

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА
СПОРТУ УКРАЇНИ

ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
імені Василя Стефаника

СЕРІЯ ХІМІЯ

ВИПУСК XVI



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. С.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 XVI. – 200 с.**

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

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

**Newsletter Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk. Herald. Chemistry. –
Ivano-Frankivsk: 2012. – Part XVI. – 200 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. Свідоцтво 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.

УДК 547.791.8

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.В. Гуменяк

Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен

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

Метами імпедансної спектроскопії досліджені струмопровідні властивості пірогенного оксиду алюмінію та композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (масове співвідношення $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} = 4,6 : 1$). Нашарування графену на частинки пірогенного Al_2O_3 зумовлює збільшення питомої електропровідності композиційного матеріалу на 6 порядків у порівнянні з вихідним матеріалом.

За даними циклічної вольтамперометрії та гальваностатичних вимірювань з'ясована енергетична спроможність літійових електрохімічних джерел струму з катодами на основі композиційних матеріалів Al_2O_3 – графен і Al_2O_3 – чадь*. Виявлено, що гальванічне джерело з катодом на основі композиту Al_2O_3 – графен характеризується вдвічі вищими значеннями питомої ємності та питомої енергії у порівнянні з джерелом із катодом на основі механічної суміші частинок пірогенного оксиду алюмінію та газової (ацетиленової) чаді. Електрохімічні процеси розряду-заряду гальванічних джерел носять незворотний характер за рахунок формування на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючого покриття LiF.

Ключові слова: пірогенний, композит, графен, питома електропровідність, питома ємність, питома енергія.

V.I. Mandzyuk, I.F. Myronyuk, V.V. Gumenyak

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Composite Material Al_2O_3 – Graphene

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

The conductive properties of fumed alumina and composite material Al_2O_3 – graphene (mass ratio $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C} = 4,6 : 1$) are explored by the methods of impedance spectroscopy. The layering of graphene on particles of fumed Al_2O_3 results in the increase of specific conductivity of composition material on 6 orders in comparison with initial material.

According to cyclic voltamperometry and galvanostatic measuring the energy capacity of lithium electrochemical power sources with cathodes on the basis of composite materials Al_2O_3 – graphene and Al_2O_3 – black is found out. It is shown, that the electrochemical element with cathode on the basis of Al_2O_3 – graphene composite is characterized by twice values of specific capacity and specific energy in comparison with those on the basis of mechanical mixture of fumed alumina particles and acetylene black. The electrochemical discharge-charge processes of galvanic elements have irreversible character due to forming on the surface of cathode material particles of passivating LiF layer.

Key words: fumed, composite, graphene, specific conductivity, specific capacity, specific energy.

Стаття постуила до редакції 24.09.2012; прийнята до друку 09.11.2012.

* **сажа** – саджа, чадь, згура, сопуха (анг. soot, тех. black carbon); газова сажа (анг. gas black carbon).

Вступ

Високодисперсні оксиди металів вважаються перспективними матеріалами для використання в якості електродів літєвих та літій-йонних джерел електричної енергії [1, 2]. Експериментально підтверджено, що в частинках нанометрової скалі забезпечується зростання сорбційної ємності атомів літію та швидкості їх транспортування структурними каналами електродного матеріялу [3, 4].

Оксиди металів – Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , які одержані рідкофазним методом, мають велику питому поверхню, яка становить $150-800\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, однак за морфологічною будовою вони є високопористими ксерогелевими матеріялами.

Суттєво менш агрегатованими є оксиди металів, що синтезовані газозфазним методом, наприклад, спалюванням прекурсорів $AlCl_3$, $TiCl_4$ або $SiCl_4$ у воднево-повітряному полум'ї [5-9]. За умов пірогенного синтезу утворюється високодисперсний продукт у вигляді аерогелю [7-9].

Низька електропровідність більшості оксидів металів [10], а також оксиду алюмінію, обмежує їх застосування в електрохімічних джерелах струму. Під час формування електродів порошкові оксиди металів змішують із струмопровідними добавками: дрібнодисперсним графітом, газовою (ацетиленовою) чаддю, порошками ніколу, срібла та міді [11, 12]. Проте, у такий спосіб не можна надати електропровідності всій поверхні оксидного матеріялу, оскільки її набуває тільки та частина поверхні частинок, яка контактує із струмопровідною добавкою.

У даній роботі ставились наступні завдання: дослідити електропровідні властивості пірогенного оксиду алюмінію, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром 20-45 нм, і композиційного матеріялу Al_2O_3 – графен, отриманого нашаруванням на пірогенні частинки суцільного графенового покриття, а також з'ясувати енергетичну спроможність літєвих гальванічних джерел з катодами, виготовленими на основі композиційного матеріялу Al_2O_3 – графен і механічної суміші пірогенного оксиду алюмінію з газовою (ацетиленовою) чаддю (Al_2O_3 – чадь).

I. Одержання композиційного матеріялу та методи його дослідження

1.1. Технологія отримання композиційного матеріялу.

Для приготування композиційного матеріялу використовували оксид алюмінію, який отримували спалюванням пари $AlCl_3$ у воднево-повітряному полум'ї за температури $1473-1593^\circ\text{K}$. Питома поверхня порошкового матеріялу становила $107\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а його насипна густина $80\text{ г}\cdot\text{літр}^{-1}$. Фрактальна структура аерогелю сформована з частинок розміром 20-45 нм (рис. 1).

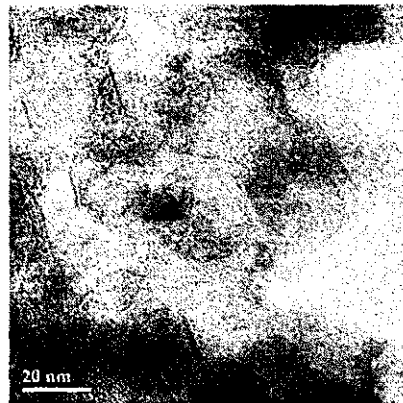


Рис. 1. Зображення частинок пірогенного оксиду алюмінію.

У порошковому матеріялі реєструється присутність γ -, δ -, θ - та α - Al_2O_3 , причому більшість частинок аерогелевого матеріялу є монокристалічними. За вмістом об'ємна частка кожної фази приблизно однакова.

Для нанесення на поверхню частинок Al_2O_3 вуглецевого покриття порошковий матеріял спочатку зволожували розчином полівінілового спирту, нагрівали 2 год. за температури $453-493^\circ\text{K}$, а потім прожарювали 1 год. в атмосфері аргону за температури $773-923^\circ\text{K}$ і впродовж такого ж часу за температури 1823°K .

Контактування вуглецевого матеріялу з кристалічною основою Al_2O_3 забезпечувало утворення за високої температури графенового покриття. Масовий вміст вуглецевої фази у композиційному матеріялі становив 18%.

Наявність на поверхні частинок Al_2O_3 вуглецевого покриття запобігало їх спіканню за високих температур. Структурна перебудова в оксидному матеріялі під час прожарювання забезпечувала послідовний перехід γ -, δ -та θ -фаз у α - Al_2O_3 .

На основі пірогенного Al_2O_3 та композиційного матеріялу Al_2O_3 – графен виготовляли катоди дослідних зразків гальванічних джерел енергії. Для цього мікропорошок Al_2O_3 змішували з ацетиленовою чаддю та порошком політетрафторетилену марки тефлон (зв'язуючий агент) у масовому відсотковому співвідношенні 78 : 18 : 4. Під час формування електроду на основі композиту Al_2O_3 – графен струмопровідну добавку не додавали, застосовуючи тільки порошок політетрафторетилену у кількості 4 мас. %. Для досягнення стану консистенції пасти до отриманої суміші додавався ацетон. Пасту наносили на нікелеву сітку площею $0,25\text{ см}^2$ і підпресовували. Анод виготовляли із літєвої фольги шляхом її напрусовування на нікелеву сітку. Перед компоновкою модельного джерела струму робочі електроди витримували впродовж 2 год. у сушильній камері за температури 393 K для вилучення фізично зв'язаної води. Електролітом служив одномолярний розчин тетрафторборату літію ($LiBF_4$) в γ -бутиролактоні. Всі операції по складанню чарунок проводилися в сухому боксі,

заповненому аргоном та осушеному P_2O_5 . Виготовлені чарунки витримували до досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив 2,75 – 3,4 В.

Електрохімічне вкорінення йонів літію проводили в гальваностатичному режимі за густиною струму 40 мкА/см^2 на устаті TIONIT P2.00-xx (Україна).

1.2. Методи дослідження та розрахунків.

Енергетичну спроможність катодного матеріалу визначали за формулою:

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

де x – кількість еквівалентів Li, що задіяна в процесі струмоутворення;

n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно-відновного процесу;

F – стала Фарадея;

M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-“господаря” відповідно;

I – розрядний струм;

t – час розряду.

Експлуатаційні параметри електрохімічних елементів (питому ємність C_n і питому енергію E_n), виготовлених на основі досліджуваних матеріалів, розраховували за формулою:

$$C_n = It/m, \quad (2)$$

а питому енергію за площею під розрядною кривою $U = f(C_n)$.

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

Для вимірювання питомої електропровідності матеріалів використовували конденсаторну систему, яка складалася з двох металевих електродів, між якими знаходився досліджуваний зразок. Імпедансні годографи $Z' = f(Z'')$, де Z' та Z'' дійсна та уявна частина комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$, j – уявна одиниця) отримували у діапазоні частот 10^{-3} - 10^5 Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ. Розрахунок параметрів еквівалентних електричних схем здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми Zview-2.

Із врахуванням геометричних параметрів зразків розраховувались питомі значення опорів, електропровідностей та частотні залежності електричних параметрів згідно рівняння:

$$\rho^* = \rho' - j\rho'', \quad (3)$$

де $\rho' = Z'A/d$;

$\rho'' = Z''A/d$;

A і d – площа поверхні електроду і товщина зразка відповідно.

Комплексну питому провідність визначали із співвідношень:

$$\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma'', \quad (4)$$

де $\sigma' = \rho'/M$;

$\sigma'' = \rho''/M$;

$$M = |Z^*|^2 (A/d)^2 \quad [13].$$

Повну провідність визначали за формулою:

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (5)$$

II. Результати та обговорення

1. Імпедансні годографи (рис. 2) для обох зразків суттєво відрізняються як за формою, так і за величиною дійсного та уявного опорів, що вказує на різні механізми поширення синусоїдального сигналу через досліджувані системи та приналежність отриманих матеріалів до різних класів щодо їх провідних властивостей.

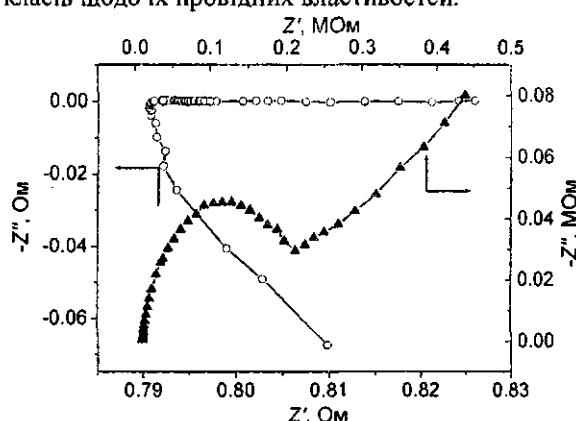


Рис. 2. Діаграми Найквіста для композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (о-о) та пірогенного Al_2O_3 (▲-▲).

Зокрема, для пірогенного оксиду алюмінію діаграма Найквіста є типовою для полідисперсних діелектричних чи напівпровідникових матеріалів із низькою питомою провідністю [14], в яких поширення сигналу відбувається як по межах між частинками, так і через саму частинку. У високо- та середньочастотній ділянці діаграма виглядає деформованим півколом; низькочастотна ділянка має вигляд прямої лінії, нахил якої до дійсної осі є меншим за 45° . Подальша аналіза проводилася шляхом підбору еквівалентної електричної схеми, що являє собою спрощену модель реальних процесів в досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Оскільки пірогенний оксид алюмінію являє собою ансамбль мікродисперсних частинок із високою питомою поверхнею, а отже і розвиненою межею розділу фаз, то, очевидно, це повинно відбиватися і в елементах схеми. Зокрема, для вказаної діаграми була підібрана електрична еквівалентна схема, яка показана на рис. 3 а. У даній схемі опір R_1 відображає опір підвідних проводів, контактів та межі розділу метал-зразок, ланка $CPE_2 \parallel R_2$ відповідає за передачу сигналу через міжзеренні

бар'єри, $CPE_3 \parallel R_3$ – передачу сигналу в об'ємі частинок, елемент CPE_3 описує дифузійні обмеження в системі. Оскільки процеси поширення сигналу по міжзеренних межах і в об'ємі частинок є частотно нерозділеними (на це вказує деформована дуга), тобто описуються близькими за значеннями постійними часу $\tau = RC$, то існує певна складність в однозначному визначенні параметрів схеми. У запропонованій моделі значення опору R_1 становить близько 9700 Ом. Елемент CPE_2 , який характеризує міжзеренну ємність, має значення 2,71 мкФ, а електричний опір цієї ділянки становить 177,5 кОм. Параметри, які характеризують об'єм частинки, у порівнянні з параметрами міжчастинкових меж, є меншими. Зокрема, $CPE_3 = 0,69$ мкФ, а $R_3 = 30,1$ кОм.

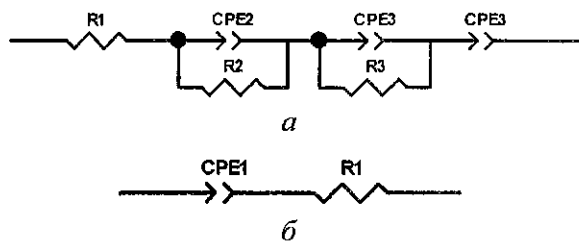


Рис. 3. Еквівалентні електричні схеми для діаграм Найквіста, які отримані для конденсаторних систем на основі пірогенного Al_2O_3 (а) та композиту Al_2O_3 – графен (б).

2. Зовсім інша картина спостерігається для композиту Al_2O_3 – графен. Якісний вигляд діаграми Найквіста (рис. 2) для даного зразка вказує на те, що його можна віднести до матеріалів з електронним типом провідності. Характерною особливістю частотної поведінки опорів є перехід значень уявного опору Z'' з від'ємної півплощини в додатну, що вказує на домінування індуктивної поведінки над ємнісною в околі частот $f = 10^5 \div 400$ Гц. За $f < 400$ Гц величина Z'' набуває достатньо малих значень, які не перевищують 1 мОм. Значення дійсного опору Z' практично не залежить від частоти і становить близько 0,8 Ом. Проведена аналіза дала можливість побудувати еквівалентну схему для даного композиту (рис. 3 б), в якій послідовно до елемента постійної фази CPE_1 підключено опір R_1 . Зазначимо, що імпеданс елемента CPE розраховують за формулою:

$$Z_{CPE} = CPE_T (j\omega)^{-CPE_P}, \quad (6)$$

де параметер CPE_P враховує фазове відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. Для даного випадку значення $CPE_P \approx -0,8$, що вказує на індуктивний характер елемента CPE_1 . Значення CPE_T становить 0,1 мкГн. Що стосується опору R_1 , то, згідно моделювання, він рівний 0,79 Ом. Можна стверджувати, що модифікація оксиду алюмінію вуглецем створює на поверхні частинок оксиду струмопровідний шар, який, в першу чергу, дозволяє зменшити на декілька порядків значення опору матеріалу, і, по-друге, за допомогою якого відбувається передача сигналів між

електродами конденсаторної системи, минаючи об'єм частинки (так званий приповерхневий механізм провідності).

3. Істотною відмінністю діаграм Найквіста для обох зразків зумовлюватиме і різницю між питомою електропровідністю обох зразків. На основі співвідношень, наведених вище, з урахуванням геометричних параметрів (товщини і діаметра матеріалу) розраховувалися значення дійсної, уявної і повної електропровідності та їх залежність від частоти (рис. 4).

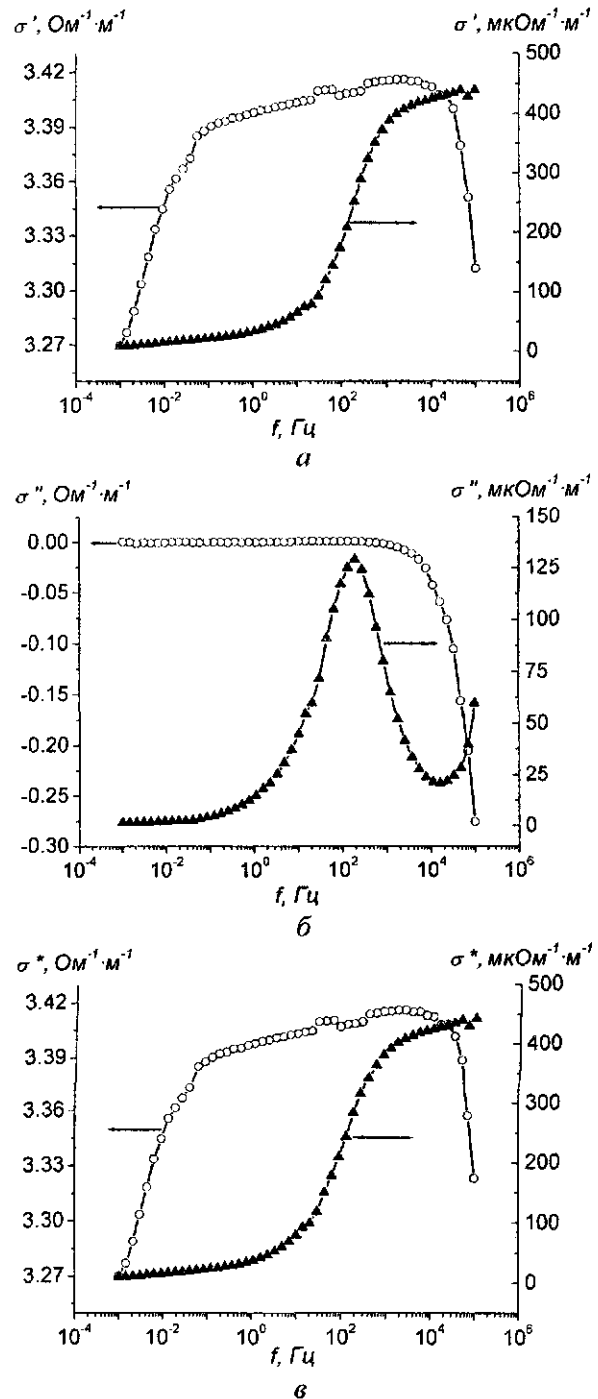


Рис. 4. Залежність дійсної (а), уявної (б) та повної (в) електропровідностей від частоти для композиту Al_2O_3 – графен (–○–) та пірогенного Al_2O_3 (–▲–).

Оскільки значення дійсної частини електричної провідності для обох зразків в декілька разів є більшими за величину уявної частини провідності, то внесок останньої в повну провідність композиту є незначним. Представлення частотної залежності провідності в напівлогаритмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності матеріалу шляхом екстраполяції кривої до її перетину із віссю σ (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм). Отримана таким чином величина повної питомої електропровідності складає $3,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що на 6 порядків вище значення електропровідності для пірогенного Al_2O_3 (згідно наведеної вище методики воно становить $4,3 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Для суміші пірогенного оксиду алюмінію із ацетиленовою чаддю значення питомої електропровідності складає $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, що в 17 разів менше, ніж для композитного матеріалу Al_2O_3 – графен. Основною причиною такої відмінності є утворення графенових шарів на поверхні частинок пірогенного оксиду алюмінію в процесі синтезу композиту, які і обумовлюють збільшення його питомої електропровідності. Таким чином, карбонізація частинок пірогенного оксиду алюмінію дозволяє не тільки підвищити його питому електропровідність, але й за рахунок цього уникнути використання струмопровідної добавки під час виготовлення електродів для літійових джерел живлення на його основі.

4. Сформовані описаним вище способом електрохімічні джерела струму піддавалися гальваностатичному розряду. Із розрядних кривих (рис. 5) розраховувалися значення ступеня вкорінення x , питомої ємності C_n та питомої енергії E_m (табл. 1) досліджуваних матеріалів.

Таблиця 1
Розрядні характеристики гальванічних джерел струму

Матеріал катоду	x	C_n , $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	E_m , $\text{мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$
Al_2O_3 – графен	0,63	164	322
Al_2O_3 – чадь	0,33	86	138

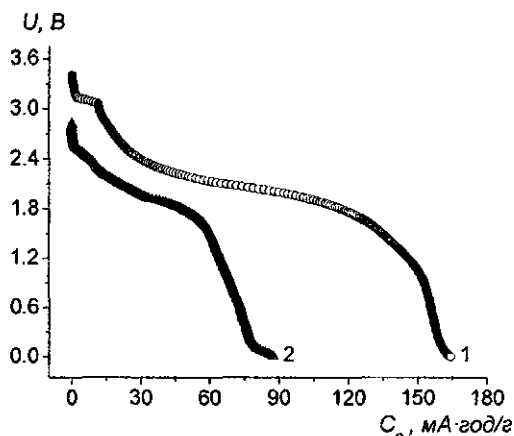


Рис. 5. Розрядні криві гальванічних джерел з катодами на основі Al_2O_3 – графен (1) та Al_2O_3 – чадь (2).

З рис. 5 видно, що нашарування графену на оксид алюмінію підвищує електрохімічний потенціал системи $\text{Li} | \text{Al}_2\text{O}_3$ – графен з 2,8 В до 3,4 В. Згідно даних табл. 1, значення енергетичної ємності C_n для композиту Al_2O_3 – графен є більшим приблизно у 2 рази, а питомої енергії – більш, ніж у 2,3 рази. На розрядних кривих обох зразків явно простежуються декілька інтервалів вкорінення йонів літію, які відповідають за формування сполук вкорінення $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ і поверхневого твердотільного шару фториду літію [15]. Останній процес є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу фаз електроліт / катод.

5. Для ідентифікації електрохімічних процесів, які відбуваються не тільки під час першого розряду, але й при його циклюванні, були отримані циклічні вольтамперограми (CV-криві) композиту Al_2O_3 – графен (рис. 6). Як бачимо з рис. 6 та даних табл. 2, процес електрохімічного вкорінення йонів літію в даний матеріал має незворотній характер. CV-криві для трьох циклів характеризуються явно вираженою несиметричністю відносно нульового струму ($I = 0$), а також відмінністю в кількості пропущеного заряду під час анодної і катодної поляризації. Даний факт свідчить про формування в процесі розряду заряду проникливого для йонів літію пасивуючого покриття, основна частка якого формується під час першого розряду. Крім цього, під час першого розряду реєструється інтенсивний розмитий пік поблизу напруги 0,44 В, площа під яким становить 4,4 мкВ і який під час наступних циклів зникає. Найбільш ймовірно, наявність даного піку можна приписати утворенню нестехіометричної сполуки $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$. Під час наступних циклів величина заряду як під час катодної, так і анодної поляризації, зменшується, а відношення $Q_{\text{розр}} / Q_{\text{зар}}$ має тенденцію до виходу на стає значення.

6. Незворотний характер процесу вкорінення підтверджується також даними гальваностатичного циклювання елементів. Зокрема, для гальванічного джерела з катодом на основі Al_2O_3 – чадь незворотна ємність, після першого розряд-зарядного циклу, становить 92%, для джерела з

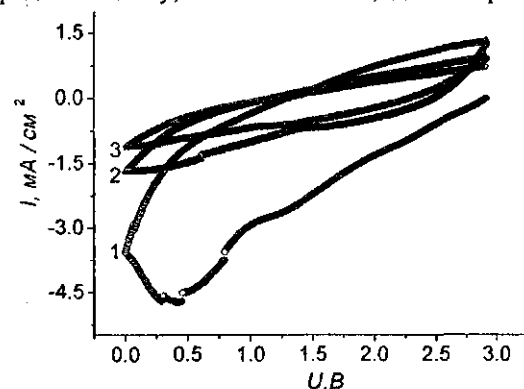


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми гальванічного джерела з катодом на основі Al_2O_3 – графен для перших трьох циклів.

Величина перенесеної електрики під час заряд / розрядних процесів

I цикл			II цикл			III цикл		
$Q_{розр}$ Кл	$Q_{зар}$ Кл	$Q_{розр} / Q_z$ ар	$Q_{розр}$ Кл	$Q_{зар}$ Кл	$Q_{розр} / Q_z$ ар	$Q_{розр}$ Кл	$Q_{зар}$ Кл	$Q_{розр} / Q_z$ ар
2,64	0,39	6,77	0,94	0,35	2,69	0,61	0,29	2,10

катодом Al_2O_3 – графен – 95%. Під час наступних циклів величина незворотної ємності для обох матеріалів зменшується і становить, наприклад, для 5 циклу 17 і 29% відповідно.

Висновки

1. Проведені дослідження дозволили з'ясувати, що діаграма Найквіста пірогенного оксиду алюмінію є типовою для полідисперсних діелектричних матеріалів із низькою питомою провідністю. Проте, для порошкового композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен вона є іншою і вказує на електронний тип провідності матеріалу.

2. Повна питома електропровідність частинок пірогенного Al_2O_3 становить $4,3 \text{ мкОм}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, тоді як для частинок композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен (масове співвідношення Al_2O_3 : С = 4,6 : 1) вона дорівнює $3,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Для механіч-

ної суміші частинок пірогенного Al_2O_3 з ацетиленовою чаддю аналогічного складу ця величина складає $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

3. Нашарування графену на частинки Al_2O_3 підвищує електрохімічний потенціал системи $Li | Al_2O_3$ – графен з 2,8 до 3,4 В.

4. Під час повного розрядження гальванічного джерела на основі композиційного матеріалу Al_2O_3 – графен питома ємність та питома енергія становлять $164 \text{ МА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $322 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ відповідно. Дані показники для катодного матеріалу Al_2O_3 – чадь є значно меншими і, відповідно, рівними $86 \text{ МА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ та $138 \text{ мВт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

5. Незворотна втрата енергетичної ємності гальванічних джерел під час їх розряду-заряду пов'язана з побічними хемічними реакціями, а саме – з утворенням пасивуючого покриття LiF на поверхні частинок катодних матеріалів.

Література

1. Idota Y., Kubota T., Matsuduj A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // Science. – 1997. – V. 276. – P. 1395-1397.
2. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // Nature. – 2000. – V. 407. – P. 496-499.
3. Миронюк І.Ф., Лобанов В.В., Остафійчук Б.К., Григорчак І.І., Ільницький Р.В., Лісовський Р.П. Інтеркаляція літію в TiO_2 : енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2000. – Вип. 1. – С. 61-72.
4. Миронюк І.Ф., Огенько В.М., Остафійчук Б.К., Мандзюк В.І., Григорчак І.І. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літійових джерелах з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, №4. – С. 661-667.
5. Айлер Р. Хімія кремнезема: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 2. – 721 с.
6. Patil K.S., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials. Combustion synthesis, properties and applications. – Copyright © by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008. – 345 p.
7. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Хімія и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. – Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 309 с.
8. Миронюк І.Ф., Яремчук Б.М., Гергель Т.В., Мандзюк В.І. Закономірності росту частинок пірогенного кремнезему за умов турбулентності реакційного середовища // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, №4. – С. 731-740.
9. Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Якубовський Р.Р., Коцюбинський В.О. Атомна будова та морфологія наночастинок пірогенного кремнезему // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, №2. – С. 409-418.
10. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – Москва: Высшая школа, 1990. – 240 с.

11. Прикладная электрохимия / [Агладзе Р. И., Ваграмян Т. А., Гофман Н.Т. и др.]; под ред. А.П. Томилова. – [3-е изд.]. – Москва: Химия, 1984. – 520 с.
12. Барсуков В.З., Ильин Е.А., Яскула М. Новые активные материалы для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2, №4. – С. 153-1164.
13. Abdullah M.H., Yusoff A.N. Complex impedance and dielectric properties of an Mg-Zn ferrite // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – V. 233. – P. 129-135.
14. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – Москва: Наука, 1991. – 331 с.
15. Perla B. Balbuena, Wang Y. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. – Imperial college press, 2004. – 407 p.

Мандзюк Володимир Ігорович – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки.

Миرونюк Іван Федорович – доктор хімічних наук, завідувач кафедри органічної та аналітичної хемії.

Гуменяк Валентина Василівна – аспірант кафедри органічної та аналітичної хемії.

Рецензент

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

БІОЛЬОГІЧНА ХЕМІЯ

О.Г. Сіренко. Вплив біопрепаратів на проростання насіння та ріст кипарисовика Лавсона.....88

ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, В.В. Гуменyak. Електрохімічна інтеркаляція йонів літію в композиційний матеріал Al_2O_3 – графен.....95

О.В. Морущко, М.Я. Сегін, І.М. Будзуляк, І.А. Климишин, Р.В. Ільницький, Л.С. Яблонь, Т.Л. Потапенко. Термічна модифікація TiO_2 : вплив на структуру та параметри інтеркаляційного струмоутворення.....102

ХЕМІЯ МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІЯЛІВ

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Дослідження властивостей полігліколевих мастил для етиленових компресорів високого тиску.....107

Г.О. Сіренко, О.В. Кузишин, Р.В. Гриневич. Дослідження антифрикційних властивостей полігліколей.....121

ФАХОВА ІНОЗЕМНА МОВА ДЛЯ ХЕМІКІВ

М.І. Мартинюк, О.В. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Французька мова).....135

О.В. Кузишин, Г.О. Сіренко. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Англійська мова).....146

О.В. Шийчук, О.В. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Польська мова).....157

О.В. Кузишин, П.Р. Кузишин. Навчальна програма вивчення курсу «Фахова іноземна мова для хеміків» (Німецька мова).....168

НАВЧАЛЬНІ ПРОГРАМИ З ХЕМІЇ

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.М. Солтис. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Тепло- і масообмін у хемічній технолоґії».....177

ХЕМІЧНІ НОВИНИ

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко. Нові хемічні первні внесено до Періодичної таблиці: № 114 – Флеровій (Fl) та № 116 – Ліверморій (Lv).....181

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....186