
	$\xi_2(r)$	$\alpha = 0,05$	0,666	0,532	0,590	0,544	0,790
		$\alpha = 0,01$	1,503	1,881	1,696	1,840	1,265
$c_p \sim \Gamma_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,992	5,623	3,063	5,190	1,819
		$\alpha = 0,01$	1,008	0,178	0,327	0,193	0,550
	$\xi_2(r)$	$\alpha = 0,05$	1,274	7,253	3,931	6,690	2,301
		$\alpha = 0,01$	0,785	0,138	0,254	0,150	0,435
Кореляційний зв'язок:		Статистика Стьюдента (t_p)					
$c_p \sim Z$			5,0000	7,2665	6,5511	7,0053	4,2812
$c_p \sim \Gamma_A$			2,0605	0,3424	0,6284	0,3709	1,0675
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,042	2,026	2,045	2,028	2,101
		$\alpha = 0,01$	2,750	2,716	2,756	2,719	2,878
$c_p \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,408	0,279	0,312	0,290	0,491
		$\alpha = 0,01$	2,449	3,587	3,204	3,454	2,038
	$\xi_2(t)$	$\alpha = 0,05$	0,550	0,374	0,421	0,399	0,672
		$\alpha = 0,01$	1,818	2,676	2,377	2,576	1,488
$c_p \sim \Gamma_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,991	5,917	3,254	5,468	1,968
		$\alpha = 0,01$	1,009	0,169	0,307	0,183	0,508
	$\xi_2(t)$	$\alpha = 0,05$	1,335	7,931	4,386	7,331	2,696
		$\alpha = 0,01$	0,749	0,126	0,228	0,136	0,371
Кореляційний зв'язок:		Статистика перетворення Фішера (z_p)					
$c_p \sim Z$			0,8184	1,0125	1,0265	0,9950	0,8878
$c_p \sim \Gamma_A$			0,3681	0,0563	0,1164	0,0618	0,2490
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_Z			0,1857	0,1667	0,1890	0,1690	0,2425
$(z_T \cdot \sigma_Z)$		$\alpha = 0,05$	0,3640	0,3267	0,3704	0,3312	0,4753
		$\alpha = 0,01$	0,4791	0,4301	0,4876	0,4360	0,6257
$c_p \sim Z$	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,05$	0,445	0,323	0,361	0,333	0,535
		$\alpha = 0,01$	2,248	3,099	2,771	3,004	1,868
	$\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,05$	0,585	0,425	0,475	0,438	0,705
		$\alpha = 0,01$	1,708	2,354	2,105	2,282	1,419
$c_p \sim \Gamma_A$	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,05$	0,989	5,803	3,182	5,359	1,909
		$\alpha = 0,01$	1,011	0,172	0,314	0,187	0,524
	$\xi_2(Z)$	$\alpha = 0,05$	1,302	7,639	4,189	7,055	2,513
		$\alpha = 0,01$	0,768	0,131	0,239	0,142	0,398

Висновки

1. За літературними даними досліджено температурну залежність коефіцієнта теплоємності металів та стопів, при цьому встановлено, що за низьких температур ($T \leq 200$ К) коефіцієнт теплоємності більшості металів інтенсивно зростає, а за високих температур в межах від 200 до 300-3000 К коефіцієнт теплоємності більшості металів з підвищенням температури незначно зростає, окрім α -заліза та ніколу (99,97%), коефіцієнт теплоємності яких з підвищенням температури інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення; із подальшим підвищенням температури коефіцієнт теплоємності цих металів різко зменшується, а потім поступово збільшується.

2. Встановлено, що коефіцієнт теплоємності більшості досліджених стопів з підвищенням температури зростає, окрім вуглецевої сталі, коефіцієнт теплоємності якої із підвищенням температури інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення; із подальшим підвищенням температури коефіцієнт теплоємності цього стопу різко зменшується, а потім поступово збільшується.

3. Отримані апроксимаційні залежності коефіцієнта теплоємності від температури для 40 металів та стопів. Встановлено, що для залежностей

коефіцієнта теплоємності металів від температури існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім стануму, залежність коефіцієнта теплоємності від температури якого за низьких ($T \leq 200$ К) температур апроксимується поліномом третього порядку. Для більшості стопів залежність коефіцієнта теплоємності від температури апроксимується поліномом першого порядку, окрім стопів латуні (Cu + 10%Zn, ЛЖМц 59-1-1 та Л 69), залежність коефіцієнта теплоємності від температури яких апроксимується поліномом другого порядку та титанових стопів (ВТ 1, ВТ 6 та ВТ 14), залежність коефіцієнта теплоємності від температури яких апроксимується поліномом п'ятого порядку.

4. За результатами кореляційної аналізи, встановлено, що між коефіцієнтом теплоємності та радіусом атомів за температур 100, 200, 273, 298 і 700 К немає лінійного зв'язку, а між коефіцієнтом теплоємності і порядковим номером металу за цих же температур є лінійний зв'язок. Подано оцінку ступенів лінійності та нелінійності. Узагальнено залежність коефіцієнта теплоємності від порядкового номеру та коефіцієнта теплоємності від радіусу атома для 40 металів та інтервалу температур 100-700 К.

Література

1. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов / Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. – Киев: Наукова думка, 1985. – 438 с.
2. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496 с.
3. Горшков В.И. Основы физической химии / Горшков В.И., Кузнецов И.А. – Москва: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
4. Даниэльс Ф. Физическая химия / Даниэльс Ф., Олбери Р. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.
5. Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии / Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
6. Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник / Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. – Москва: Химия, 2000. – 320с.
7. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хемія. – Київ: Вища шк., 1983. – 288 с.
8. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.
9. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – Москва: Химия, 1978. – 624 с.
10. Физическая химия / Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. – Москва: Высш. шк., 1981. – 328 с.
11. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
12. Краснов К.С. Физическая химия. – Москва: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); – 332 с. (Ч 2).
13. Физическая и коллоидная химия / Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. – Киев: Вища шк., 1983. – 296 с.
14. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480 с.
15. Ліпатніков В.Є. Фізична і колоїдна хімія / Ліпатніков В.Є., Козаков К.М. – Київ: Вища шк., 1983. – 198 с.
16. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – Москва: Химия, 1988. – 288 с.
17. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.
18. Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / Мороз А.С., Ковальова А.Г. – Львів: Світ, 1994. – 278 с.
19. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320 с.
20. Свідинський А.В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83 с.
21. Семиохин И.А. Физическая химия. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
22. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.

23. Стромберг А.Г. Физическая химия / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – Москва: Высш. шк., 1988. – 496 с.
24. Физическая химия. В 2-х кн. / Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
25. Кабачний В.І. Фізична і колоїдна хімія / Кабачний В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. та ін. – Харків: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.
26. Фролов Ю.Г. Физическая химия / Фролов Ю.Г., Белик В.В. – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
27. Цветкова Л.Б. Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415 с.
28. Эткинс П. Физическая химия. В 2-х томах. – Москва: Мир, 1980. – 582 с. – Т. 1. – 584 с. – Т. 2.
29. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. – Москва: Наука, 1976. – 280 с.
30. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
31. Мюллер П. Таблицы по математической статистике / Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.
32. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.

Базюк Лілія Володимирівна – викладач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач катедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент катедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

УДК 543.51: 544.173

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець

Фізико-хемія поверхні карбонізованих та графітованих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією: 1. Теоретична частина та методи випробування

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

Досліджено хемічні перетворення та взаємодію антипіренів і кисню з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадії хемо-механічної активаційної технології та фрикційних випробувань.

Ключові слова: карбонові волокна, температура термообробки, температура випробувань, мас-спектроскопічна аналіза, термографічна аналіза.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, L.Ya. Midak, I.V. Kravets

Physics and Chemistry of Surface of Carbon and Graphite Fibers Obtained by Chemo-Mechano-Activation Technology: 1. Theoretical Part and Methods of Test

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

The chemical conversions and interaction of flame retardants and oxygen with carbon of surface of carbon fibers on the stage of chemo-mechanical activation technology and friction tests have been researched.

Key words: carbon fibers, temperature of thermal treatment, temperature of tests, mass spectroscopy analysis, thermographical analysis.

Стаття поступила до редакції 25.11.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

1. Створення композиційних матеріалів на основі карбонізованих волокон та полімерів за хемо-механо-активаційною технологією (ХМА-технологією) [51] вимагає проведення таких операцій із волокнами: просочування антипіренами, відпалення за 723-3473 К, видалення поверхневих проміжних сполук, хемо-механічної активації поверхні волокон шляхом інтенсивного дроблення у ножових дробарках, дисмембраторах або дезінтеграторах під час надвисоких швидкостей руху робочих органів (близько 5000-25000 об./хв.) та додаткове дроблення в кульових млинках.

2. Карбонові волокнисті матеріали [частинно карбонізовані (ЧКВ), карбонізовані (КВ) зі структурою, близькою до турбостратної, та графітовані (ГВ) із турбостратною структурою або зі структурою, близькою до графітової] отримують термообробкою хемічних та природних волокнистих матеріалів [67]. Термообробку вихідних волокон проводять у вакуумі та у різних атмосферах за нормального або підвищеного тиску [8, 68, 70]. Одержання карбонізованих волокнистих матеріалів – складний багатостадійний процес, завершальною стадією якого є кінцева високо-температурна обробка карбонізованих волокон [10].

Таблиця 9

Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок карбонових волокон на основі ГЦ після термомеханічної дії на повітрі (експозиція 5 хв. за 295 К; модуль ванни 150)

№	Термічна та механічна дії	Зменшення рН (-ΔрН)		
		Частково карбонізоване волокно УТ-4 (T _к =723 К)	Карбонізоване волокно УТМ-8 (T _к =1123 К)	Графітоване волокно ТГН-2м (T _к =2673 К)
1	вихідне модифіковане волокно+5 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,35	7,05	7,57
2	те саме, що й (1) + 5 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,05	6,62	7,07
3	те саме, що й (2) +10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	5,80	6,26	6,65
4	те саме, що й (2) + подрібнення 210 год. у кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
5	те саме, що й (4) + відпалення 20 год. за 523 К	3,95	6,02	6,62
6	те саме, що й (5) +додаткове подрібнення 210 год. у кульовому млинку	3,75	5,52	6,09
7	те саме, що й (2) + подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
8	те саме, що й (7) + відпалення 20 год. за 523 К	2,80	4,67	5,27
9	те саме, що й (8) + додаткове подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	2,50	4,02	4,49
10	те саме, що й (1) + подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	6,25	–
11	те саме, що й (10) + відпалення 20 год. за 523 К	–	5,86	–
12	те саме, що й (11) + додаткове подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	5,16	–

Таблиця 10

Оцінка внеску теплової та механічної дії у зменшенні рН водяних витяжок карбонових волокон

Операційна різниця за табл. 9	Термічна і механічна дії	Зменшення рН (-ΔрН)		
		Карбонізоване волокно		
		УТ-4 (T _к =723 К)	УТМ-8 (T _к =1123К)	ТГН-2м (T _к =2673 К)
(2)–(1)	внесок у ΔрН 5 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (1)	-0,30	-0,43	-0,50
(3)–(2)	внесок у ΔрН 10 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (2)	-0,25	-0,36	-0,42
(4)–(2)	внесок у ΔрН подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після (2)	-0,20	-0,25	-0,29
(5)–(4)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення за 523 К КВ після (4)	-1,90	-0,35	-0,16

(6)–(5)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (5) та попереднього подрібнення 210 год. у кульовому млинку (4)	-0,20	-0,50	-0,53
[(4)–(2)]+[(6)–(5)]	внесок у ΔрН 420 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (4)+(6)	-0,40	-0,75	-0,82
(7)–(2)	внесок у ΔрН 1050 год. подрібнення КВ у кульовому млинку після (2)	-1,65	-1,50	-1,45
(8)–(7)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення КВ за 523 К після (7)	-1,60	-0,45	-0,35
(9)–(8)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення 1050 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (8) та попереднього подрібнення 1050 год. у кульовому млинку (7)	-0,30	-0,65	-0,78
[(7)–(2)]+[(9)–(8)]	внесок у ΔрН 2100 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (7)+(9)	-1,95	-2,15	-2,23
(10)–(1)	внесок у ΔрН подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі (10) після (1)	–	0,80	–
(11)–(10)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення УТМ-8 за 523 К після (10)	–	-0,39	–
(12)–(11)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі після (11)	–	-0,70	–
[(10)–(1)]+[(12)–(11)]	внесок у ΔрН 2-х операцій подрібнення у дисмембраторі	–	-1,50	–

І навпаки, 20 год. відпалення за 523 К приводить подрібнені КВ до накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, більше у частково карбонізованих волокнах, ніж у графітованих (табл. 10). З цього можна зробити висновок, що, в залежності від кінцевої температури термообробки, часу, попередньої механічної активізації та термомеханічної дії, на поверхні КВ утворюються різні кисневі комплекси.

Порівняння процесів подрібнення карбонізованого волокна УТМ-8 (T_к=1123 К) в МРП-1 (15 хв.; 7000 об./хв.), кульовому млинку (1050 год.) та дисмембраторі (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли) привело до таких змін ΔрН: -0,79; -1,5; -0,80 відповідно.

Висновки

1. Узагальненою аналізою виявлені перетворення та взаємодія антипіренів з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадії частинної карбонізації, карбонізації та графітації.

2. Узагальненою аналізою виявлені перетворення та взаємодія кисню з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадіях хемомеханічної активаційної технології отримання та подальшого впливу під час тертя та зношування.

Література

1. Savage R.H. Graphite Lubrication // J. Appl.Phys. – 1948. – Vol. 19, N 1.
2. Halter A.J. An Evaluation of the Role of Vapor Lubrication Mechanisms in MoS₂ // Wear. – 1964. – Vol.102, N 7.
3. Magic P.M. A Review of the Properties and Potentials of the New Heavy Metal Derivative Solid Lubricants // Lubric. Eng. – 1966. – Vol. 22, N 7.
4. Bowen P.H., Hickam W.H. Machine Design, Friction and Wear Characteristics of Dry Lubricants // Machine Design. – 1963. – Vol. 35, N 16.
5. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 201-222.
6. Wilkens W., Kranz O. The formation of Gases Due to the Sliding Friction of Teflon on Steel in Ultrahigh Vacuum // Wear. – 1970. – Vol.15, N 3.

7. **Harris C.L., Wyn – Roberts D.** Wear of Carbon Fibre reinforced Polymers in a High Vacuum Environment // Nature. – 1968. – Vol. 217, N 5132.
8. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – Москва: Химия, 1974. – 376 с.
9. **Сиренко Г.А., Сви́дерский В.П., Герасимов В.Д.** Антифрикционные терmostойкие полимеры. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
10. **Графитированная ткань** / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Сб. «Применение синтетических материалов». – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 56-60.
11. **Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И.** Углеродные волокнистые материалы и углепластики // Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Под общ. ред. В.П. Соседова. Г.А. Соккера. – Москва: Цветметинформация, 1970. – С. 52-53.
12. **Конструкционные материалы.** В 8т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – Москва: Машиностроение, 1970 // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К. Крейдера. – Т. 4. – 1978. – 503 с.
13. **Конструкционные материалы** и изделия на основе углерода: Каталог-справочник / М.А. Авдеев и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
14. **Shmidt D.L.** Plastics reinforced by carbon fibers // Chemical Eng. Progress. – 1962. – N 10. – 42 p.
15. **Химические и физические свойства углерода** / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1963. – 368 с.
16. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості карбонових волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 134-140.
17. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих карбонових волокон, отриманих із гідратцелюлозних тканин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – №2. – С. 93-101.
18. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення із карбонових волокон повстей на основі поліакрилонітрила // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1. – С. 130-136.
19. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення з карбонових наповнювачів у глибокому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6. – №4. – С. 632-639.
20. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я.** Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №2. – С. 274-288.
21. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 K на газовиділення у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, №1. – С. 140-146.
22. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І.** Газовиділення з графітованих волокон, покритих піровуглецем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С.374-379.
23. **Сиренко Г.О., Мідак Л.Я., Федоришин О.І.** Фізико-хімія поверхні карбонових волокон, підданих термічній і механічній діям // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С. 621-631.
24. **Сиренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я.** Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип. V. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – С. 31-46.
25. **Сиренко Г.О., Мідак Л.Я., Складанюк М.Б.** Мас-спектральний аналіз газовиділення з карбонових волокон, покритих тонкими шарами міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №1. – С. 215-228.
26. **Глінка М.Л.** Загальна хімія. – Київ: Вища школа, 1982. – 608 с.
27. **Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.** Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – 632 с.
28. **Краткий справочник химика.** – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: с. 548. – Предмет. указ.: с. 549-559.
29. **Толстогузов В.Б.** Неорганические полимеры. – Москва: Наука, 1967. – 192 с.
30. **Замятина В.А.** Борсодержащие полимеры // Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. – Москва: Наука, 1966. – С. 95-117.
31. **Круковский С.П.** Фосфорорганические полимеры // Успехи в области синтеза элементарноорганических полимеров. – Москва: Наука, 1966. – С. 147-166.
32. **Медведев Ю.Н.** // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, № 2. – С. 2240-2241.
33. **Северов А.А.** // Пласт. массы. – 1967. – № 1. – С. 49-51.
34. **Медведев Ю.Н., Егоров Б.Н., Козлова Е.А.** Влияние степени карбидизации на свойства пеноматериалов типа пенокарбидов кремния и бора // Пласт. массы. – 1975. – № 2. – С. 44-46.
35. **Шулепов С.В.** Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256 с.
36. **Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.** Графит и его кристаллические соединения. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.
37. **Chark T.J., Woodley R.E., De Halas D.R.** Gas-Graphite Systems // Harford Laboratories General Electric Company. – 1972. – N 14. – P. 83-108.
38. **Zhorov Yu.M.** Thermo-dynamics of Chemical Processes. – М.: MIR, 1987. – 520 p.
39. **Deitz V.R., Prosen E.J.** Grafite // Nature. – 1958. – N 181. – P. 109.
40. **Shapiro J.** Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. – Bechlenem, 1971. – P. 83-84.
41. **Shapiro J.** Surface Oxides on Carbon Fibers by Differential Thermogravimetric Analysis // 73rd Annual Meeting of the American Ceramic Society. – Chicago, 1971.
42. **Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г.** Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 739-743.
43. **Lee I.H., Corbett I.W., Brower K.L.** EPR of carbon-oxygen-divacancy complex in irradiated silicon // Phys. status Solid (a). – 1977. – Vol.41, N 2. – P. 637-640.
44. **Lerouelle O.** Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // Phys. status Solid (a). – 1981. – Vol. 67, N 1. – P. 177-180.
45. **Tan T.V., Tice W.K.** Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // Phil. Mag. – 1976. – Vol. 34, N 4. – P. 615-618.
46. **Bean A.K., Newman K.S.** The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. And Chem. Solids. – 1972. – Vol. 53, N 2. – P. 255-258.
47. **Трение и износ в вакууме** / И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с.
48. **Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродський Е.С.** Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280 с.
49. **Савченко К.В.** Гамма-індукована провідність Ga₂Se₃ // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, №3. – С. 382-386.
50. **Іващук А.В.** Вплив технології металізації на параметри омичних контактів до GaAs // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №2. – С. 382-386.
51. **Сиренко Г.О.** Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та карбонових волокон. Дис... доктора техн. наук: 05.16.06. – К.: Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ, 1997. – 431 с.
52. **Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И.** Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.
53. **Сиренко Г.О., Шийчук О.В.** Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – Т. XXV, №1. – С. 49-53.
54. **К вопросу об изучении** процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах / Н.М. Черненко, В.Г. Морозов, А.Т. Каверов, С.Д. Федосеев // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 52-56.
55. **Варшавский В.Я.** Композиционные материалы на основе углеродных волокон // Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. – Москва: ВИНТИ, 1977. – Т. 9. – С. 161-208.
56. **Гороховский Г.А.** Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. – Київ: Наукова думка, 1972. – 224 с.
57. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. В.М. Акимовой и др. – Москва: Инлитиздат, 1963. – 591 с. – Библиогр.: после гл. (1816 назв.).
58. **Пентин Ю.А., Вилков Л.В.** Физические методы исследования в химии. – Москва: Мир, АСТ. – 2003. – 683 с. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – (Методы в химии). – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»). – ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
59. **Kraus W., Nolze G.** PowderCell for Windows, version 2.3. – Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germani. – 1999.
60. **Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.** Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994. – 328 с.
61. **Schartzenbach D.** LATCON, Xtal 3.7 System, ed. S.R. Hall, D.J. du Boulay and R. Olthof-Hezekamp. – University of Western Australia. – 2000.
62. **Исикава Тосикацу.** Углеродные волокна // Хемэн, 1970. – №9. – С. 543-560 (Пер. с яп. Б П ВИНТИ, Москва, 1972).
63. **Пластики конструкционного назначения** / Л.П. Кобец, Г.М. Гуняев, Е.Б. Тростянская, В.М. Виноградов. – Москва: Химия, 1974. – 245 с.
64. **Конструкционные и углеграфитовые материалы** в цветной металлургии. – Москва: Цветметинформация, 1970. – 110 с.: ил.

65. **Гороховский Г.А.** Полимеры в технологии обработки металлов. – Київ: Наукова думка, 1975. – 224 с.
66. **Гороховский Г.А.** Поверхностная активность полимеров и их влияние на износ металлов // Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах. – Москва: Наука, 1968. – С. 22-26.
67. **Свідерський В.П., Федоршин О.І.** Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія. – Київ: Укр. Видав. спілка, 2001. – Вип. I. – С. 118-132.
68. **Конкин А.А., Коннова Н.Ф.** Углеродные волокна // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1972. – Т.17, №6. – С. 632-636.
69. **Черненко Н.М., Морозов В.Г., Каверов А.Т., Федосеев С.Д.** К вопросу о зольности углеродных волокон // Применение синтетических материалов. – Кишинёв: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 47-52.
70. **Конкин А.А., Коннова Н.Ф.** Механические и физико-химические свойства углеродных волокон // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23, №3. – С. 259-263.
71. **Аксеева Р.М.** Химия и технология полимеров. – 1963. – №8. – С. 98-106 [54].
72. **Freeman E.S., Carroll B.G.** / J. Phys. Chem. – 1958. – Т. 62. – С. 39 [54].

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Мідак Лілія Ярославівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Кравець Іван Володимирович – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хемії.

Рецензент

Мазена І.В. – доктор медичних наук, професор кафедри біохемії і біотехнології Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

УДК 371.315+378.147+547

Н.С. Леочко

Досвід впровадження кредитно-модульної системи організації навчального процесу з органічної хемії на фармацевтичному факультеті медичного університету

*Івано-Франківський національний медичний університет
сул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Описано досвід впровадження кредитно-модульної системи організації навчального процесу з органічної хемії на фармацевтичному факультеті Івано-Франківського національного медичного університету. Викладено основні методи, що застосовуються в процесі навчання, наведено переваги та моменти, що потребують обговорення.

Ключові слова: органічна хемія, кредитно-модульна система, організація навчального процесу, лекція, практичне заняття, самостійна робота студентів.

N.S. Leochko

Experience of Introduction of Credit-Module System Organization Educational Process of Organic Chemistry at Pharmaceutical Faculty of Medical University

*Ivano-Frankivsk' National Medical University,
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Introduction experience of credit-module system organization educational process of organic chemistry at pharmaceutical faculty of Ivano-Frankivsk National Medical University have described. Explicate main methods that apply in teaching. Show advantage and moments that need discussion.

Key words: organic chemistry, credit-module system, organization educational process, lecture, practical lesson, individual work of students.

Стаття постуила до редакції 12.10.2011; прийнята до друку 25.01.2012

Вступ

Постановка проблеми і аналіза останніх досліджень. Стратегію і тактику української вищої школи сьогодні визначає програма входження до загальноєвропейського освітнього простору, яка формується на засадах Болонського процесу [1]. Проте, розробка сучасних концепцій освіти значною мірою спирається на національні та світові надбання минулого, які потребують ретельного вивчення та ґрунтовного дослідження. Проблеми оптимізації підготовки фармацевтичних кадрів в Україні розглянуті в працях багатьох

провідних вчених [2, 3, 5, 6]. Осмислюючи досвід впровадження кредитно-модульної системи організації навчального процесу (КМСОНП) у різних ВНЗ за даними літературних джерел інформації, актуальною є аналіза результатів педагогічного експерименту, викладання органічної хемії на фармацевтичному факультеті Івано-Франківського національного медичного університету відповідно до засад Болонської декларації.

Мета дослідження. Тому метою статті стало висвітлення результатів порівняльного дослідження стану викладання дисципліни «Органічна хемія» в умовах традиційної та кредитно-модульної систем організації навчального процесу.

I. Матеріал і методи дослідження

Об'єкт дослідження – інформація щодо систем оцінки якості освіти та підходів до їх формування. Предмет дослідження – відомості академічної успішності студентів за 2000-2012 навчальні роки, журнали реєстрації відробок пропущених занять за 2008-2012 роки. Для дослідження використано бібліографічний та системно-логічний аналізи обробки інформації.

II. Результати та обговорення

Вивчення студентами органічної хемії розпочинається на другому курсі у третьому та четвертому семестрах. Видами навчальних занять є лекції, практичні заняття, самостійна робота студентів (СРС) та контролю знань (табл. 1).

Як свідчать результати дослідження, що представлені в табл. 1, кількість годин з дисципліни збільшилась на 17% (в основному за рахунок СРС) у період з 2000 до 2009 років. Аудиторні години з 2000 року, відповідно до типових навчальних планів різних років, зменшувалася на 3-11%. Загальна кількість лекційних годин у КМСОНП у порівнянні з традиційною зменшилася, тобто акцент розподілу годин змістився в сторону збільшення позааудиторної роботи студентів.

Програма з дисципліни «Органічна хемія» структурована на 2 модулі, кожен з яких поділяється на три змістові модулі. На вивчення даного предмету відведено 9 кредитів. Загальна кількість годин – 324 (56% – аудиторні години, 44% – відведено на СРС). Модуль 1 передбачає вивчення основ будови органічних сполук, вуглеводнів, галогенопохідних вуглеводнів та

азотовмісних сполук. При оцінюванні поточної навчальної діяльності вага теми в балах визначається діленням 120 балів (за поточну контролю) на кількість тем у модулі; останнє заняття, на якому проводиться підсумковий модульний контроль (ПМК), не враховується. Кількість тем у першому модулі – 16, 17-те заняття – підсумкова модульна контролю. Тому, вага кожної теми в межах першого модуля становить: 7 балів – максимальна позитивна оцінка, 4 бали – мінімальна позитивна оцінка. На самостійну індивідуальну роботу (СІР) відводиться 8 балів. Згідно з Тимчасовим положенням про КМСОНП у вищих медичних (фармацевтичних) навчальних закладах III–IV рівнів акредитації вага кожної теми в межах одного модуля має бути однаковою, але може бути різною для різних модулів однієї дисципліни і визначається кількістю тем у модулі. На модуль 2 «Вуглеводні та їх похідні. Гетероциклічні сполуки» відведено 19 тем, на останньому 20 занятті – ПМК. У межах другого модуля максимальна позитивна оцінка становить 6 балів, мінімальна позитивна – 3 бали, СІР – 6 балів. При оцінюванні кожної теми модуля 1 і 2 враховуються усі види робіт, зазначені в робочій програмі.

Головним засобом реалізації системи програмно-цільового управління якістю підготовки фахівців є методичні матеріали, що розробляються з кожної теми практичних занять, а також для керування самостійною позааудиторною підготовкою студентів.

Подальшим дослідженням стала аналіза порівняння успішності студентів в умовах переходу на КМСОНП у порівнянні з традиційною. Дані аналізу наведені в табл. 2.

Таблиця 1

Розподіл годин у межах дисципліни «Органічна хемія»

	Типовий навчальний план	Кредит	Сумарна кількість годин	Аудиторні години заняття, год.	Лекції, год.	Практичні заняття, год.	СРС, год.	Вид контролю
Традиційна система	2000		270	170	34	136	100 (37%)	Іспит
	2003	5	270	180	36	144	90 (33%)	Іспит
	2007	9	324	192	42	150	132 (41%)	Іспит
КМСОНП	2009	9	324	180	30	150	144 (44%)	Підсумкові модулі 1 і 2

Таблиця 2
Середній бал та успішність студентів під час вивчення дисципліни «Органічна хемія»

	Навчальний рік	Загальна кількість студентів	Середній бал курсу	Успішність студентів, %		Не змогли скласти іспит/модуль
				«5»	«4» + «5»	
Традиційна система	2006/2007	106	3,94	25,47	68,87	-
	2007/2008	115	3,96	27,82	68,69	5,2%
	2008/2009	93	3,59	19,35	39,78	17,2%
	2009/2010	65	3,70	20,00	50,77	9,2%
КМСОНП	2010/2011	90	3,78	10,00	67,77	Мод. 1 (50%) Мод. 2 (13,48%)
	2011/2012	102	3,79	9,90	69,31	Мод. 1 (26,9%) Мод. 2 (33,33%)

За порівнянням середнього балу з дисципліни (табл. 2) видно, що середній бал (КМСОНП) дещо вищий, ніж за два останні навчальні роки (традиційна система), однак є нижчим як у 2006-2008 р.р. Відповідно зросла якісна успішність студентів в умовах КМСОНП. При рангуванні успішності студентів зменшується кількість відмінників у 2-3 рази в порівнянні з традиційною системою, що вказує на більш об'єктивне оцінювання. Оскільки на кінцевий результат впливає не лише оцінка за ПМК, але і поточна успішність. Разом з тим, відсоток студентів, які не складають модуль зростає в кілька разів. Згідно Тимчасового положення про КМСОНП повторне складання академічної заборгованості дозволяється не більш, ніж двічі. Але в реальному навчальному процесі часто студенти не спроможні повторно скласти ПМК і більше разів. Слушна думка викладачів Вінницького національного медичного університету імені М.І. Пирогова [4] про те, що «з одного боку, це може виглядати як позитив (студент буде повторно складати модуль, вивчаючи матеріал додатково, поки не відповідь на достатньому рівні), але таке явище дискримінує іншого студента, що склав модуль вчасно. Врешті-решт обидва отримують однакову рейтингову оцінку. Такий підхід, замість стимулювання навчання, призводить до позиції безініціативності та байдужості до навчання студентів. Слід зазначити, що збільшується академічне навантаження на викладача без відповідного заохочення (зважаючи на частоту призначених повторних складань модулів та іспитів на кафедрах). Кількість повторного складання студентами академічної заборгованості на кафедрах призводить іноді до «вибуху лояльності» в екзаменаторів, що ніяк не сприяє підвищенню рівня вищої освіти». Неможливо не погодитись також з тим, що «скасування іспиту

взагалі призводить до неможливості перевірки інтегрованих, системних знань студента. Оцінка знань частинами не залишає у студента цілісного уявлення про відповідний предмет та не сприяє отриманню довгострокових системних знань». Відомо, що у технічних університетах передбачено складання іспиту поряд з ПМК, якщо студент не набирає мінімальну позитивну кількість балів і якщо бажає підвищити результат ПМК. Можливо, доцільно у вигляді експерименту запровадити таку модель і в медичних університетах.

У табл. 3 наведена аналіза рангування успішності студентів другого курсу фармацевтичного факультету за останні два роки.

Дані табл. 3 свідчать про погіршення успішності студентів: середній бал, що відповідає категорії А (традиційна оцінка «відмінно») зменшився на 10 сумарних балів, на 7 сумарних балів (категорія В, С) зменшилася добра успішність, в той час як на 27 балів зросла мінімальна позитивна оцінка (традиційна оцінка «задовільно», категорія D, E). Результати аналізу свідчать про необхідність пошуку шляхів підвищення пріоритетних показників діяльності університету, а, отже, підвищення якості освітньо-виховного процесу шляхом мотивації студентів до навчання.

Одночасно відзначено, що в умовах КМСОНП спостерігається значне скорочення студентами пропусків занять без поважних причин (табл. 4).

Дані табл. 4 свідчать про скорочення майже у 2 рази середньої кількості пропусків на одного студента за КМСОНП у порівнянні з традиційною системою навчання. Суттєве зменшення відсутності студентів на заняттях («нб») спостерігалось у весняному семестрі. Позитивна практика більш ретельного відношення до відвідування занять повинна бути збережена.

Середній бал за оцінкою ECTS, що відповідає традиційним оцінкам

Таблиця 3

Навчальний рік	«5» Категорія А	«4» Категорія В, С	«3» Категорія D, E
2010/2011	167,1	133,4	110,9
2011/2012	157,7	126,6	137,9

Таблиця 4

Інформація про кількість пропусків («нб») студентами університету занять за 2008-2012 роки

Навчальний рік	Загальна кількість студентів	Кількість «нб» без поважної причини	Кількість «нб» на одного студента	Кількість «нб» на одного студента за семестрами	
				III	IV
2008/2009	93	196	2,1	0,7	1,4
2009/2010	65	42	0,6	0,3	0,3
КМСОНП					
2010/2011	90	43	0,5	0,3	0,2
2011/2012	104	105	1,0	0,6	0,4

Відомо, що розвиток вищої фармацевтичної освіти можливий лише за умови впровадження у навчальний процес нових інформаційних, телекомунікаційних технологій, інтерактивних форм та методів навчання. На Веб-сторінці кафедри хемії фармацевтичного факультету ІФНМУ розміщена вся необхідна інформація, що забезпечує можливість повноцінної самостійної підготовки студентів до занять. Вони мають доступ до робочих планів дисциплін, презентацій лекцій, методичних рекомендацій та матеріалів підготовки до практичних занять, банку тестових завдань інтегрованого ліцензійного іспиту «Крок-1. Фармація», електронних підручників, що суттєво полегшує студентам пошук сучасної інформації з предмета та підвищує якість її засвоєння. Так, знаючи наперед тему лекції, студент може попередньо ознайомитись за навчальним підручником чи іншими джерелами із особливостями матеріалу, що буде розглядатись на лекції. При переході на КМСОНП значно зменшилась кількість лекційних годин. У зв'язку з цим, деякі лекції набувають характеру проблемних. Тобто, беручи за основу підручник, лектор наголошує на сучасних, найбільш вивчених та ілюстрованих питаннях дисципліни, використовуючи мультимедійну презентацію.

Готуючись до лабораторних занять, студент засвоює теоретичний матеріал, за методичною вказівкою виконує завдання із СРС, оформлює протокол лабораторної роботи, ознайомлюється з методикою виконання дослідів. На занятті студент демонструє знання теми у вигляді письмового та усного опитування, розв'язує ситуаційні завдання, здійснює хемічні перетворення, виконує лабораторну роботу, записує у протокол відповідні

рівняння хемічних реакцій, рисунки, обчислення, спостереження та висновки і, врешті-решт, захищає роботу перед викладачем. Оцінки за різні види робіт на занятті сумуються і виставляються в академічний журнал. Важливою є психологічна готовність студента до оцінки його знань викладачем, яка повинна бути адекватною самооцінці. Є особистості, які не готові до будь-якої оцінки власних успіхів, окрім найвищої, а усіляку іншу сприймають болісно і як особисту образу. У такому випадку необхідна психологічна підготовка студента, лояльне й детальне обґрунтування оцінки його знань викладачем, пояснення його помилок і шляхів їх виправлення. Наявність позитивної перспективи особистість здатна спрямувати в русло самоудосконалення [1].

Одним із засобів діагностики рівня підготовки студентів, що використовуються під час засвоєння теми, є комп'ютерні (письмові) тести, які проводяться у спеціальній навчальній кімнаті з можливістю роботи в Internet. В основному – це тестування змістових та підсумкових модульних контролів, а також підготовка до ліцензійного іспиту «Крок-1. Фармація». Під час поточного комп'ютерного тестування відсутнє безпосереднє спілкування викладача і студента, що не дає можливості викладачу оцінити логічність, критичність, аналітичність, аргументацію, повноту відповіді та вміння студента застосовувати отримані теоретичні знання на практиці. Тому, застосування поточного комп'ютерного (письмового) тестування відбувається у комплексі з усною формою опитування під час занять. Використання інформаційних технологій дозволяє, не тільки оперативнo та об'єктивно виявляти рівень засвоєння матеріалу студен-

тами, що досить суттєво в процесі навчання, а й підвищує активність роботи студентів, зменшує психологічну напруженість у міжособистісних відносинах «викладач-студент».

Під час викладання дисципліни «Органічна хемія» застосовуються наступні форми контролю практичних навичок та матеріалу, що вивчається студентами: контроль поточної успішності на кожному занятті, проведення змістових та підсумкових модульних контролів.

Отже, знання та практичні навички з базової дисципліни «Органічна хемія» будуть необхідними під час вивчення профільних дисциплін: фармацевтичної хемії, токсикологічної хемії, фармакогнозії, аптечної та промислової технології ліків. Тому, повнота та якість засвоєння органічної хемії обов'язково знайдуть своє відображення в успішності студентів з названих дисциплін.

Висновки

1. Застосування принципів кредитно-модульної системи організації навчального процесу сприяє підвищенню мотивації до набуття знань та

оволодіння практичними навичками студентами: значно зменшується кількість пропущених занять: оцінювання стає більш об'єктивне за рахунок рейтингової системи.

2. Однак, відсутність іспиту не залишає у студента цілісного уявлення про дисципліну, яка вивчається, та не сприяє отриманню довгострокових інтегрованих системних знань за рахунок здачі дисципліни частинами. Доцільно було б запровадити можливість здачі іспиту поряд з підсумковим модульним контролем.

3. Під час адаптації ідей ECTS до системи вищої медичної освіти України важливо, щоб зросла соціальна роль оцінки одержаних знань і навичок, а не тільки документа, що їх засвідчує.

4. Оскільки з переходом на кредитно-модульну систему організації навчального процесу збільшується вага самостійної роботи студентів, то зростає роль викладача у вмінні навчити вчитися та допомогти студентові стати сучасним висококомпетентним фахівцем, освіченим, мобільним, який постійно оновлює свої знання, з високою загальною і професійною культурою, критичним мисленням.

Література

- Гонтар Т.М. Оцінка знань студентів: соціальні аспекти // Удосконалення змісту й технологій оцінювання якості підготовки майбутніх фахівців відповідно до вимог європейської асоціації якості освіти: матеріали регіон. наук.-прак. семінару / за ред. Г.В. Терещука. – Тернопіль: Вид-во ТНПУ ім. В. Гнатюка, 2007. – С. 21-23.
- З досвіду впровадження кредитно-модульної системи організації навчального процесу в Івано-Франківському національному університеті / М.М. Рожко, Г.М. Ерстенюк, В.В. Капечук, М.О. Іванців // Медична освіта. – 2012. – №2. – С. 69-71.
- Інтеграція додипломної та післядипломної підготовки лікарів та провізорів – вимога успішної реалізації реформ у сфері охорони здоров'я / Р.О. Моїсеєнко, О.К. Толстанов, В.В. Вороненко та ін. // Медична освіта. – 2012. – №2. – С. 6-10.
- Модернізація вищої медичної освіти в контексті Болонської конвенції – ідея, мета, реалії / В.М. Мороз, Ю.Й. Гумінський, Л.В. Фоміна та ін. // Медична освіта. – 2012. – №2. – С. 42-45.
- Попередні підсумки запровадження кредитно-модульної системи організації навчального процесу у вищих медичних закладах та шляхи подальшого удосконалення його організації / В.В. Вороненко, О.П. Волосовець, Ю.С. П'ятницький та ін. // Медична освіта. – 2012. – №2. – С. 18-22.
- Сучасні підходи до оновлення стандартів вищої фармацевтичної освіти / В.П. Черних, І.С. Гриценко, С.В. Огарь, Л.М. Віннік // Медична освіта. – 2012. – №2. – С. 46-48.

Леоцько Наталія Степанівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри хемії фармацевтичного факультету.

Рецензент

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

Г.О. Сіренко¹, Л.М. Солтис¹, О.Г. Сіренко²

Методологія наукових досліджень (курс лекцій). Лекція 2: Стандарти класифікації інформації та інформаційного поля

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Національний ботанічний сад імені М.М. Гришка НАНУ,

вул. Тімірязєвська, 1, м. Київ, 01014, Україна

Описані стандартні класифікації інформації та інформаційного поля ISBN, ISSN, ДКД, ББК, УДК, АЗ тощо. Наводяться приклади кодування інформації за стандартними класифікаціями. Лекція адресована студентам напряму підготовки «хімія», «біологія», «біохімія», «екологія», «лісознавство», «агрохімія та ґрунтознавство». Лекція буде корисна для викладачів та наукових співробітників цих галузей науки та техніки.

Друкується за рішенням кафедри неорганічної та фізичної хемії (протокол № 6 від 29 грудня 2011 року).

Ключові слова: Стандарт, класифікація, інформація, наука, методологія.

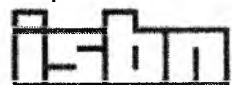
Методична розробка постуила до редакції 29.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

Вступ

Стандартні класифікації інформації та інформаційного поля необхідні: під час створення довідників та словників [20, 21, 34]; організації наукових досліджень [5, 18, 25, 39] та інженерної творчості [29, 38]; у видавничій та бібліотечній справах та торгівельній мережі [23]; описі технологічних процесів [16]; оформленні рефератів, курсових, дипломних і магістерських робіт [17, 19]; оформленні кандидатських і докторських дисертацій [6, 10, 11, 13, 14, 40] тощо. З цією метою послуговуються такими стандартними класифікаціями інформації: Міжнародним стандартним номером книги (SBN, ISO, ISBN) [3, 7, 8, 15, 22, 24, 26, 28, 31, 36, 37, 41, 43, 45, 46]; Міжнародним стандартним номером серії (ISSN); Десятьквою класифікацією Дьюї (ДКД) [12, 27, 44]; Бібліотечно-бібліографічною класифікацією (ББК) [1, 2, 4, 9, 30, 31, 32, 33]; Універсальною десятиквою класифікацією (УДК) [28, 35, 36, 42, 43] тощо.

2.1. Міжнародний стандартний номер книги агенства ISBN

Логотип Міжнародного агенства ISBN:



1. **ISBN** (англ. **International Standard Book Number** – міжнародний стандартний номер книги) – універсальний ідентифікаційний номер, що присвоюється книзі або брошурі з метою їх стандартної класифікації. ISBN призначений для ідентифікації окремих книг або різних видань та є унікальним для кожного видання книги (крім репринтного), який необхідний для поширення книги у торговій мережі та автоматизації роботи з виданням. ISBN разом з індексами ISSN, УДК, ББК та авторським знаком складають видавничий пакет.

2. **Стандарт книжкового видання був розроблений в 1966 році у Великій Британії на базі даних дев'ятизначного стандартного номера**

книг (англ. Standard Book Numbering (SBN) code) Гордона Фостера (англ. Gordon Foster). У 1970 р. цей стандарт з невеликими змінами був прийнятий як Міжнародний стандарт ISO 2108 [37], а з 1 січня 2007 року був введений новий стандарт ISBN на базі даних тринадцяти значного стандартного номера книги.

3. Структура ISBN.

Міжнародний стандартний номер книги складається з абрєвіатури ISBN, яка записується латинськими літерами незалежно від мови видання книги, та номера довжиною 10 або 13 цифр.

Мета впровадження 13-значних номерів нового формату, це прагнення збільшити ємність системи ISBN та використати штрихкоди для ідентифікації видань.

Для використання в якості штрихкодів формату EAN-13 до ISBN додається префікс GSI 978, який наданий Асоціацією GSI, і, замість контрольної цифри ISBN, використовується контрольна цифра, яка розрахована за стандартом EAN-13. Виділено ще один префікс – 979. Для цього до 10-значного номера ISBN попереду додається префікс 978 або 979 та виконується відповідне перерахування контрольної цифри.

У приведеному прикладі 13-ти значного стандартного номеру ISBN 978-3-16-148410-0, що представлений у вигляді штрихкоду EAN-13 (рис. 2.1), цифри зліва направо означають:

978 – префікс EAN.UCC;

3 – номер реєстраційної групи;

16 – номер ресторанта;

148410 – номер видання;

0 – контрольна цифра.

ISBN 978-3-16-148410-0



Рис. 2.1. ISBN, що представлений у вигляді штрихкоду EAN-13 (у даному випадку приведений приклад ISBN 978-3-16-148410-0).

4. **Ідентифікатори виданням надають національні агенства у галузі міжнародної стандартної нумерації книг.**

5. **Номери ISBN, що надані книгам до 2006 року видання включно, складаються з абрєвіатури ISBN (незалежно від мови видання) та 10-ти символів, розділених дефісом або пробілом на 4-ри поля змінної довжини. З 1 січня 2007 року введено новий стандарт ISBN – 13-значний, що співпадає зі штрихкодом (рис. 2.1). Всі раніше**

присвоєні ISBN однозначно конвертуються у нові (978 або 979 + перші 9 цифр старого ISBN + контрольна цифра, яка розрахована за EAN-13) (табл. 2.1). Для видань, що виходять малим накладом, або для «особистого» використання, присвоювати номер ISBN необов'язково [22].

6. **Десятизначний номер поділяється на чотири частини (відповідно 13-значний поділяється на п'ять) змінної довжини, котрі відокремлюються одна від іншої дефісом. Кожна частина має такі значення:**

1) **Ідентифікатор мовної групи країн або країни походження книги (інформації)**, встановлюється Міжнародним агенством ISBN. Число цифр для групи може бути від 1 до 5.

Групам надані номери:

0–7; 80–94; 950–993; 9940–9989; і 99900–99999 [28].

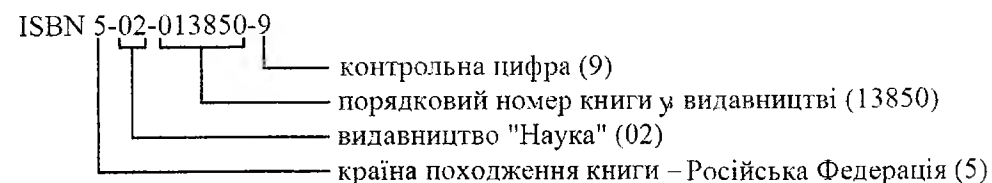
Число цифр в ідентифікаторі групи або країни походження залежить від обсягів видання книжкової продукції і може бути більша за одну, наприклад: 0 або 1 – група англomовних країн; 2 – група франкомовних країн; 3 – німецька мова; 4 – японська мова; 5 – російська мова (Російська Федерація та деякі країни колишнього СССР); 7 – китайська мова; 80 – Чехія і Словакія; 600 – Іран; 953 – Хорватія; 985 – Республіка Білорусь; 9956 – Камерун; 99948 – Еритрея. **Україна має свій окремий ідентифікатор 966 (табл. 2.1).**

2) **Ідентифікатор видавництва.** Цей ідентифікатор (код видавництва) призначається національним агенством ISBN країни для кожного видавництва. Офіційним представництвом міжнародного агенства ISBN в Україні, що може розподіляти номери ISBN та назначати ідентифікатори для українських видавництв, є Книжкова палата України імені Івана Федорова, у Республіці Білорусь – Національна книжкова палата, у Російській Федерації – Російська книжкова палата [15]. Видавництвам, що мають найбільший обсяг книжкової продукції видаються ідентифікатори з найменшою кількістю знаків та, навпаки, малим видавництвам призначаються великі ідентифікатори довжиною до семи знаків.

3) **Ідентифікатор книги (унікальний номер видання).** Це порядковий номер, який видавництво назначає для своїх книг. Кількість цифр цього ідентифікатора залежить від кількості цифр ідентифікатора видавництва: чим більше останній, тим меншій кількості книг видавництво може присвоїти номер ISBN.

4) **Контрольна цифра.** Остання цифра (або літера чи латинська цифра X, що позначає число 10) в номері ISBN дозволяє перевірити його правильність. Номер ISBN вважається правильним, якщо сума добутоків дев'яти цифр номера з ваговими коефіцієнтами від 10 до 2 та контрольної цифри ділиться на 11 без залишку.

Приклад:



Таблиця 2.1

Приклади ISBN книг, виданих в Україні

№ п/п	Назва книги	Місто видання	Видавництво	Рік видання	ISBN
1	Тлумачний термінологічний словник з органічної та фізико-органічної хімії	Київ	Наукова думка	1997	ISBN 966-00-0039-1
2	Органічна хімія	Львів	Центр Європи	2001	ISBN 966-7022-19-6
3	Фармацевтична хімія	Вінниця	Нова книга	2003	ISBN 966-7890-33-3
4	Математичні методи в хімії	Київ	Либідь	2005	ISBN 966-06-0384-3
5	Фізична хімія	Харків	Фоліо	2005	ISBN 966-03-2751-X
6	Полімерне матеріалознавство	Київ	Нац. авіац. ун-т	2006	ISBN 966-598-289-3
7	Біофізична та колоїдна хімія	Вінниця	Нова книга	2007	ISBN 978-966-382-024-8
8	Фізична хімія: теорія і задачі	Львів	Магнолія-2006	2008	ISBN 978-966-2025-40-8
9	Трибологія	Київ	НАУ-друк	2009	ISBN 978-966-598-609-6
10	Європейський словник філософій	Київ	Дух і Літера	2009	ISBN 2-85-036-580-7 (Le Robert); ISBN 2-02-030730-8 (Seuil); ISBN 978-966-378-125-9 (Україна)
11	Вища математика (курс лекцій)	Івано-Франківськ	Прикарп. нац. ун-т	2011	ISBN 978-966-640-305-9 (2 том) 978-966-640-306-6 (3 том)
12	Історія українського козацтва: Нариси у 2-х том. – 2-ге вид.	Київ	Видав. Дім «Києво-Могилянська Академія»	2011	ISBN 978-966-518-581-9 (загал.); ISBN 978-966-518-582-6 (1 том); ISBN 978-966-518-583-3 (2 том)

Методи обчислення контрольної цифри.

Контрольну цифру номера ISBN можна обчислити двома еквівалентними методами.

а) У першому методі, згідно з посібником Міжнародного агентства ISBN, сума добуток цифр номера та контрольної цифри повинна ділитись на 11 без залишку. Для визначення контрольної цифри кожна цифра, що входить в номер, помножується на ваговий коефіцієнт від 10 до 2. Контрольна цифра визначається як різниця між сумою отриманих добуток та найближчим більшим числом, що ділиться на 11 без залишку. Якщо отримана контрольна цифра дорівнює 10, то в повному номері ISBN вона позначається римською цифрою "X".

Приклад №1: ISBN 5-02-013850-9

5 0 2 0 1 3 8 5 0 – цифрова частина

10 9 8 7 6 5 4 3 2 – вагові коефіцієнти

50 0 16 0 6 15 32 15 0 – добутки цифр на вагові коефіцієнти

$50 + 0 + 16 + 0 + 6 + 15 + 32 + 15 + 0 = 134.$

Наступне ціле число кратне 11 це 143 = 11*13, тому 143 – 134 = 9 – контрольна цифра

Повний номер: ISBN 5-02-013850-9.

б) У другому методі кожна цифра помножується на номер своєї позиції, що нумеруються зліва направо починаючи від одиниці. Далі отримані добутки додаються та від цієї суми віднімається найближче менше число, що ділиться на 11 без залишку.

Приклад №2: ISBN 5-02-013850-9

5 0 2 0 1 3 8 5 0 – цифрова частина

1 2 3 4 5 6 7 8 9 – номер позиції

5 0 6 0 5 18 56 40 0 – добутки цифр на номер їх позиції

$5 + 0 + 6 + 0 + 5 + 18 + 56 + 40 + 0 = 130,$ тому $130 = 11 * 11 + 9$ – контрольна цифра = 9

Повний номер: ISBN 5-02-013850-9.

Оскільки 11 є простим числом, то така схема обчислення контрольної цифри забезпечує виявлення будь-якої одиничної помилки (наприклад у випадку коли буде пошкоджена одна цифра або будь-які дві цифри будуть переставлені).

7. Для присвоєння книзі номера ISBN видавництво звертається до національного агентства країни, котре уповноважене розподіляти блоки ISBN. Процедура отримання блоків ISBN платна. Після того як національне агентство призначить цьому видавництву окремий ідентифікатор та видасть заявлений блок номерів, видавництво може кодувати свою книжкову продукцію, але не може перепродавати та використовувати їх разом з іншим видавництвом. Кількість ISBN, що видаються окремому видавництву, залежить від його річного випуску продукції.

8. Додаткова інформація. ISBN є обов'язковим елементом вихідних даних. Його розміщують у нижньому лівому куті обороту титульного листа або в нижній лівій частині сумісного титульного листа [23]. Кожна нова книга, кожне її перевидан-

ня, переклад на іншу мову або випуск у новому оформленні повинні мати свій міжнародний стандартний номер.

На виданні можуть стояти два і більше номерів ISBN (табл. 2.1), якщо це:

- багатотомне видання (ISBN номеру кожного тому і номеру видання);

- спільне видання (номери кожного видавця із зазначенням у круглих дужках їх найменування після відповідного ISBN);

- видання, яке вперше виходить у перекладі (ISBN номеру перекладу та номеру оригіналу із зазначенням у круглих дужках відомостей про мову після відповідного ISBN);

- комплектне видання, тобто зібране в папку, футляр або укладене у загальну обкладинку (власний номер книги та ISBN, спільний для всього комплекту) [5].

ISBN дозволяє вести оперативний пошук інформації про конкретне видання в різних інформаційних ресурсах, удосконалювати замовлення книг, вести контроль за їх продажами.

Відомости про видавця (назви, ідентифікатори ISBN, адресні дані, спеціалізація) передаються у Міжнародне агентство ISBN для випуску Міжнародного покажчика видавництв і видавничих організацій (англ. Publishers International ISBN Directory) [3].

9. Обмеження стандартизації. Міжнародна стандартна нумерація книг не поширюється на:

- періодичні і тривалі (серійні) видання: журнали, газети, бюлетені, періодично тривалі збірники, нумеровані щорічники тощо;

- призначені для тимчасового використання друківані видання: рекламні, роздаткові матеріали, програми заходів, календарні плани, календарі, які не є виданнями книжкового типу, товаросупровідні документи тощо;

- видання з будь-якими обмежувальними позначками;

- листові видання;
- нотні видання;
- ізовидання;
- картографічні видання (крім атласів);
- автореферати дисертацій;
- препринти;

- окремі видання нормативно-технічних документів: патенти, стандарти, преїскуранти тощо;

- конспекти (скрипні) лекцій, навчальні програми та навчальні плани, видання у картковій формі і т.ин.

10. Відповідальність видавців та видавництв.

Приєднання до системи ISBN накладає на видавця та видавництва певну відповідальність:

- за використання тільки тих ISBN, які дані Національним агентством ISBN;

- за привласнення, розміщення, форму приведення ISBN у виданні;

Основна таблиця класифікації.

Методологічна основа класифікації – ділення інформації за галузями знань (наук) та за явищами дійсності на принципі їх субординації і розвитку.

Основні розділи представлені двома системами нумерації: для масових бібліотек використовуються цифри, перший і другий ряди класифікації, для наукових, один ряд букв (табл. 2.2).

2.5. Універсальна десяткова класифікація (УДК)

1. Загальні означення. Універсальна десяткова класифікація (УДК) уявляє собою міжнародну систему класифікації інформації для систематизації періодичної друкованої продукції (статей у наукових журналах, вісниках, збірниках тощо.

книг, офіційних наукових звітів), різного роду документів, творів культури, мистецтв, науки, літератури тощо.

Окрім того, УДК призначена:

• для організації довідково-інформаційних фондів в установах науково-технічної інформації, наукових, технічних, загальних та спеціалізованих бібліотек;

• для видавництв та редакцій наукових та технічних журналів, вісників, збірників;

• для бібліографів та бібліотекарів;

• для наукових та інженерних працівників;

• для працівників книготоргівельних організацій;

• для органів центральної влади та органів місцевого самоврядування;

• і, взагалі, для організації різного роду картотек.

Таблиця 2.2

Основна таблиця класифікації

Загальна	Наукова	Галузь знань
1	A	Загальнонаукове та міждисциплінарне знання
2	B	Природничі науки
22	V	Фізико-математичні науки
24	Г	Хемічні науки
26	Д	Науки про Землю (геодезичні, геофізичні, геологічні та географічні науки)
28	Е	Біологічні науки
3	Ж	Техніка. Технічні науки
31...32	З	Енергетика. Радіоелектроніка
33	И	Гірничка справа
34	К	Технологія металів. Машинобудування. Приладобудування
35...36	Л	Хемічна технологія. Хемічні та харчові виробництва
37	М	Технологія деревини та легкої промисловости, поліграфія, фотокілотехніка
38	Н	Будівництво
39	О	Транспорт
4	П	Сільське і лісове господарства. Сільськогосподарські та лісогосподарські науки
5	Р	Охорона здоров'я. Медичні науки
6	С	Суспільні науки в цілому
63	Т	Історія. Історичні науки
65	У	Економіка. Економічні науки
66	Ф	Політика. Політичні науки
67	Х	Держава і право. Юридичні науки
68	Ц	Військова справа. Військова наука
70...79	Ч	Культура. Наука. Освіта
80...84	Ш	Філологічні науки. Художня література
85	Щ	Мистецтво
86	Э	Релігія. Містика. Вільнодумство
87...88	Ю	Філософія. Психологія
9	Я	Література універсального змісту

Галузеві таблиці УДК містять повний перелік індексів з хемії та хемічної технології, скорочений перелік найбільш часто вживаних індексів суміжних (до хемії та хемічної технології) галузей науки та техніки, азбуко-предметний та авторський вказівники і методичні вказівки до застосування УДК для систематизації інформаційних ресурсів.

2. Історія створення Універсальної Десяткової Класифікації (УДК).

Вихідною класифікаційною системою УДК була спрощена десяткова класифікація, яка розроблена у 1876 році американським бібліографом Мельвіном Дьюї (англ. Dewey) для бібліотеки Конгресу США. На початку XX ст. бельгійські бібліографи Поль Отле (Отлет) та Анри Лафонтен (Lafontaine) на основі десяткової класифікації Мельвіна Дьюї створили модифікований, удосконалений, всеосяжний каталог опублікованих знань.

На протязі наступних багатьох років ця робота проводилась багаточисельним колективом науковців та бібліографів Міжнародної федерації з інформації та документації. Перше видання повних таблиць УДК було опубліковане французькою мовою у 1905 році.

Сучасне УДК є інтелектуальною власністю спеціального Міжнародного Консорціуму «УДК», який об'єднує основних видавців таблиць УДК різними мовами.

У кожній країні ексклюзивним (виключним, монопольним) правом розпорядження та розповсюдження таблиць УДК володіють спеціально створені національні агенції, інститути і т.ин. Ці агенції проводять видання та розповсюджують класифікаційні таблиці у друкованому та електронному вигляді, проводять діалогові консультації застосування УДК.

УДК постійно удосконалюють, доповнюють тощо, то під час його практичного застосування необхідно ці зміни та доповнення враховувати.

3. Властивості та регули УДК.

• У багаточисельних розділах УДК упорядкована інформація за всіма галузями науки та техніки, при цьому ця система класифікацій не уявляє собою лише сукупність окремих галузевих інформацій. Незважаючи на те, що окремі розділи УДК відповідають певним галузям науки і техніки, але всі вони відрізняються за своєю внутрішньою структурою, яка визначається такими смисловими регулами, як специфіка галузі, сприйняття системи як єдиного цілого, завдяки існуванню єдиного ієрархічного коду, загальних правил побудови індексів та показу взаємозв'язків певного розділу з іншими за низкою вказівок та посилань на суміжні галузі знань науки і техніки тощо.

• УДК є системою умовного цифрового кодування інформації і побудована на началах десяткових дробів (тобто побудова на ісрар-

хічному принципі ділення від загального до частинного з використанням цифрового десяткового коду) та на началах систематичного принципу. Наприклад, у предметній класифікації всі дані про предмет зосереджені в одному місці класифікації, незалежно від галузі знань науки і техніки, то в УДК предмет (його означення та поняття) зустрічається у багатьох місцях класифікацій у залежності від галузі знань та певного аспекту та контексту, в яких він розглядається. Наприклад, означення «нафта» зустрічається у розділах: 547 «Органічна хемія» – «хемія нафти»; 553 «Родовища корисних копалин» – «родовища нафти»; 662 «Вибухові речовини. Палива» – «Нафта як паливо»; 665 «Переробка нафти» і т.ин.

Така властивість носить назву множинної локалізації понять, означень, що відбивають таку властивість УДК, як поліаспектність, яка закладена у самій системі класифікації УДК.

• Деталізація великих розділів УДК: застосовані стандартні позначення предметного поняття та їх типові та аналогові розділення. Це дозволяє подати УДК у компактному, добре оглядованому вигляді та скорочує огляд таблиць. У цьому випадку досягається мнемоніка [(гр. mnēmonikon – мистецтво запам'ятовування від гр. Mnemosina, Mnemosina – богиня пам'яті, мати дев'яти муз у давньогрецькій мітології; з малої літери – пам'ять) – сукупність правил, прийомів, система особливих способів, які сприяють легкому запам'ятовування великої кількості фактів, відомостей та збільшують обсяг пам'яті; інша назва – мнемотехніка (гр. mnēte – пам'ять + techē – мистецтво)], співпадання закінчень індексів значно полегшує опанування системою УДК та необхідне у науковій праці запам'ятовуванню певних індексів.

• Наприклад, розділ 678.017 «Випробування механічних властивостей високомолекулярних матеріалів» побудований за аналогією розділу 620.17 «Випробування механічних властивостей матеріалів», або визначення межі міцности матеріалів під час розтягу відповідає індексу 620.172.242, а визначення межі міцности високомолекулярних матеріалів під час розтягу – індексу 678.017.224.2. Як бачимо, цифри ...172.242 весь час повторюються.

• Або, наприклад, у розділі 661.8 «Сполуки металів» соли у доповненні до индексам основного ряду, що позначає сполуки певних металів, вказані типові закінчення, що відповідають аніонам (кислотним залишкам). Тоді, використовуючи типові закінчення, можна побудувати индекс щодо сполук кожного металу, при цьому деталізація индексів буде стандартною та мнімонічною:

661.832.321 Калію хлорид;

661.847.321 Цинку хлорид;

661.856.321 Купруму хлорид і т.ин.

Тут індекси:

2.6. Авторський знак (АЗ)

Авторський знак є одним з основних елементів вихідних даних друкованого видання. У науковий та бібліотечний обіг він введений бібліографом Л.Б. Хавкіною у 1916 році. Аналогічний знак існує і в американській книжковій класифікації з назвою «кеттерівські таблиці» (англ. cutter table), тобто «кеттерівський» знак.

Авторський знак складається з літери та двоцифр. Літера означає першу букву прізвища автора або заголовок книги. Означення цифр визначаються за спеціальними таблицями, у яких кожній послідовності з кількох перших букв прізвища

автора або заголовка книги, якщо авторами книги є більше, ніж три особи, або автори взагалі відсутні, порівняє двозначне число.

«Кеттерівський» знак аналогічний цій же структурі, але букви та двозначне число у ньому означає рубрику, категорію до якої відноситься книга, а не є означенням автора чи заголовка книги.

Для книжкових видань авторський знак розміщується у верхньому лівому куті звороту титульної сторінки – зразу під індексом ББК, а також у лівій частині макету анотованої каталогової картки навпроти другої строки бібліографічного опису.

Використані джерела інформації

1. ББК в інтерфейсі робочого місця систематизатора (<http://lbc.rsl.ru/treeuse.php>).
2. «ББК: Інформація и новости» на сайті РГБ (<http://www.rsl.ru/index.php?f=30>).
3. Белорусское агентство ISBN.
4. Библиотечно-библиографическая классификация: Рабоч. табл. для мас. б-к. – Москва: Либерия, 1997. – 688 с.
5. Вестник 4(21).
6. Воротіна Л.І., Воротін В.Є., Гуткевич С.О. Кандидатська дисертація: Методика написання і захисту: Посіб. для аспірантів і здобувачів наукового ступеня. – Київ: Європ. ун-т, 2003. – 76 с. – Бібліогр.: с. 28 (56 назв). – ISBN 966-7942-98-8.
7. Генератор штрихкодів на основі ISBN-13 (<http://www.barcodebot.com/isbn-13.html>).
8. Генератор ISBN для издателей (<http://www.isbn-international.org/converter/converter.html>) на сайті International ISBN Agency.
9. Голоднова Н.Н. Библиотечно-библиографическая классификация: модернизация и перспективы развития // Вісник Кн. палати. – 1997. – №5. – С.7-9.
10. Де і як публікувати результати дисертаційних досліджень: Збірник нормативних документів з питань атестації наукових кадрів вищої кваліфікації. – Київ: Ред. «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», Толока, 2000. – 64 с. – Додатки: 1. Перелік №4 і №5 наукових фахових видань. – 16 с.; 2. Перелік №6, №7 і №8 наукових фахових видань. – 12 с. – ISBN 966-7396-01-0.
11. Де і як публікувати результати дисертаційних досліджень: Збірник нормативних документів з питань атестації наукових працівників / Уклад. Ю.І. Цеков. – 3-тє вид., випр., доп. – Київ: Ред. «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», Толока, 2004. – 128 с. – ISBN 966-7990-12-5.
12. Десятькова класифікація Дьюї (<http://www.oclc.org/dewey>).
13. Довідник здобувача наукового ступеня: Збірник нормативних документів та інформаційних матеріалів з питань атестації наукових кадрів вищої кваліфікації / Упор. Ю.І. Цеков / Переднє слово Р.В. Бойка. – Київ: Ред. «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», 2000. – 64 с. – ISBN 966-7396-10-X.
14. Довідник офіційного опонента: Збірник нормативних документів та інформаційних матеріалів з питань експертизи дисертаційних досліджень / Упор. Ю.І. Цеков / За ред. Р.В. Бойка. – Київ: Ред. «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», Толока, 2001. – 64 с. – ISBN 966-7990-00-01.
15. Договор на услуги предоставления ISBN.
16. Клименюк О.В. Системний підхід до інтенсифікації технологічних процесів. – Тернопіль: Лілея, 1998. – 264 с. – Бібліогр.: с. 249-261 (134 назв.). – ISBN 966-7298-45-0.
17. Коломієць В.О. Як виконати курсову роботу: Метод. посібник. – Київ: Вища шк., 2003. – 69 с. – Бібліогр.: с. 66-68 (14 назв.). – ISBN 966-642-091-0.
18. Крушельницька О.В. Методологія та організація наукових досліджень: Навчальний посібник. – Київ: Кондор, 2003. – 192 с. – ISBN 966-7982-35-1.
19. Луцький І.М., Скоморовський В.Б. Методика підготовки та оформлення рефератів, курсових і дипломних робіт. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – 76 с. – Бібліогр.: с. 73-74 (17 назв.). – ISBN 978-966-8207-93-8.
20. Новый словарь иностранных слов: Близько 20 тис. слів і словосполучень / Уклад. і передмова Оксана Сліпушко. – Київ: Аконті, 2007. – 848 с. – ISBN 978-966-8001-31-4.
21. Новый тлумачний словник української мови. – У 3-х томах. – 200 тис. слів. – 2-ге вид., виправ. / Уклад. Василь Яременко, Оксана Сліпушко. – Київ: Аконті, 2007. – Т.1. – 926с. – Т.2. – 926с. – Т.3. –

862с. – ISBN 966-8001-10-9. – ISBN 966-8001-11-7 (1 том); ISBN 966-8001-12-5 (2 том); ISBN 966-8001-13-3 (3 том).

22. Номер ISBN (<http://www.sarovprint.ru/articles/isbn>) на сайті www.sarovprint.ru.
23. Общий курс издательского дела: Учебное пособие для студентов-журналистов.
24. Онлайн-конвертер 10-значных ISBN в 13-значные (<http://www.isbn.org/converterpub.asp>) на [isbn.org](http://www.isbn.org).
25. Основы научных исследований: Учебник / В.И. Крутов, И.М. Грушко, В.В. Попов и др. / Под ред. В.И. Крутова, В.В. Попова. – Москва: Высш. шк., 1989. – 400 с. – ISBN 5-06-000043-5.
26. Перевод EAN/Bookland в ISBN-13 (<http://isbntools.knip.ru/EAN-2-13>).
27. Переклад видання "Десятичная классификация Дьюи и Относительный указатель" (21-е изд.) (<http://www.gpntb.ru/win/dewey/>).
28. Полный список идентификационных номеров стран и групп стран, объединенных языком издания (<http://www.isbn-international.org/en/identifiers/allidentifiers.html>).
29. Половинкин А.И. Основы инженерного творчества: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб., доп. – Москва: Машиностроение, 1988. – 368 с. – Бібліогр.: с. 349-351 (60 назв.). – ISBN 5-217-00016-3.
30. Пошук по ББК та іншим класифікаційним системам в «Национальной электронной библиотеке» (<http://runeb.ru/>).
31. РКП – Пособ. для издат. по ISBN (<http://www.bookchamber.ru/content/isbn/infoisbn.html>).
32. Российская книжная палата (<http://www.bookchamber.ru/>).
33. Рубрикатор НБУВ на основі ББК (<http://www.nbuv.gov.ua/db/rubr.html>).
34. Сучасний словник іншомовних слів: Близько 20 тис. слів і словосполучень / Уклад. О.І. Скопенко, Т.В. Цимбалюк. – Київ: Довіра, 2006. – 790 с. – (Словники України). – ISBN 966-507-190-4.
35. Универсальная Десятичная Классификация: химия, химическая промышленность и смежные отрасли науки и техники. – Изд. 3-е. – Москва: НИИТЭХИМ, 1975. – 455 с.
36. Хавкина Л.Б. Авторские таблицы (двухзначные). – Москва: Книга, 1979. – 23 с.
37. Что такое ISBN (<http://www.libex.ru/qna/ref/isbn/>) на сайті www.libex.ru.
38. Чус А.В., Данченко В.Н. Основы технического творчества. – Киев–Донецк: Вища шк., 1983. – 184 с. – Бібліогр.: с. 180-181 (39 назв.).
39. Шейко В.М., Кушнаренко Н.М. Організація та методика науково-дослідницької діяльності: Підручник. – 3-тє вид., стер. – Київ: Знання-Прес, 2003. – 295 с. – Бібліогр.: с. 294-295 (30 назв.). – ISBN 966-7767-88-4.
40. Як підготувати і захистити дисертацію на здобуття наукового ступеня: Методичні поради / Автор-упор. Л.А. Пономаренко. – Київ: Ред. «Бюлетеня Вищої атестаційної комісії України», Толока, 2001. – 80 с. – Бібліогр.: с. 79-80 (10 назв.). – ISBN 966-7396-08-8.
41. ISBN checksum validator (<http://andrewu.co.uk/tools/isbn/>) – перевірка правильності расчета контрольной цифры ISBN онлайн.
42. ISO 2108:2005 (<http://www.iso.org/iso/en/CatalogueDetailPage.CatalogueDetail?CSNUMBER=36563&ICS1=1&ICS2=140&ICS3=20>) на www.iso.org (<http://www.iso.org>).
43. Numerical List of Group Identifiers (<http://www.isbn-international.org/en/identifiers/allidentifiers.html>) – определение страны происхождения по первым цифрам ISBN.
44. Online Computer Library Center – керуюча організація ДКД (<http://www.oclc.org/global/default.htm>).
45. RFC 3187 Использование индексов ISBN в качестве URN.
46. The International ISBN Agency (<http://www.isbn-international.org/>).

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії, моб.тел. (096)8139353, e-mail: orijant@gmail.com.

Солтис Любов Михайлівна – провідний інженер кафедри неорганічної та фізичної хемії, моб.тел. (067)9567542, e-mail: lubasha1505@rambler.ru.

Сіренко Оксана Геннадійвна – кандидат біологічних наук, науковий співробітник відділу ландшафтного будівництва, моб.тел. (098)8005047, e-mail: sirenko_oksana@ukr.net.

Рецензент

Шийчук О.В. – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Фізична хемія. Хемічна термодинаміка (курс лекцій):
Теплофізичні властивості термодинамічних систем.**

2. Теплопровідність

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

Матеріал статті поданий як лекційний і адресується студентам напрямку підготовки «хемія». Стаття містить: означення температурного поля, градієнта температур, температурного градієнта, теплового потоку, поверхневої густини теплового потоку, об'ємної густини теплового потоку, коефіцієнта теплопровідності тощо. Подано формулювання гіпотези Фур'є.

Ключові слова: температура, температурне поле, градієнт температур, теплопровідність, коефіцієнт теплопровідності.

Стаття поступила до редакції 15.12.2011; прийнята до друку 25.01.2012.

2.1. Температурне поле

1. Теплопровідність обумовлена рухом мікрочастинок речовини. Явище теплопровідності є процесом розповсюдження енергії у формі тепла (шляхом тепла) під час безпосереднього ефективного стикання окремих частин тіла, окремих тіл, частинок тіла або тіл при наявності різниці температур між ними.

2. При цьому механізм переносу енергії у формі тепла здійснюється:

- у газах – шляхом дифузії молекул, атомів, йонів та інших частинок;
- у рідинах та твердих тілах-діелектриках – шляхом пружних коливань;
- у твердих тілах-провідниках електрики переважно шляхом дифузії вільних електронів та, у меншій мірі, шляхом пружних коливань вузлів або цілих площин кристалічної ґратки.

3. У рідинах і газах, на відміну від твердих тіл, винятково «чиста» теплопровідність може бути реалізована, якщо буде виключений механізм переносу тепла конвекцією. Винятково «чиста» теплопровідність зустрічається в металах з високим ступенем бездефектності (фізичною моделлю може бути метал з ідеальною ґраткою).

4. Будь-яке фізичне явище у загальному випадку супроводжується зміною у просторі і часі певних фізичних величин. Процес теплопровідності має місце при умові, що між різними точками тіла або системою тіл існує різниця температур.

5. В основу дослідження процесів теплопровідності покладений феноменологічний метод, наприклад, аналітична теорія теплопровідності не враховує молекулярну будову речовини і розглядає її як суцільне середовище (континуум). Такий підхід обґрунтований, якщо лінійні розміри об'єкта дослідження достатньо великі порівняно з відстанями ефективної міжмолекулярної взаємодії.

6. У загальному випадку процес передачі тепла теплопровідністю супроводжується зміною температури у просторі та часі.

7. Температурне поле є сукупність значень температури t у всіх точках простору, що підлягає вивченню для кожного моменту часу.

Аналітичне дослідження теплопровідності зводиться до вивчення просторово-часової зміни температури, тобто знаходження аналітичного виразу рівняння:

$$t = f(x, y, z, \tau), \quad (2.1)$$

де t – температурний (термічний) потенціал теплового поля;

x, y, z – декартові координати;

τ – час.

8. Температурне поле є сукупність значень температури t у всіх точках простору, що підлягає вивченню для кожного моменту часу.

Розрізняють *стаціонарні* і *нестаціонарні* температурні поля. Рівняння (2.1) описує у загальному вигляді нестаціонарне тривимірне поле.

• Для нестаціонарного двовимірного поля це рівняння набуває вигляду:

$$t = f(x, y, \tau), \quad \frac{\partial t}{\partial z} = 0. \quad (2.2)$$

- Для стаціонарного тривимірного поля:

$$t = f(x, y, z), \quad \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.3)$$

- Для стаціонарного одновимірного поля:

$$t = f(x), \quad \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.4)$$

8. Якщо з'єднати площиною всі точки тіла, що мають однакову температуру, то отримаємо поверхні рівних значень температур – *ізотермічні* (ізопотенціальні) *поверхні* (рис. 2.1).

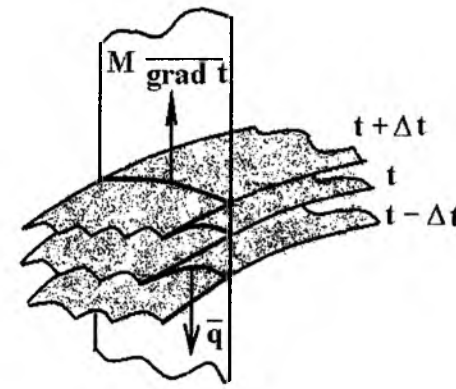


Рис. 2.1. Ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні.

Так як одна точка ізопотенціальної поверхні не може одночасно мати різні температури, то ізопотенціальні поверхні ніколи не перетинаються, або вони закінчуються на межі тіла, або замкнуті самі на себе в середині самого тіла.

9. Якщо ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні перетнути нормальною поверхнею M , то у перерізі отримаємо ряд ізопотенціальних ліній – *ізотерм* (рис. 2.2), які мають ті ж самі властивості, що й ізотермічні поверхні (рис. 2.1).

На рис. 2.2 зображені: відстань ΔN між точками O_1 і O_2 , які знаходяться на ізопотенціальних лініях $t + \Delta t$ і t відповідно у позитивному напрямку нормального вектору \bar{N} , та відстань ΔL між точками O_3 і O_2 , які знаходяться на цих же ізопотенціальних лініях у позитивному напрямку довільного вектору \bar{L} .

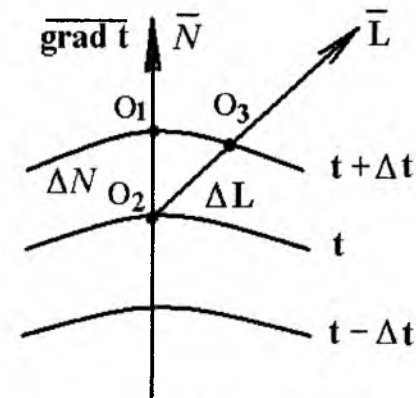


Рис. 2.2. Ізотермічні (ізопотенціальні) лінії.

Рис. 2.2 демонструє ізотерми, температура яких відрізняється на Δt . Температура в тілі змінюється на Δt лише у напрямках, що перетинають ізотермічні поверхні, при цьому перепад температури, що припадає на одиницю відстані між ізопотенціальними поверхнями ΔN , більший, ніж у напрямку ΔL до ізотермічної поверхні:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > \frac{\partial t}{\partial L}, \quad \Delta N < \Delta L. \quad (2.5)$$

10. Градієнт температур – це вектор, що спрямований за нормаллю до ізопотенціальної поверхні у напрямку зростання температури (позитивне значення градієнта співпадає з позитивним напрямком нормалі до ізопотенціальної поверхні або ізопотенціальної лінії):

$$\overline{\text{grad } t} = \vec{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N} \quad (2.6)$$

і численно дорівнює першій похідній від температури за цим же напрямком:

$$|\overline{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial N}, \quad (2.7)$$

де $\frac{\partial t}{\partial N}$ – скаляр вектора;

$\overline{\text{grad } t}$ – температурний градієнт (перша похідна температури за відстанню за нормаллю $\bar{N}(x, y, z)$);

$\vec{n}_0(x, y, z)$ – одиничний вектор, нормальний до ізотермічної поверхні у напрямку зростання температури.

Для одновимірного поля:

$$|\overline{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial x}. \quad (2.8)$$

11. Скалярна величина градієнта температур не є однаковою для різних точок ізотермічної поверхні: вона більша там, де відстань ΔN між ізопотенціальними поверхнями менша. Величина $\frac{\partial t}{\partial N}$ у позитивному напрямку нормалі до ізотермічної поверхні (у напрямку зростання температури) має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > 0, \quad (2.9)$$

а у напрямку зменшення температури має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} < 0. \quad (2.10)$$

12. Проекції вектора $\overline{\text{grad } t}$ на координатні осі Ox, Oy, Oz дорівнюють:

$$\left. \begin{aligned} |\overline{\text{grad } t}|_x &= \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, x}) = \frac{dt}{dx} \\ |\overline{\text{grad } t}|_y &= \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, y}) = \frac{dt}{dy} \\ |\overline{\text{grad } t}|_z &= \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, z}) = \frac{dt}{dz} \end{aligned} \right\} (2.11)$$

2.2. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності

1. Необхідною умовою розповсюдження енергії у формі тепла в тілі є нерівномірність розподілу температури. Таким чином, для передачі тепла теплопровідністю необхідна нерівність нулю температурного градієнта у різних точках тіла:

$$\frac{\partial t}{\partial N} \neq 0.$$

2. За гіпотезою Фур'є (1822р.) для ізотропних тіл елементарна кількість енергії у формі тепла δQ_τ [Дж] (витрати тепла), що проходить через елемент ізотермічної поверхні dF за проміжок часу $d\tau$, пропорційна температурному градієнту:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau, \quad (2.12)$$

де λ – коефіцієнт пропорційності (скаляр) – фізичний параметр речовини, що характеризує здатність її передавати енергію у формі тепла за механізмом теплопровідності. Він носить назву коефіцієнта теплопровідності або просто теплопровідність.

Для одновимірного поля:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau. \quad (2.13)$$

3. З формули (2.12), (2.13) знайдемо розмірність і сформулюємо фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності. Для цього виразимо λ через інші величини за абсолютної величини (нехай температурне поле буде одновимірним):

$$\lambda = \frac{\delta Q_\tau}{\frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau} \left[\frac{\frac{[Дж]}{[М]} [М^2] [с]}{[К]} \right] = \left[\frac{Вт}{М \cdot К} \right]. \quad (2.14)$$

Для означення фізичного змісту коефіцієнта теплопровідності в рівнянні (2.14) нехай всі величини в знаменнику є одиничними:

$$\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \frac{К}{М}, \quad dF = 1 м^2, \quad d\tau = 1 с. \quad (2.15)$$

Тоді, коефіцієнт теплопровідності λ чисельно дорівнює чисельнику:

$$\lambda \equiv \delta Q_\tau, \quad (2.16)$$

або з $|q| = -\lambda |\text{grad } t|$, якщо $\frac{dt}{dx} = 1 \frac{К}{М}$, то $\lambda \equiv |q|$,

тобто коефіцієнт теплопровідності є величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1 м^2$, за $d\tau = 1 с$, при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \frac{К}{М}$,

або величина, яка чисельно дорівнює величині поверхневої густини теплового потоку при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \frac{К}{М}$. Загалом,

коефіцієнт теплопровідності λ характеризує здатність тіла проводити енергію у формі тепла, тобто характеризує інтенсивність процесу теплопровідності.

4. Перша похідна елементарної кількості енергії у формі тепла за часом

$$\Phi = \frac{\delta Q_\tau}{d\tau} = \left[\frac{Дж}{с} \right] = [Вт] \quad (2.17)$$

носить назву **теплового потоку**, тобто тепловий потік – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу F за час $d\tau = 1 с$, а **поверхнева густина теплового потоку** – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1 м^2$ за час $d\tau = 1 с$:

$$|q| = \frac{d\Phi}{dF} \left[\frac{Вт}{м^2} \right]. \quad (2.18)$$

Поверхнева густина теплового потоку є вектор, який визначається за співвідношенням:

$$\bar{q} = -\bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N} = -\lambda \overline{\text{grad } t}. \quad (2.19)$$

Вектор \bar{q} направлений за нормаллю \bar{N} до ізотермічної поверхні так, що позитивний його напрям протилежний позитивному напрямку \hat{q} та $\overline{\text{grad } t}$, тому у рівняннях ((2.12), (2.13), (2.19)) у правій частині мають знак мінус.

У скалярній формі рівняння (2.19) виглядає так:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.20)$$

Для одновимірного теплового поля рівняння (2.20) набуде вигляду:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx}. \quad (2.21)$$

Аналогічно (2.18) об'ємна густина теплового потоку визначається так:

$$q^* = \frac{d\Phi}{dV} \left[\frac{Вт}{м^3} \right]. \quad (2.22)$$

5. Лінії, дотичні прями до яких співпадають з напрямком вектора \bar{q} , носять назву **лінії теплового потоку**. Лінії теплового потоку ортогональні до ізотермічних поверхонь (ізопотенціальним кривим) (рис. 2.3):

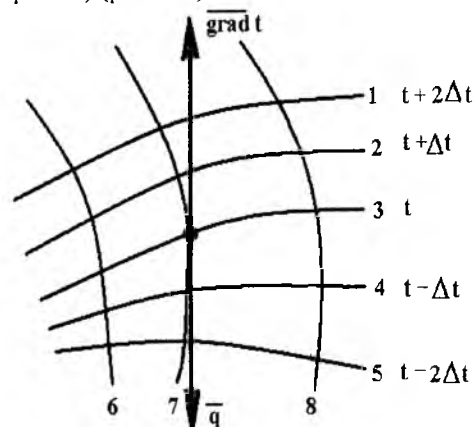


Рис. 2.3. Ізотерми (1-5) та лінії теплового потоку (6-8).

6. Експерименти підтвердили гіпотезу Фур'є, тому рівняння (2.12), (2.13), (2.19) є математичним записом основного закону Фур'є: поверхнева густина теплового потоку пропорційна градієнту температур:

$$\bar{q} = -\lambda \overline{\text{grad } t}, \quad (2.23)$$

$$\bar{q} = -\lambda \bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.24)$$

7. Якщо градієнт температур для різних точок ізотермічної поверхні різний, то кількість енергії у формі тепла, що пройде через всю ізотермічну поверхню за одиницю часу, знаходимо так:

$$Q_\tau = \int_F q dF = -\int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF, \quad (2.25)$$

де dF – елемент ізотермічної поверхні.

8. Повна кількість енергії у формі тепла, що пройде за час τ через ізотермічну поверхню F , знаходиться так:

$$Q_\tau = -\int_0^\tau \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau. \quad (2.26)$$

9. Кількість енергії у формі тепла, що проходить через елементарну площу F_L , розташовану під кутом φ до площини, що дотична до ізотермічної поверхні (рис. 2.4) можна визначити за (2.28), якщо врахувати, що

$$dF_N = dF_L \cos \varphi, \quad (2.27)$$

тоді

$$q_L = q_N \cos \varphi = \frac{\delta Q_\tau \cdot \cos \varphi}{dF_N \cdot d\tau} = \frac{\delta Q_\tau}{dF_L \cdot d\tau}. \quad (2.28)$$

Так як $dF_N = dF_L \cdot \cos \varphi$ є проекцією площини dF_L на ізотермічну поверхню dF_N , то загальна кількість енергії у формі тепла, що протікає через елементарну площадку dF_L за час $d\tau$, знаходиться так:

$$dQ_\tau = q_L dF_L d\tau = q(dF_L \cos \varphi) d\tau = q_N dF d\tau. \quad (2.29)$$

Тоді загальна кількість тепла, що протікає за час τ через поверхню F_L :

$$Q_\tau = -\int_0^\tau \int_{F_L} \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF_L d\tau. \quad (2.30)$$

10. З рівняння (2.28) витікає, що найбільшою густиною теплового потоку є така, що розрахована вздовж нормалі до ізотермічної поверхні.

Якщо такий потік віднести до проекцій на координатні вісі Ox , Oy , Oz , то згідно (2.11) отримаємо у скалярній формі:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x}; \quad q_y = -\lambda \frac{\partial t}{\partial y}; \quad q_z = -\lambda \frac{\partial t}{\partial z}, \quad (2.31)$$

або у векторній формі:

$$\bar{q} = \bar{i} q_x + \bar{j} q_y + \bar{k} q_z. \quad (2.32)$$

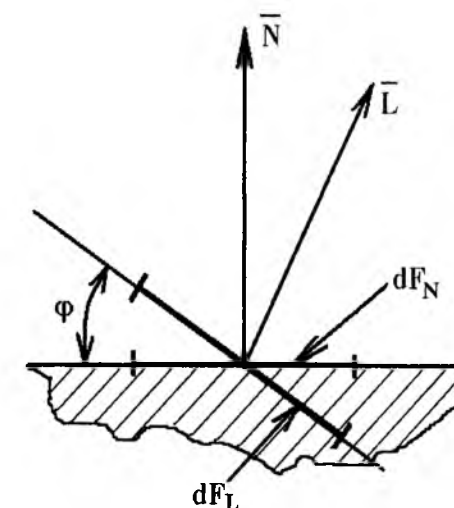


Рис. 2.4. Визначення площини dF_L під час розрахунків теплового потоку.

Література

1. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
2. Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. – Москва: Энергия, 1968. – 472 с.
3. Нашокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1980. – 469 с.
4. Спэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением / Пер. с англ. С.З. Сориц, Л.М. Сорокопуда. – Ленинград: Энергия, 1971. – 295 с.
5. Алексеев Г.Н. Общая теплотехника. – Москва: Высшая школа, 1980. – 552 с.
6. Бондарев В.А., Гринкевич Р.Н., Процкий А.Е. Общая теплотехника. – Минск: Вышэйша шк., 1967. – 320 с.
7. Жуковский В.С. Техническая термодинамика. – Київ: Держтехвидав, 1953. – 442 с.
8. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Кратный курс физической химии. – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
9. Костенко Г.М. Техническая термодинамика. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420 с.

10. Костерев Ф.М., Кушнырев В.И. Теоретические основы теплотехники. – Москва: Энергия, 1978. – 360 с.
11. Кузовлев В.А. Техническая термодинамика и основы теплопередачи / Под ред. Л.Р. Стоцкого. – Москва: Высш. шк., 1975. – 303 с.
12. Лариков Н.Н. Теплотехника. – Москва: Стройиздат, 1985. – 432 с.
13. Недужий И.А., Алабовский А.Н. Техническая термодинамика и теплопередача. – Киев: Высш. шк., 1978. – 224 с.
14. Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М. Фізика. Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. Ч.1. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 308 с.
15. Поршаков Б.П., Романов Б.А. Основы термодинамики и теплотехники. – Москва: Недра, 1988. – 300 с.
16. Теплотехника / А.М. Архаров, С.И. Исаев, И.А. Кожин и др.; под общ. ред. В.И. Крутова. – Москва: Машиностроение, 1986. – 432 с.
17. Теплотехника / Б.И. Бахмачевский, В.Г. Зах, Г.П. Лызо и др.; под ред. А.А. Щукина, И.Н. Сушкина. – Москва: Металлургиздат, 1963. – 605 с.
18. Теплотехника / И.Т. Швець, В.И. Толубинский, А.И. Алабовский и др. – Киев: Высш. шк., 1976. – 518 с.
19. Теплотехніка / І.Т. Швець, В.І. Голубінський, М.Ф. Кіраковський та ін. – Київ: Вища шк., 1969. – 588 с.
20. Теплотехника / М.М. Хазен, Г.А. Матвеев, М.Е. Грицевский, Ф.П. Казакевич; под ред. Г.А. Матвеева. – Москва: Высш. шк., 1981. – 480 с.
21. Теплотехника / А.А. Щукин, И.Н. Сушкин, Р.Г. Зах и др. – Москва: Металлургия, 1973. – 480 с.
22. Техническая термодинамика / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472 с.
23. Техническая термодинамика / Под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1981. – 439 с.
24. Техническая термодинамика / Под ред. А.С. Телегина. – Москва: Металлургия, 1992. – 240 с.
25. Юдаев Б.Н. Техническая термодинамика и теплопередача. – Москва: Высш. шк., 1988. – 479 с.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії, моб. тел. (096)8139353, e-mail: orijant@gmail.com.

Базюк Лілія Володимирівна – викладач кафедри неорганічної та фізичної хемії, моб. тел. (097)3408528, e-mail: liliva30@ukr.net.

Бертолон Наталія Іванівна – студентка III курсу кафедри неорганічної та фізичної хемії, спеціалізація неорганічна хемія, моб. тел. (098)9436143, e-mail: ms.bertolon@mail.ru.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

ПЕРСОНАЛІЇ

Роалд Хоффман – Нобелівський лавреат родом з України



Роалд Хоффман та фізик-атомник Григорій Шарпак – двоє нині живих нобелівських лавреатів, що народилися в Україні. Хлопчик, названий Роалдом (ім'я при народженні – Руал Сафран) на честь видатного норвезького дослідника Руальда Амундсена, народився у місті Золочеві (сучасна Львівська область), що входило тоді у територію Другої Речі Посполитої. Мости, які зводив його батько-інженер, досі збереглися в місті Золочеві та довколишніх селах. Мати Роалда працювала вчителькою в місцевій школі. Однак уже в липні 1941 року сім'ю переселили в єврейське гетто, а звідти відправили у табір примусової праці. Це був типовий поворот у долі євреїв, які потрапили у пастку нацизму і комунізму. Вельми промовисті цифри: перед Другою світовою війною у рідному для Роалда Золочеві проживало майже чотири тисячі євреїв, а внаслідок Голокосту залишилося живими тільки двіста.

Мине ще трохи часу – і батькові вдасться переправити дружину з сином у село Унів на Львівщині, де їх переховував у своїй хаті український учитель Микола Дюк. Торік, під час відвідин рідного Золочева, Роалд Хоффман в інтерв'ю авторів цих рядків назвав свій порятунок "щасливим випадком". "Можливо, нам допомогло соціальне усвідомлення нашого становища і в дечому – соціалістичні джерела, – сказав Хоффман. – Але найголовніше – євреям допомогли добрі люди – українці та поляки".

Батько Сафран загинув у таборі. Мати з Роалдом переїжджає у Краків. Там удова виходить заміж за Пауля Хоффмана, і Роалд бере прізвище вітчима. Так народився Роалд Хоффман. Упродовж кількох років сім'я поневірялася по таборах для переміщених осіб в Австрії та Західній Німеччині. У важких умовах напівголодного існування та невизначеності подальшої долі хлопчина Роалд відвідує табірні школи, здобуває ази наук. Нарешті, у 1949 році Хоффмани оселилися в Нью-Йорку. Роалд вчиться у медичному коледжі Колумбійського університету. Контури кар'єри хеміка вималювалися дещо пізніше. "На третьому році у мене був гарний учитель і великий курс зі вступу до хемічної фізики, а також незвичайні експериментальні дослідження у двох урядових лабораторіях, – згадує Роалд Хоффман. – Вони й надихнули мене на дослідницьку роботу". Юнак вступає до хемічного факультету в Гарвардському університеті. Хоффман із гордістю заявляє, що вважає себе "науковим онуком" нобелівського лавреата Полінга і "науковим сином" його студента Ліпскомба. Докторське дослідження під керівництвом Ліпскомба навчило його цінувати водночас експеримент і теорію. А органічна хемія

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

супроводжувала студента у бурхливий період росту та навчання. Саме ця наука визначила його подальшу наукову долю.

Жага нових знань не заспокоювала Роалда. У 1959 році він приїхав у Швецію, щоб прослухати курс квантової хемії в Упсальському університеті. В країні озер і лісів Хоффман одружується. Дуже скоро молода пара опинилася у Москві, де Роалд проходить стажування в Московському університеті. А повернувшись у Гарвард, молодий вчений робить дослідження з енергетичних проблем в органічних молекулах. Він починає розв'язувати найактуальніші проблеми прикладної органічної хемії, які згодом знайдуть широке застосування в медицині та промисловості. Його авторитет серед науковців зростає.

Серед осіб, яким 10 грудня 1981 року король Швеції вручав дипломи і медалі із зображенням Нобеля, був 44-річний Роалд Хоффманн. Цей учений з України добре усвідомлював необхідність популяризації наукових знань, особливо у такій складній галузі, як хемія. Саме тому два десятиліття опісля він започаткував на американському телебаченні освітній проект "Світ хемії". Фільми з цієї серії досі використовують в американських загальноосвітніх школах у сільській місцевості. Який іще потрібен аргумент доступності?

"Ці фільми створені для широкого загалу, пересічного студента та пересічного громадянина, оскільки вони обов'язково в житті зіштовхнуться з необхідністю приймати рішення на основі технічних досягнень", – вважає Роалд Хоффман. Досвідчений вчений відзначив небезпечну тенденцію, що виявляється останніми роками у ЗМІ і підміняє популяризацію науки: "Я дуже стурбований, що більшість телепередач, газетних публікацій у Світі виховують бездушного споживача. Ефір, друковані сторінки заповнили псевдонаукові теорії, астрологія, позанаукове шарлатанство. А потрібно популяризувати Нобелівські читання, інтелектуальні конкурси, підтримувати молодих науковців. Країни, які хочуть мати майбутнє, повинні вкладати кошти у популяризацію наукових досягнень та їхніх авторів".

Роалда Хоффмана та українських учених-хеміків єднають певні зв'язки. Свого часу він співпрацював із відомим українським фізиком Олександром Давидовим, який пізніше очолював Інститут теоретичної фізики Національної академії наук України. Нині пан Хоффман контактує з міжнародним Фондом громадських досліджень і розвитку, який фінансує в Україні фундаментальні наукові дослідження, слідкує за дослідженнями вчених Львівського національного університету імені Франка, які займаються розробками у галузі хемії твердого тіла. Однак той факт, що Роалд Хоффман – Нобелівський лауреат – не представлений в українських наукових інституціях, він не є членом ані Національної академії наук, ані Наукового товариства імені Шевченка – більш ніж дивує. Сьогодні Роалд Хоффман – професор відділу хемії і хемічної біології Корнельського університету (Нью-Йорк). Незважаючи на пристойний вік, він веселий та щирий у спілкуванні й не має жодних проблем із гумором. "Україна назавжди залишиться, як я вже писав в одному листі, обітованою землею мого серця", – це рядки Роалда Хоффмана.

Василь Лемко
За редакцією
професора Сіренка Г.О.

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. Смилги] / 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.: іл., 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.
- 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.
 - 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.).
 - 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 наимен.). – Предмет указ.: с. 548 – 549.
 - 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.: ил., табл. – Библиогр. в конце гл.

Два автори

- Миронович Л.М. Медична хімія: Навч. посібник [для студ. мед. спеціаль. 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

- Мороз А.С. Медична хімія: підручник [для студ. вищ. мед. заклад. III-IV рівнів акредит.; рекомендовано 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. – Контроль. Запитання: після гл. – Бібліогр.: с. 760 – 761 (31 назва). – ISBN 966 – 8609 – 53 – 0.
- 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 інформ. 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

- Загальна та біоорганічна хімія: підручник [для студентів сільськогосподар. спеціаль. 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. – Контроль. питання та описи 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.
- Фармацевтична хімія: навчальний посібник [для студ. фармацев. вищих навч. 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.

- 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

- Проблеми біологічної типологічної та квантитативної лексикології = Problems of biological of Typological and Quantitative Lexicology: [зб. наук. праць / наук. ред. В.І. Каліушенко та ін.]. – Чернівці: Рута, 2007. – 310 с.: іл., табл. – Текст: укр., рос., англ. – Бібліогр. в кінці ст. – ISBN 978 – 966 – 568 – 897 – 6.
- Історія біології / [автор тексту В. Клоп]. – К.: Грані-Т, 2007. – 120 с.: іл., табл., портр. – (Грані світу науки). – ISBN 978 – 966 – 2923 – 73 – 5.
- 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

- 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.).
- 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.).
- 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 симпозиумів, конференцій, семінарів і з'їздів

- 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.
- 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.
- Оцінка й обґрунтування продовження ресурсу елементів конструкцій: праці конф., 6-9 черв. 2000 р., Київ. Т. 2 / відп. ред. В. Т. Трощенко. – 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.
- 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.: ил., табл. – (Препринт / НАН Украины, 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. Кириць Б. О., Потланий 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 Горювий // 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 ХІХ 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 ХІХ – початок ХХ 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. Свидерский, 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 ІІІ–ІV 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 Н03К7/02 / В.Г.Петров. – №4653428/21; Заявл. 23.03.92; Опубл. 30.03.93, Бюл. № 13. – 4 с.: ил.

Патенти на винаходи

1. Мاستильна композиція: Пат. 18077А, Україна. МКІ С10М1/28; С10М1/18 / Г.О. Сиренко, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, В.П. Свидерський. – № 95031240; Заявл. 20.03.95; Опубл. 17.06.97, Бюл. № 5. – 5 с
2. Microfilming system with zone controlled adaptive lighting: Пат. 4601572, США. МКІ 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.: іл., табл. – Бібліогр. в кінці ст.
3. Сиренко Г.А., Свидерський 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 (а) і гамма-розподіл (б) 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

ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

В.О. Коцюбинський. Електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів.....	4
Б.К. Остафійчук, В.І. Кравець, І.П. Яремій, С.Я. Клюка. Профілі деформації імплантованих йонами бору монокристалічних плівок ферум-ітрієвого гранату на гадоліній-галієвому гранаті, які обчислені з одночасним використанням результатів симетричної та асиметричної геометрії зйомки.....	29
Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко. Структура та антифрикційні властивості присадок на основі лігандів комплексних сполук купруму (II).....	38
Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк. Фізико-хімічні основи металізації вуглецевих волокон та явище вибіркового переносу міді в трибоконтакті полімерний композит – метал.....	50

ЕКОЛОГІЧНА ХЕМІЯ

Н.В. Довганич, І.В. Мазепа, У.О. Мазепа-Крижанівська. Розподіл мангану в системі ґрунт – вода – рослина в зоні впливу Бурштинської теплової електростанції.....	77
---	----

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій. Гібридні системи на основі літій-манганової шпінелі та пористого вуглецевого матеріалу.....	83
--	----

ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Д.М. Фреїк, Л.В. Туровська, В.М. Бойчук. Механізми дефектоутворення в кристалах у системі Pb-Vi-Te.....	92
Д.М. Фреїк, Т.О. Паращук, В.М. Чобанюк. Квантово-хімічний розрахунок термодинамічних параметрів фазових перетворень у кристалах цинк сульфідіду.....	103

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

М.І. Цьомко, Г.О. Сіренко, І.В. Мазепа. Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ-спектроскопічних досліджень (огляд).....	109
---	-----

ФІЗИЧНА ХЕМІЯ

Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко. Теплофізичні властивості металів та сплавів:

3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів.....130

ХЕМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець. Фізико-хімія поверхні кар-

бонізованих та графітованих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною

технологією: 1. Теоретична частина та методи випробування.....149

МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ

Н.С. Леочко. Досвід впровадження кредитно-модульної системи організації

навчального процесу з органічної хімії на фармацевтичному факультеті

медичного університету.....171

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, О.Г. Сіренко. Методологія наукових досліджень

(курс лекцій). Лекція 2: Стандартні класифікації інформації та інформаційного

поля.....176

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Н.І. Бертолон. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка

(курс лекцій): Теплофізичні властивості термодинамічних систем.

2. Теплопровідність.....192

ПЕРСОНАЛІ

Роалд Хоффман.....197

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....199

CONTENT

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE OF SOLID STATE

V.O. Kotsyubynsky. Electrochemical properties of oxide nanomaterials.....4

B.K. Ostafiychuk, V.I. Kravets, I.P. Yaremiy, S.Ya. Klyuka. The profiles of the deformation of the monocrystalline films iron-yttrium garnet on gadolinium-gallium garnet implanted by boron's ions, calculated with the simultaneous usage of the results of the symmetric and asymmetric geometries of the surveyor.....29

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, V.I. Kyrychenko, L.M. Kyrychenko. Structure and antifriction properties of additives based on ligands of complex compounds of copper (II).....38

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, V.I. Kyrychenko, V.P. Svidersky, M.B. Skladanyuk. Physical and chemical basis of metallization of carbon fibers and the phenomenon of selective transfer of copper in tribocontact polymer composite – metal.....50

ECOLOGICAL CHEMISTRY

N.V. Dovahnych, I.V. Mazepa, U.O. Mazepa-Kryzhanivska. Distribution of manganese in the soil-water-plant in the zone of Burshtyn thermal power station.....77

ELECTROCHEMISTRY

I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok, R.P. Lisovsky, B.I. Rachiy. Hybrid systems based on lithium-manganese spinel and porous carbon material.....83

CHEMISTRY OF SOLID STATE

D.M. Freik, L.V. Turovska, V.M. Boychuk. The mechanisms of defect formation in crystals in Pb-Bi-Te system.....92

D.M. Freik, T.O. Parashchuk, V.M. Chobanyuk. Quantum-chemical calculations on the thermodynamics parameters of crystals of zinc sulfide phase transitions.....103

METHODS OF RESEARCH OF SUBSTANCES

M.I. Ts'omko, H.O. Sirenko, I.V. Mazepa. Physical methods of investigation of substances: The technique of infrared-spectroscopy (review).....109

PHYSICAL CHEMISTRY

L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko. Thermophysical properties of metals and alloys:

3. Coefficient of thermal capacity dependence from temperature and radius of atoms.....130

CHEMICAL TECHNOLOGY

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, L.Ya. Midak, I.V. Kravets. Physics and chemistry of surface of carbon and graphite fibers obtained by chemo-mechano-activation technology: 1. Theoretical part and methods of test149

METHODOLOGY OF EDUCATIONAL PROCESS

N.S. Leochko. Experience of introduction of credit-module system organization educational process of organic chemistry at pharmaceutical faculty of Medical University.....171

APPLIANCES

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, O.H. Sirenko. Methodology of scientific research (course of lectures). Lecture 2: Standard classifications of information and information area.....176

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, N.I. Bertolon. Physical chemistry. Chemical thermodynamics (course of lectures): Thermophysical properties of thermodynamic systems. 2. Thermal conductivity.....192

PERSONS

Roald Hoffmann.....197

RULES FOR AUTHORS.....199



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 XIV. 2012.

Видається з 1995 р.

Адреса редакційної колегії:

76000, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201, авд. 718 (7 поверх).
Тел. 0342.59.61.69; 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 XIV. 2012.

Published since 1995

Editorial address:

Institute of Natural Sciences. Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.
Tel. 0342.59.61.69; 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: orijant@gmail.com

Correspondence

Department Inorganic and Physical Chemistry,
Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine.
E-mail: orijant@gmail.com

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 31.01.2012 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
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2718 від 12.12.2006.