

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

Фізико-технічний факультет

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

В.О. Коцюбинський, В.М. Бойчук

Наноматеріали у пристроях генерації енергії

Курс лекцій



м. Івано-Франківськ

2021



ББК 32.86я73

*Рекомендовано до друку Вченою радою Фізико-технічного факультету
ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” (протокол №7 від 6 квітня 2021 року)*

Рецензенти:

Горічок Ігор Володимирович, професор кафедри фізики і хімії твердого тіла
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
доктор фізико-математичних наук

Рачій Богдан Іванович, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Коцюбинський В.О. , Бойчук В.М. Наноматеріали у пристроях генерації енергії: [Електронний ресурс] /

Володимир Олегович Коцюбинський, Володимира Михайлівна Бойчук. Наноматеріали у пристроях генерації енергії. Курс лекцій / Фізико-технічний факультет; ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”. – Івано-Франківськ, 2021. – 287 с.– Режим доступу : <http://lib.pu.if.ua/e-library.php>

Навчально-методичний посібник є розробкою лекційного курсу з Наноматеріалів у пристроях генерації енергії для студентів спеціальностей природничого та технічного напрямку. Основна увага курсу зосереджена на описі властивостей та методів формування наноматеріалів, зокрема на вуглецевих матеріалах, поясненні роботи основних типів джерел енергії: гальванічних, сонячних та паливних елементів, що дає можливість студенту набути відповідних загальних та фахових компетентностей. Посібник призначений для допомоги студентам денної та заочної форми навчання та викладачам під час вивчення курсів «*Наноматеріали*» та «*Джерела енергії*».

ББК 32.86я73

© Коцюбинський В.О., Бойчук В.М., 2021

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2021



ЗМІСТ

Лекція 1. Наноматеріали. Поверхня

Лекція 2. Розчини. Нуклеація

Лекція 3. Методи отримання наноматеріалів

Лекція 4. Електрохімічні процеси. Гальванічні джерела енергії

Лекція 5. Гальванічні джерела енергії

Лекція 6. Вуглецеві наноматеріали: отримання, властивості, застосування в пристроях накопичення енергії

Лекція 7. Сонячні елементи

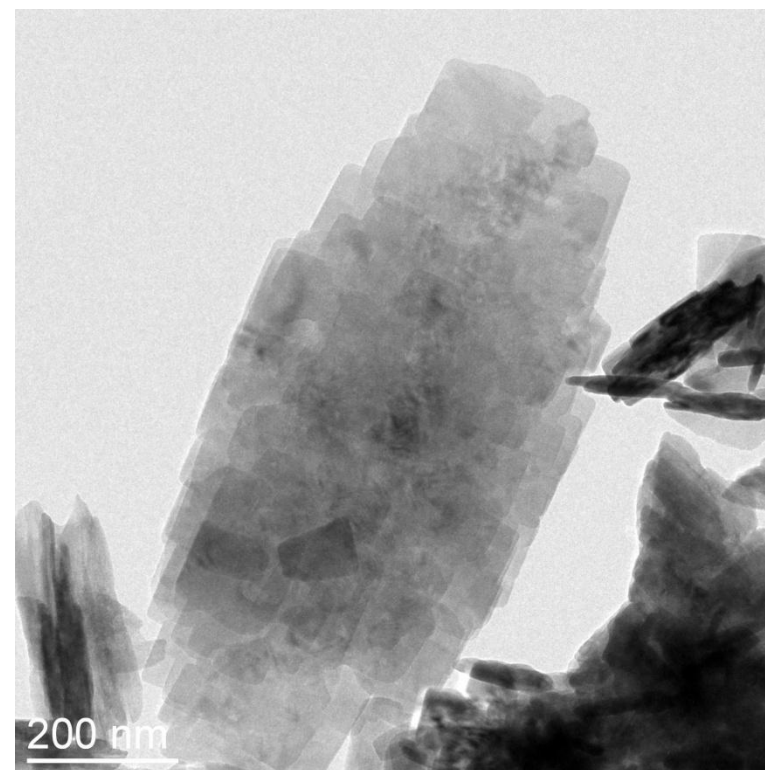
Лекція 8. Паливні елементи



Лекція 1

Наноматеріали. Поверхня.

1. Наноматеріали та нанотехнології
2. Термінологія
3. Типи наноматеріалів
4. Причини зміни властивостей
5. Особливості властивостей наноматеріалів
6. Класифікація наноматеріалів
7. Характеристики дисперсних систем
8. Пористість
9. Ліюфільні та ліюфобні системи
10. Хімічна термодинаміка
11. Поверхнева енергія
12. Тиск під викривленою поверхнею
13. Адсорбція



Нанокристал LiFePO_4 –
найперспективнішого катодного матеріалу
для літєвих джерел струму

Синтезовано на кафедрі МІНТ в березні 2014 року



Історія предмету

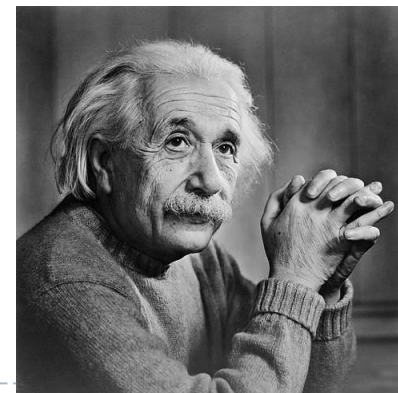
400 р. до н.е. - Грецький філософ **Демокріт** вперше використав слово "атом", що в перекладі з грецького означає "нерозколюваний " для опису найменшої частки речовини.



1883 - **Джордж Істмен** (засновник компанії Kodak) винайшов фотоплівку, що стала прикладом першого використання нанотехнологій.



1905 - Швейцарський фізик **Альберт Ейнштейн** опублікував роботу, в якій довів, що розмір молекули цукру становить приблизно 1 нанометр.

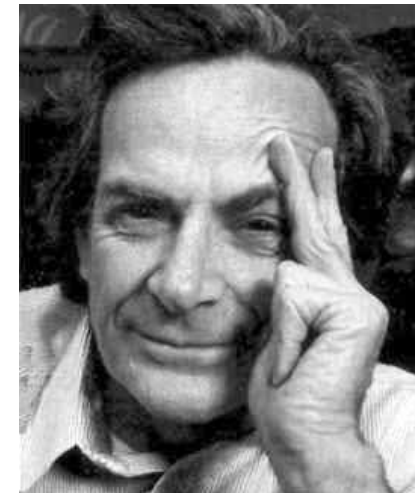


Історія предмету



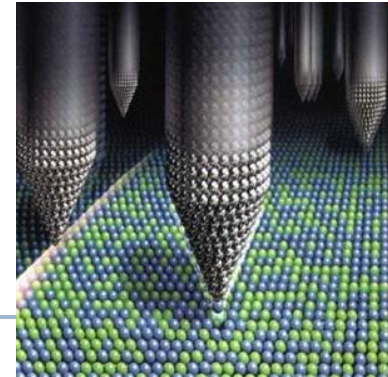
1931 - Німецькі фізики **Макс Кнолл і Ернст Руска** створили просвічуючий електронний мікроскоп

1959 - Професор Каліфорнійського технологічного інституту **Річард Фейнман** виступив з доповіддю «Там внизу багато місця» («There's Plenty of Room at the Bottom») на щорічній зустрічі Американського фізичного товариства. Фейнман припустив, що можливо механічно переміщувати одиночні атоми, за допомогою маніпулятора, принаймні, такий процес не суперечить фізичним законам



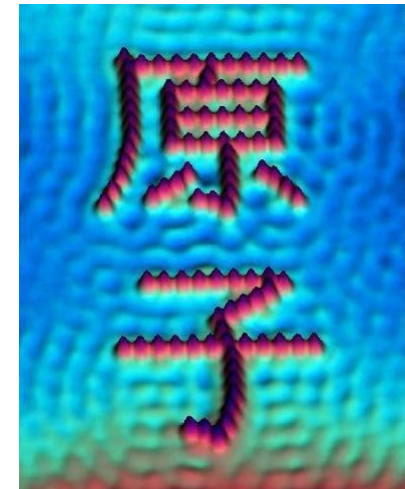
Історія предмету

1968 - **Альфред Чо** і **Джон Артур** обґрунтували теоретичну можливість використання нанотехнологій у вирішенні задач обробки поверхонь і досягнення атомної точності при створенні електронних приладів.



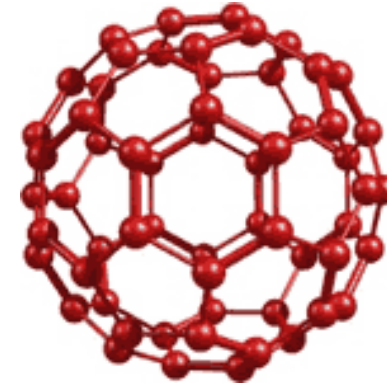
1974 - Японський фізик **Норіо Танігучі** ввів у науковий обіг слово "нанотехнології".

1982 - Німецькі фізики **Герд Бінніг** і **Генріх Рорер** створили скануючий тунельний мікроскоп, здатний показувати окремі атоми.

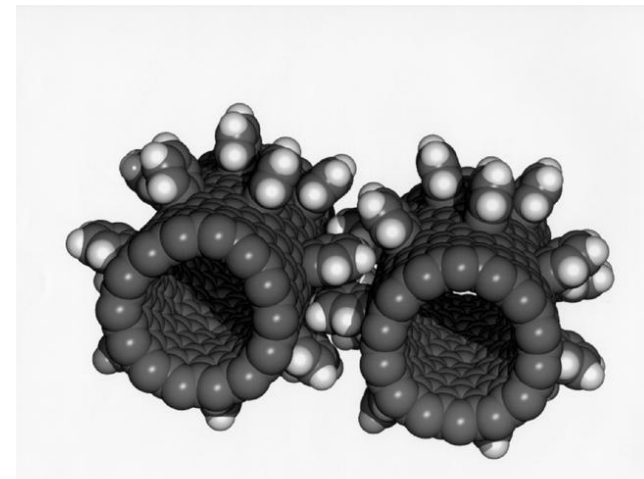


Історія предмету

1985 - Американські фізики **Роберт Керл, Херольд Крото і Річард Смейлі** створили технологію, що дозволяє точно вимірювати предмети, діаметром в один нанометр і відкрили фулерени - молекули, що складаються з 60 атомів вуглецю, розташованих у формі сфери.



1986 - Футуролог **Ерік Дрекслер** опублікував книгу, в якій передбачав, що нанотехнологія незабаром почне активно розвиватися.



Шестерні були розроблені в 2004 році. Тіла шестерень - нанотрубки, зубці - молекули карбіду бору

Історія предмету

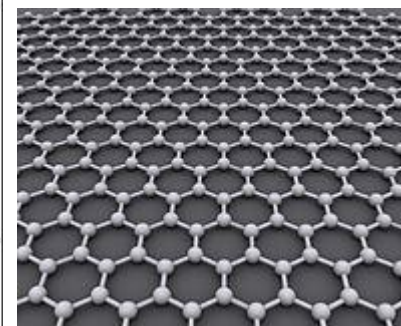
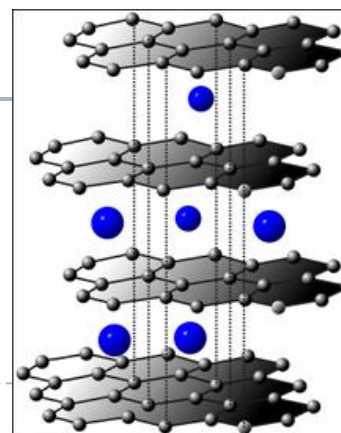
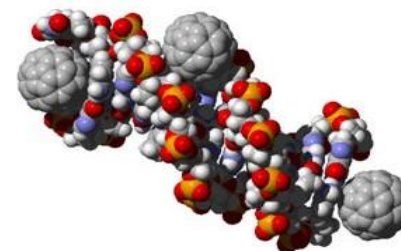
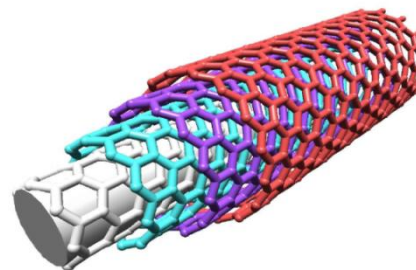
Наноматеріали та нанотехнології

1991 - Японський професор **Суміо Ліджіма**, що працював в компанії NEC, використовував фулерени для створення вуглецевих трубок (або нанотрубок) діаметром 0,8 нм. На їх основі в наш час випускаються матеріали в сто разів міцніші за сталь.

1999 - Американські вчені - професор фізики **Марк Рід** (Єльський університет) і професор хімії **Джеймс Тур** (Райсський університет) - розробили єдині принципи маніпуляції як однією молекулою, так і їх ланцюжком.

2002 - **Сиз Деккер** з'єднав вуглецеву трубку з ДНК, отримавши єдиний наномеханізм.

2010 – **А. К. Гейму і К. С. Новоселову** була присуджена Нобелівська премія за отримання та опис графену



Для чого це людям

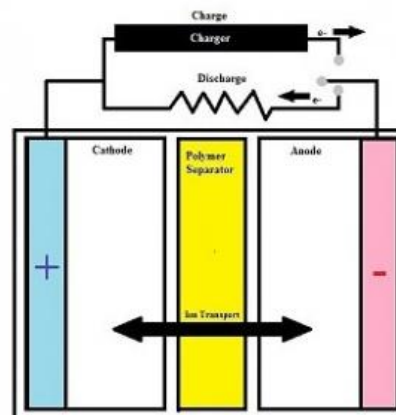
Наноматеріали та нанотехнології

- Прагнення до мініатюризації виробів
- Унікальні властивості матеріалів в наноструктурному стані
- Необхідність розробки і впровадження матеріалів з якісно та кількісно новими властивостями
- Розвиток нових технологічних прийомів і методів, що базуються на принципах самозбірки і самоорганізації
- Практичне впровадження сучасних приладів дослідження, діагностики та модифікації наноматеріалів
- Розвиток і впровадження нових технологій, що представляють собою послідовність процесів літографії, технологій отримання нанопорошків
- Наближення до фундаментальних обмеженням (швидкість світла, співмірність наноструктурних елементів з довжиною хвилі електрона)
- Нові засоби та методи генерації та накопичення енергії

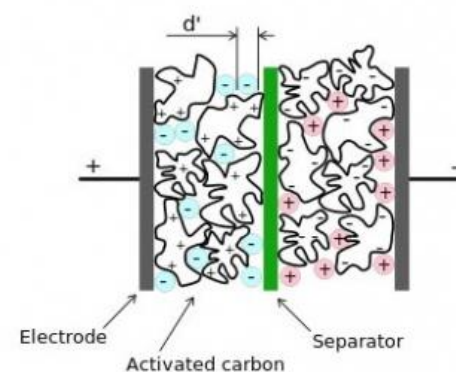
Приклад: метаматеріали



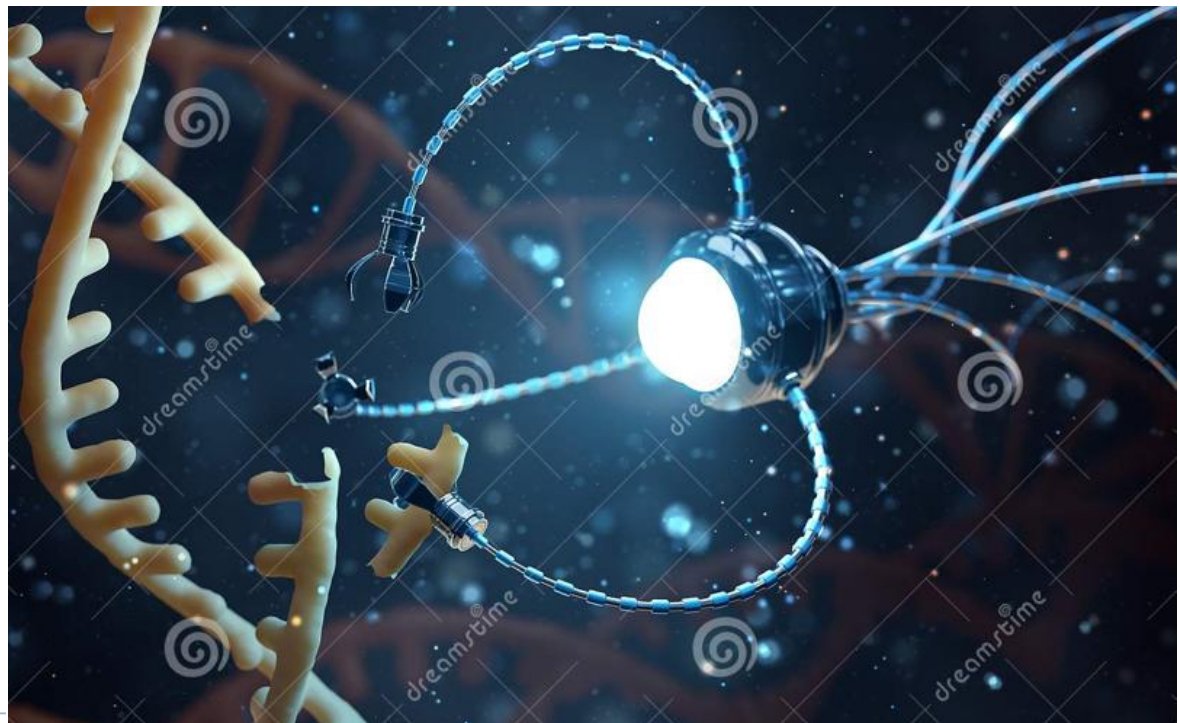
Standard Lithium polymer Battery



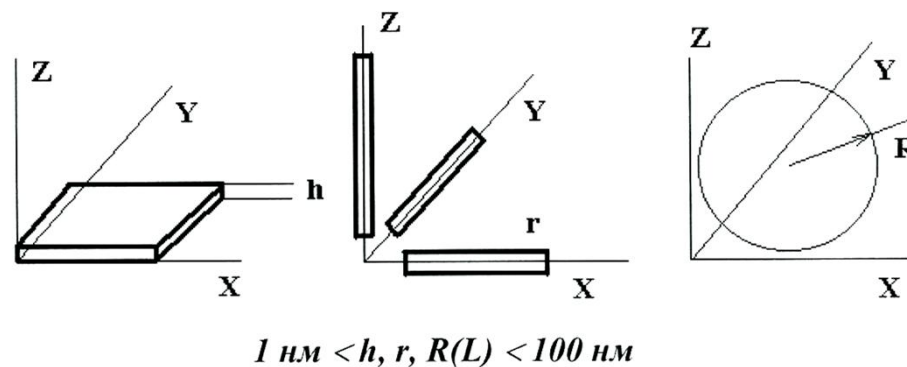
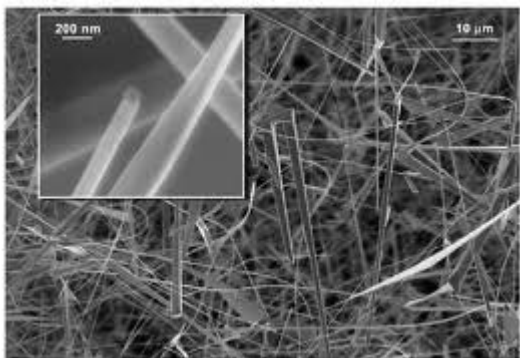
Standard Supercapacitor



Нанотехнологія - це сукупність методів і прийомів, які використовують при вивченні, проектуванні, виробництві та використанні структур, пристроїв і систем, що включають цілеспрямований контроль і модифікацію форми, розміру, інтеграції і взаємодії складових, їх наномасштабного елементів (1-100 нм) для отримання об'єктів з новими хімічними, фізичними, біологічними властивостями.



Наноматеріали - дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких, хоча б в одному вимірі, не перевищують 100 нм і які володіють якісно новими властивостями, функціональними і експлуатаційними характеристиками.



Приклади - тонкі плівки і покриття, нитковидні кристали та полімерні волокна, ультрадисперсні порошки та їх компакти, пори і високодисперсні виділення фаз у моно та полікристалах.

Типи наноматеріалів

Типи наноматеріалів:

- нанопористі структури
- наночастинки
- нанотрубки і нановолокна
- нанодисперсії (колоїди)
- нанокристали і нанокластери

Наноматеріали ділять за призначенням на:

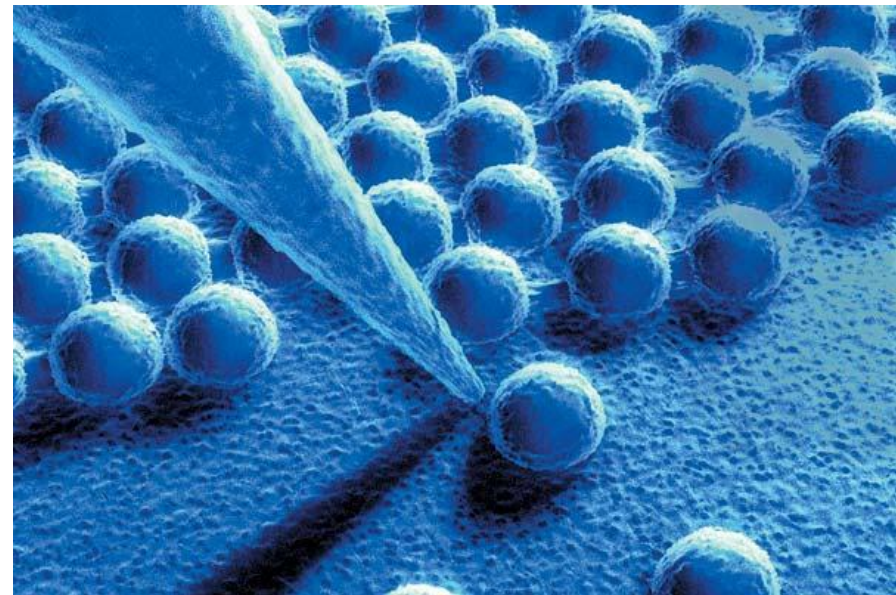
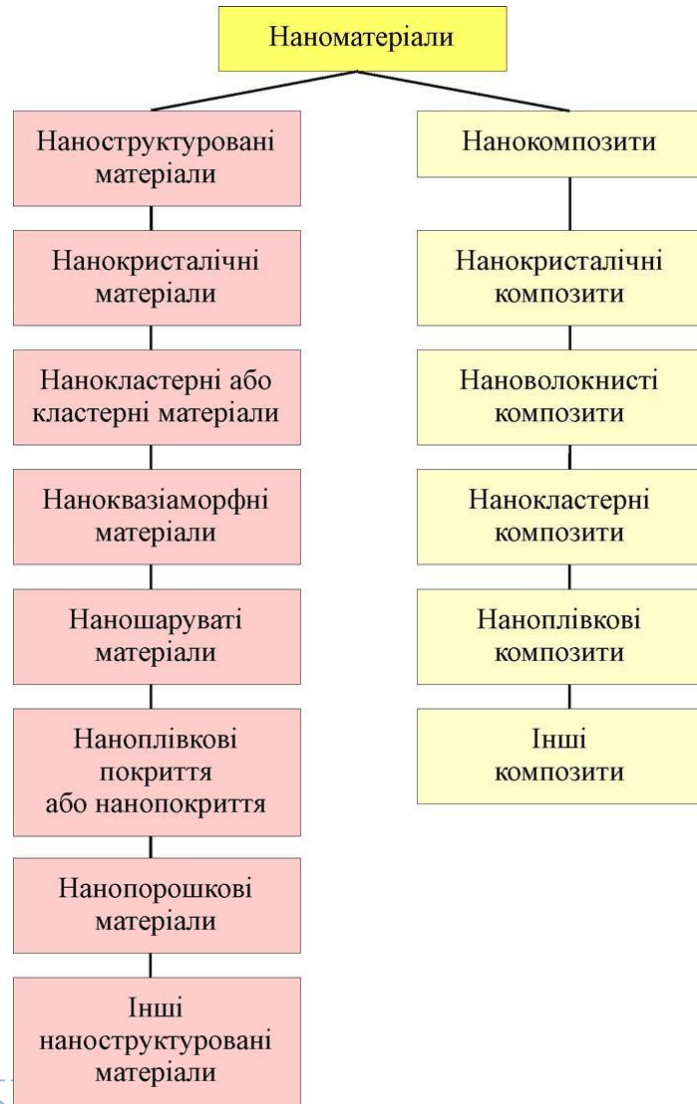
- функціональні
- композиційні
- конструкційні

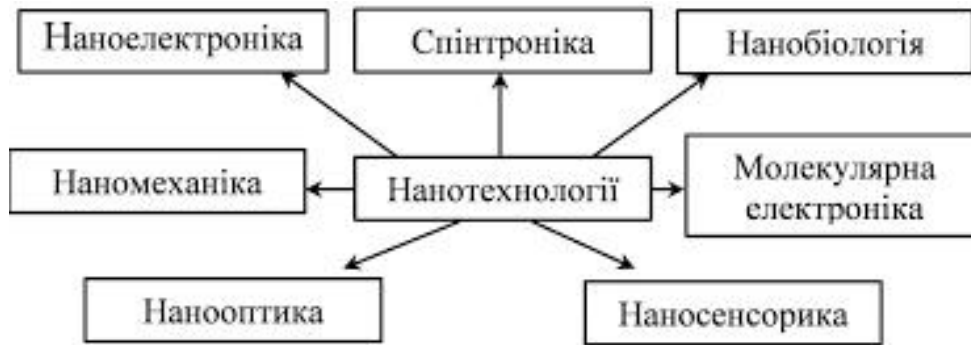
За кількістю вимірів:

нульмірні / квазінульмірні;
одномірні / квазіодномірні;
двомірні / квазідвомірні;
тримірні / квазітримірні.



Типи наноматеріалів

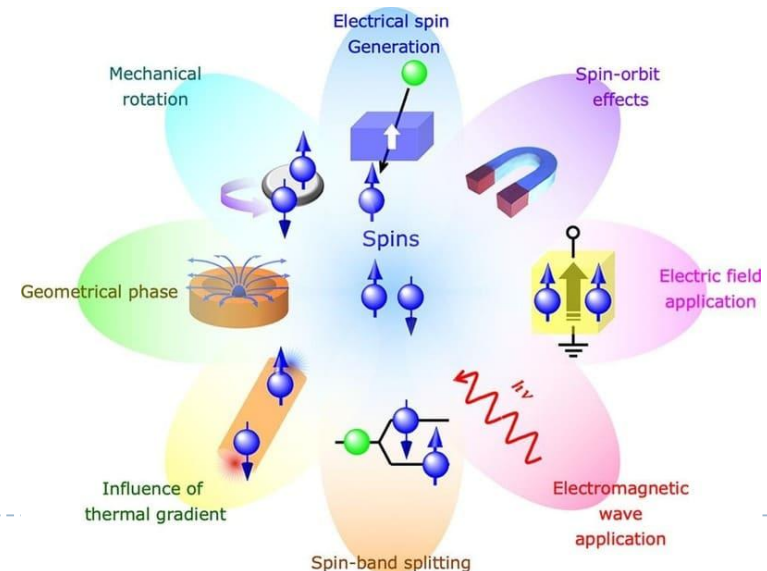
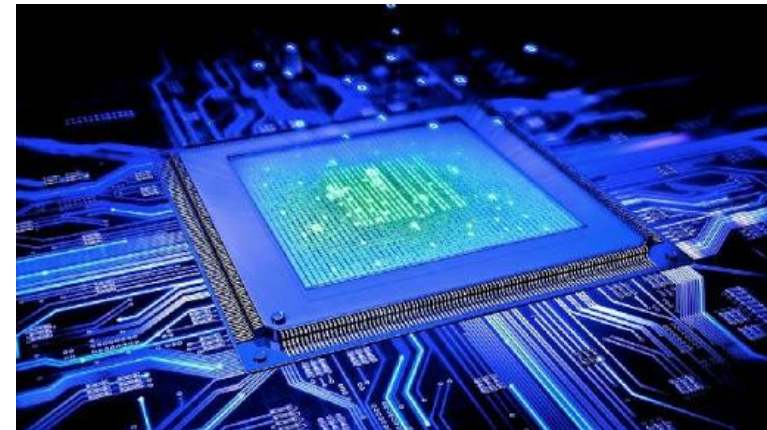




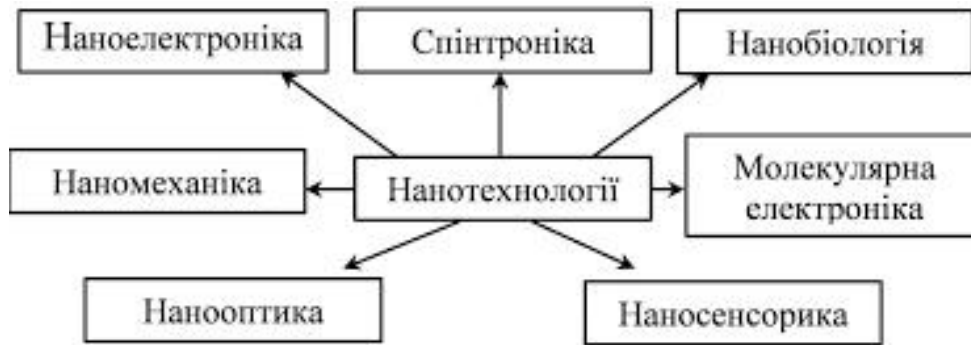
Наноматеріали та нанотехнології

Наноелектроніка – галузь електроніки, яка займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів, меншими за 100 нм, та базується на використанні квантових ефектів в наноструктурах.

Спінтроніка – напрям сучасної електроніки, що базується на використанні спінових ефектів та квантових властивостей спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами (угору та вниз). Зміна орієнтації спінів відбувається за рахунок впливу високої густини струму, що проходить через надтонкі феромагнітні структури (сендвічі). Орієнтація спінів залишається незмінною, якщо джерело поляризованого струму вимикається, тому спінтронні пристрої дуже широко використовуються як головки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО, генератори змінної напруги, контрольовані за струмом, транзистори на ефекті поля.



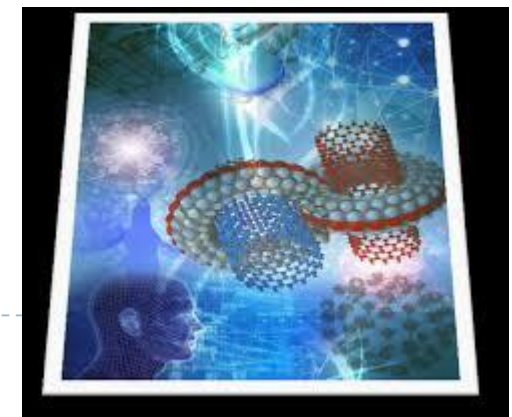
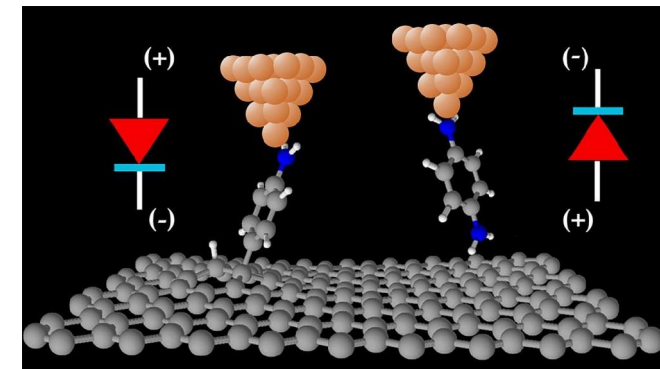
Наноматеріали та нанотехнології

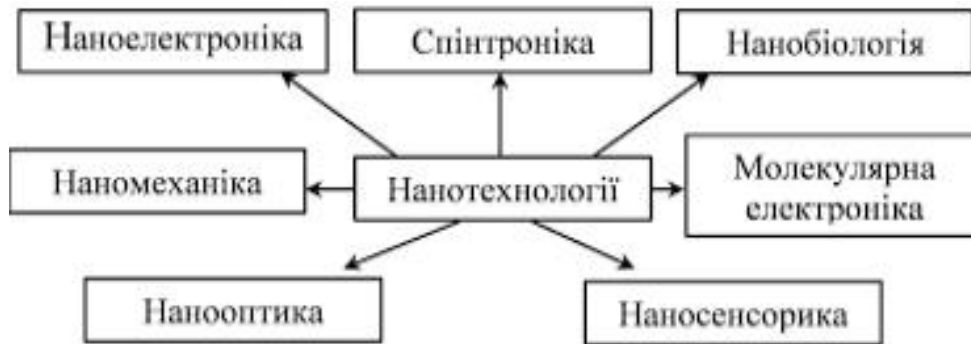


Нанобіологія – галузь біології, присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів у природних біологічних структурах або їх нанобіологічних аналогах. Пізнання на цій основі діючих наномоделей біологічних структур сьогодні становлять основу нанобіології. Досягнення нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина.

Молекулярна електроніка досліджує електронні наносистеми, що містять, як складові частини, поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, що ґрунтуються на використанні процесів самоскладання, включаючи процеси маніпулювання як поодинокими молекулами, так і молекулярними комплексами.

Наносенсорика – галузь науки про сенсорні наносистеми, дія яких ґрунтується на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних і т. п., та їх перетворенні в електричні (біонаносенсиори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але й автоматично виконувати деякі необхідні дії).

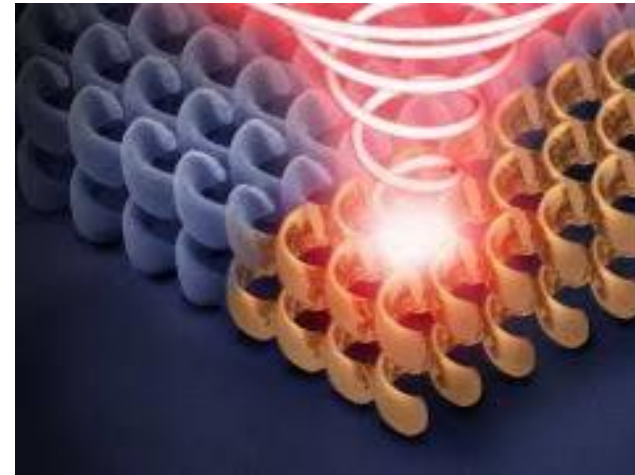




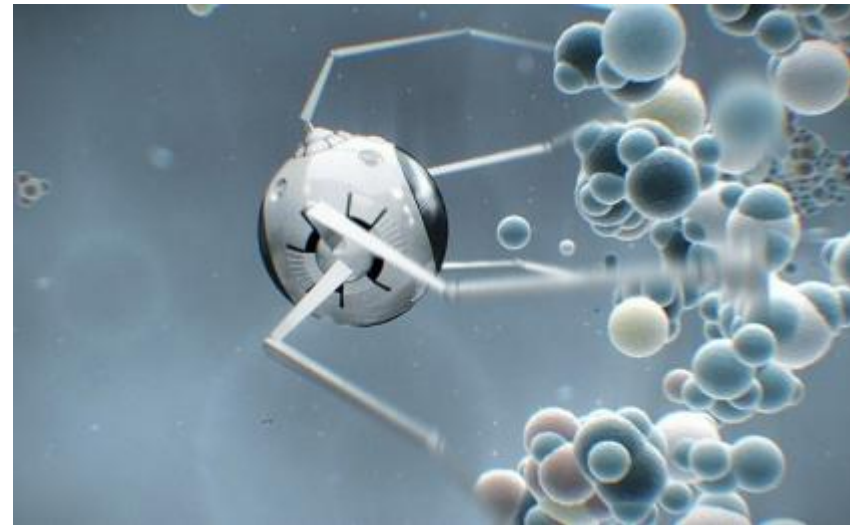
Наноматеріали та нанотехнології

Нанооптика – галузь науки, присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного керування, здійснюючи обробку, зберігання і передачу інформації у вигляді оптичних сигналів.

Перспективним розділом нанооптики є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, що ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання і передачі інформації.

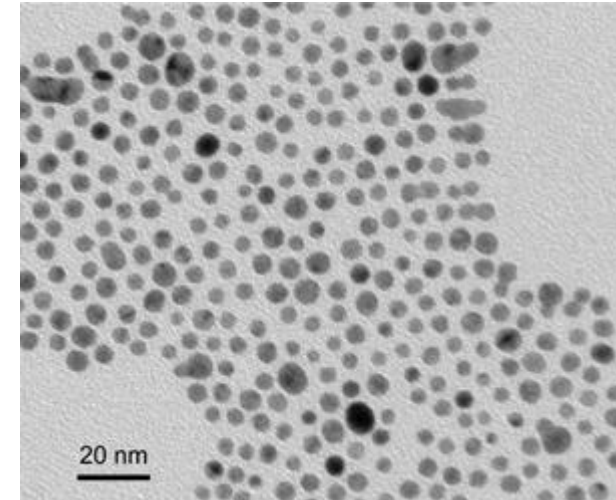


Наномеханіка (наноробототехніка) – галузь техніки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, які дозволяють ефективно здійснювати діагностику й терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозувальні і розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулювання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.



Причини зміни властивостей

Основна – геометричний розмір морфологічного елемента (частка, кристаліт, зерно, пора) стає порівняним з характеристичним кореляційним масштабом фізичного явища або характерною довжиною якого-небудь транспортного процесу в речовині (розмір електричного або магнітного домена, довжина вільного пробігу електронів, довжина хвилі фононів) за умови обмеження законів класичної фізики для невеликої кількості атомів в наночастинці



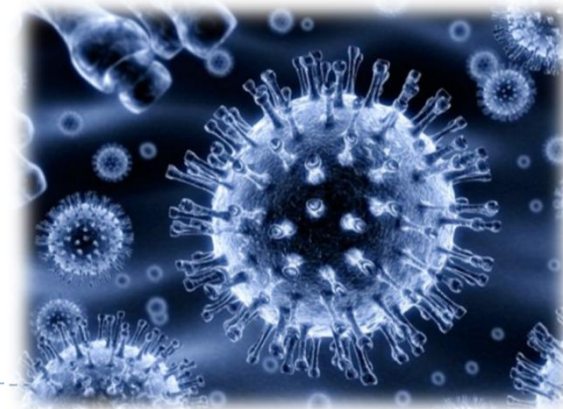
Додаткові

Збільшення поверхневої енергії частинки до значень, співрозмірних з об'ємною енергією.

Екстремальні умови синтезу, що сприяють фіксації нерівноважних (метастабільних) станів.

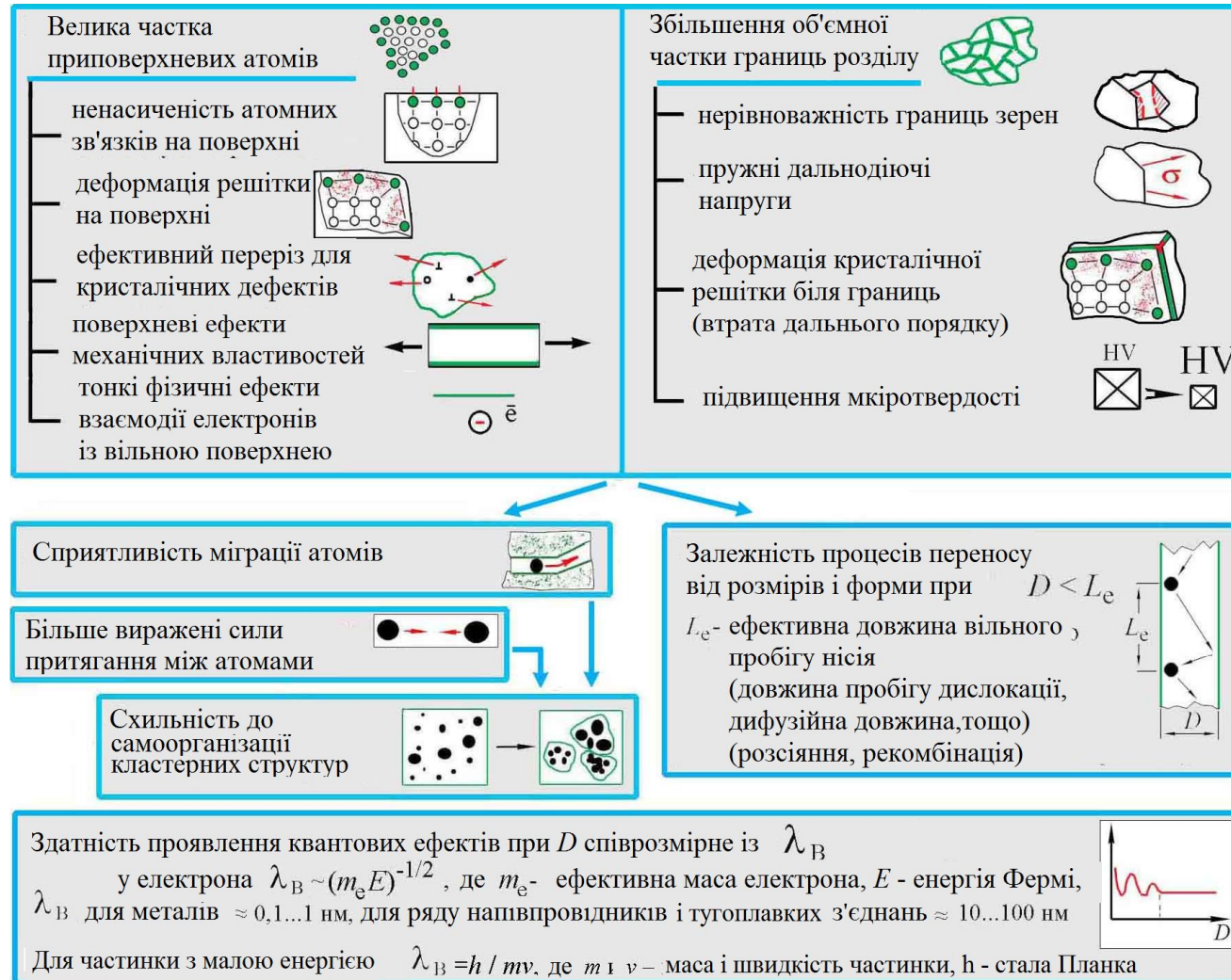


Зміна структурних, магнітних, оптичних, електронних властивостей та реакційної здатності



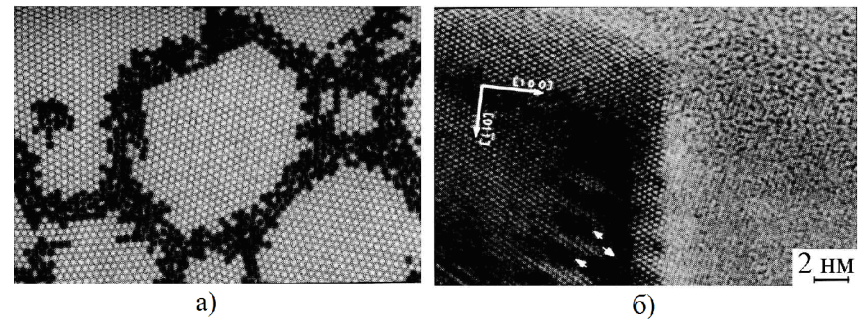
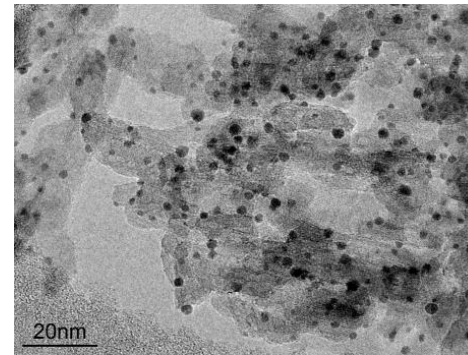
Причини зміни властивостей

Наноматеріали та нанотехнології



Особливості структури наночастинок

- зміна періоду ґратки
- збільшення середньоквадратичних зміщень атомів: динамічних і статичних
- поява мікрвикривлень - неоднорідна деформація
- у твердих розчинах - концентраційна неоднорідність розподілу домішки по радіусу частинки
- у двох-(багато-) фазних системах - фазова неоднорідність
- розупорядкування (аморфізація) зі зменшенням розміру частинок - збільшенням відносної кількості приповерхневої області.
- неоднорідність функції атомного розподілу



а) - атомна модель наноструктурного матеріалу (чорним позначені атоми зернограничної області в яких зсув перевищує 10 % від міжатомних відстаней);
б) - границі зерен в наноструктурній міді (значками відмічено внесені зернограничні дислокації)

Механічні

Збільшення твердості (через відсутність протяжних дефектів) у поєднанні з пластичністю (завдяки розвиненій сітці міжзеренних границь) . Збільшення межі текучості, зменшення порогу ламкості.

Електричні

Залежність опору від розміру часток, напівпровідниковий характер провідності наночастинок металів (через обмежене число вільних електронів).

Зміна температури Кюрі високотемпературних надпровідників із зменшенням розміру частинок.

Магнітні

Залежність намагніченості від розміру часток (максимум для монодоменних). Суперпарамагнетизм (при розмірі частинок менше 1 домена). Гігантський магнітоопір, магнітні рідини, пасти і полімери.

Термічні

Зменшення температур Дебая, плавлення, фазових переходів, спікання на 15 - 20% при збільшенні теплоємності (через зміни спектру фононів).

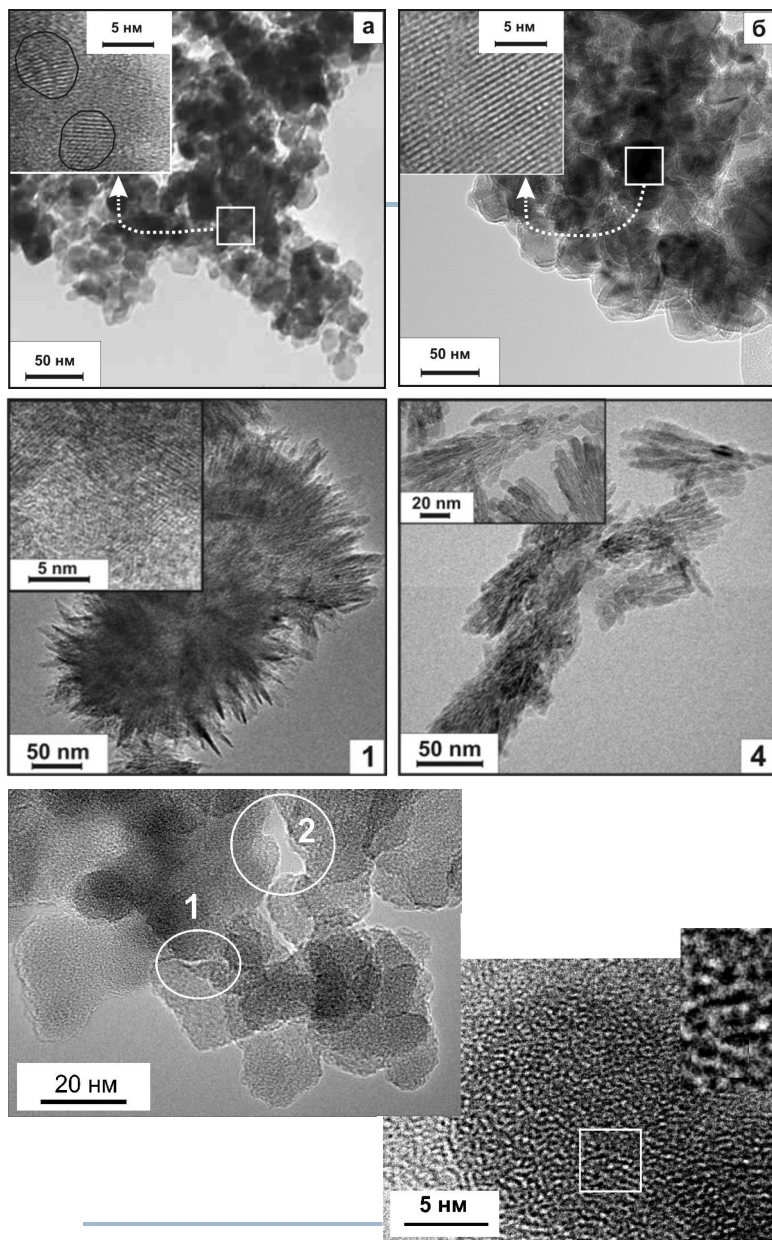
Оптичні

Зміна спектрів випромінювання і поглинання. Збільшене розсіювання, реалізація «чорного тіла».

Хімічні

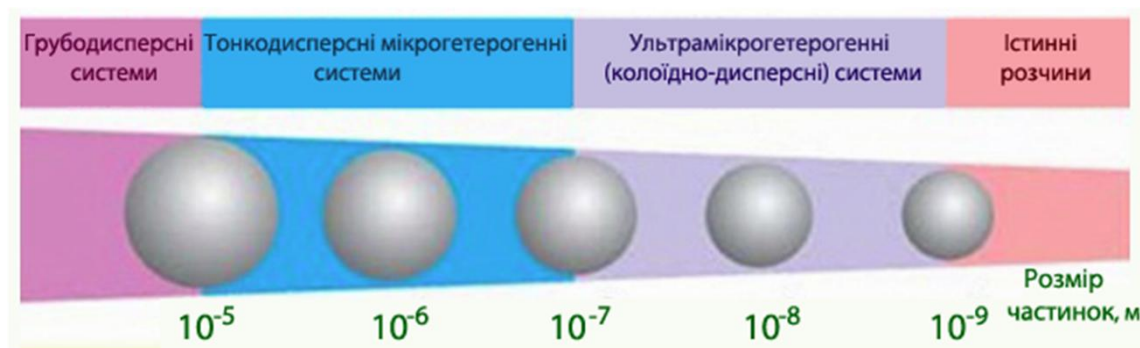
Збільшення розчинності (до 20 - 25%) у кислотах, зниження температури реакцій.





Класифікація наноматеріалів





Дисперсні системи

Дисперсною називають систему, в якій одна речовина (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійному середовищі), причому між ними існує межа розділу фаз

Дисперсні системи складаються як мінімум із двох компонентів

Класифікація дисперсних систем

За відмінностями в агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища

Позначення	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва і приклад
Г/Г	Газоподібна	Газоподібне	Дисперсна система не утворюється
Р/Г	Рідка	Газоподібне	Аерозолі: тумани, хмари
Т/Г	Тверда	Газоподібне	Аерозолі (пил, дим), порошки
Г/Р	Газоподібна	Рідке	Газові емульсії і піни
Р/Р	Рідка	Рідке	Емульсії: нафта, крем, молоко
Т/Р	Тверда	Рідке	Суспензії і золі: пульпа, колоїд, паста
Г/Т	Газоподібна	Тверде	Пористі тіла
Р/Т	Рідка	Тверде	Капілярні системи: рідини в пористих тілах, ґрунт
Т/Т	Тверда	Тверде	Тверді гетерогенні системи: сплави, композити



Дисперсні системи

Характеристики дисперсних систем

Дисперсність - величина, обернена до мінімальному розміру елемента дисперсної фази d

$$D = \frac{1}{d}$$

Ступінь дисперсності дисперсної фази величина рівна мінімальному розміру елемента дисперсної фази d

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1. Грубодисперсні системи | $d > 100 \text{ нм}$ |
| 2. Колоїдно-дисперсні системи | $d = 1 - 100 \text{ нм}$ |
| 3. Молекулярно-іонні системи | $d < 1 \text{ нм}$ |

Питома площа поверхні

$$S_0 = \sum \frac{S}{m} \quad S_0 = \sum \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{D'}{\rho} \quad m - \text{маса частинок дисперсної фази}$$

Питома поверхня активованого вугілля становить $500-1500 \text{ м}^2/\text{г}$, силікагелів - до $800 \text{ м}^2/\text{г}$

Кривизна поверхні

$$H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}$$

Для частинки неправильної форми:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

де r_1 і r_2 - радіуси кривизни поверхонь при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних площин





Мікропористі

Мезопористі

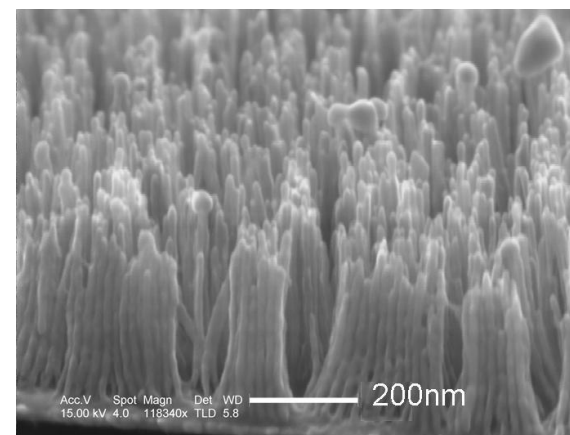
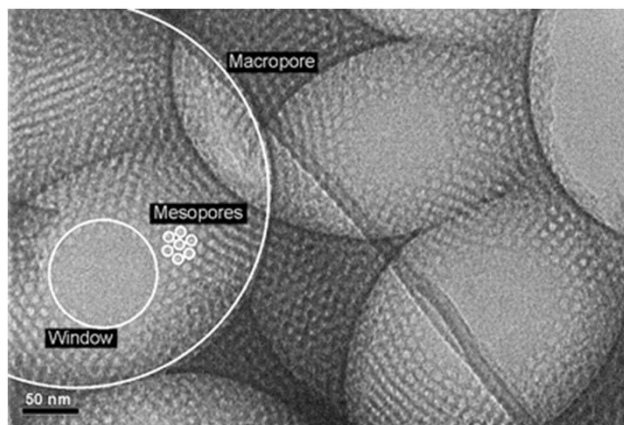
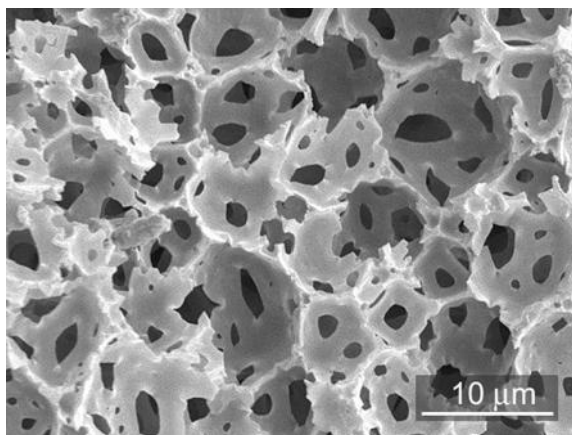
Макропористі

Розмір пор

менше 2 нм

2-50 нм

більше 50 нм



Ліофобні системи – системи, в яких дисперсна фаза не взаємодіє з дисперсійним середовищем і не розчиняється в ньому. **Вільна енергія Гельмгольца ліофобних систем $\Delta F > 0$.**

*Диспергування здійснюється або за рахунок зовнішньої роботи, або за рахунок енергії хімічних реакцій і характеризуються **високим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз, що відповідає малому значенню енергії сольватації.*

Ліофільні системи – системи, в яких дисперсна фаза взаємодіє з дисперсійним середовищем і за певних умов здатна в ній розчинятися, характеризуються **малим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз. **Вільна енергія Гельмгольца $\Delta F < 0$.**

Перебіг **самовільного процесу** в неізольованій системі можливий лише в напрямку, при якому за умов $T=\text{const}$, $P=\text{const}$ **зменшується енергія Гіббса** і за умов $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ **зменшується енергія Гельмгольца**, тобто $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$.

Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$ - зміна стану системи відбувається тільки при виконанні зовнішньої роботи.

Якщо ΔG і ΔF дорівнюють нулю, то система перебуває у рівновазі.

Зміна вільної енергії Гіббса визначає оборотність процесу



Хімічна термодинаміка

Хімічна термодинаміка – вивчає фізико-хімічні процеси в різних фазах речовини.

Фаза - сукупність частин термодинамічної системи з однаковим складом і властивостями. **Гомогенна система** складається з однієї фази (газ, розчин), **Гетерогенна система** - з кількох фаз, відділених одна від одної поверхнями поділу (пара-рідина).

Перше начало термодинаміки

поглинуте тілом тепло Q і виконана над ним робота A є мірою зміни внутрішньої енергії U тіла.

$$\partial Q = dU + \partial A$$

Ентальпія H - енергія системи при сталому тиску

$$H = U + pV$$

$$\partial Q = dU + d(pV) = d(U + pV)$$

Вільна енергія Гіббса G - частина внутрішньої енергії, яку можна перетворити в роботу при сталому тиску і температурі (ізобарно-ізотермічний потенціал).

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS - T\Delta S$$

Енергія Гельмгольца F - характеризує процеси при сталому об'ємі системи (ізохорний потенціал)

$$F = U - TS$$

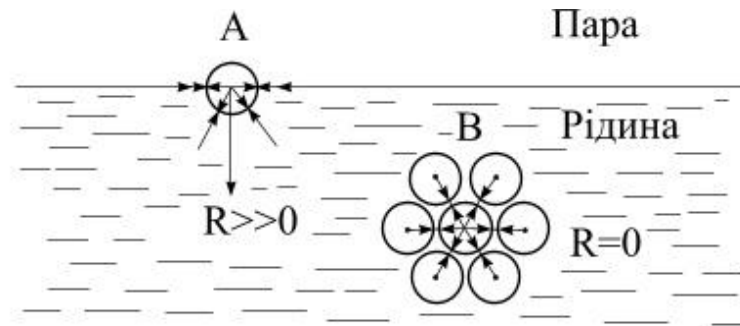
Ентропія S - міра необоротного розсіювання енергії, ступінь розвпорядкування термодинамічної системи

$$S = k \ln \Omega$$

Ω -кількість мікроскопічних станів, які формують даний макростан



Поверхнева енергія



Поверхневі молекули володіють надлишковою **поверхневою** енергією, яка може перетворюватись в роботу, що витрачається на переміщення молекул з поверхні розділу фаз у глибину.

Поверхнева енергія - енергія, яку необхідно надати молекулі для переміщення з поверхні розділу фаз у глибину

Молекулярні сили, які діють на молекули у поверхневому шарі та в об'ємі рідини (R – рівнодійна сил молекулярної взаємодії)

Поверхневий натяг

$$A = P \cdot dh$$

$$dE_s = \sigma dS = 2\sigma L dh$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{P}{2L}$$

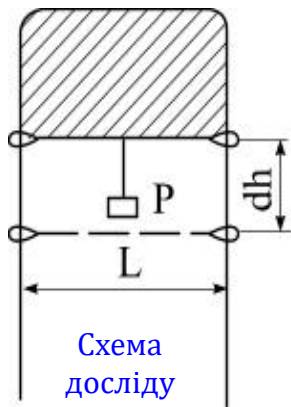


Схема
дослідів
Дюпре

Для твердого тіла поверхневий натяг рівний роботі, що витрачається на утворення одиниці площі поверхні



Коефіцієнт поверхневого натягу (σ) залежить від:

- 1) роду речовини $\left(\sigma_{\text{спирту}} = 22 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{ртуті}} = 480 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right);$
- 2) температури (при підвищенні — зменшується; при критичній температурі = 0) $\left(\sigma_{\text{води, 0}^\circ\text{C}} = 76 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{води, 100}^\circ\text{C}} = 59 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right);$
- 3) домішок $\left(\sigma_{\text{милън. розчину}} = 40 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{розч. цукру}} = 80 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$



Тиск під викривленою поверхнею

Поверхневий натяг призводить до появи додаткового тиску під викривленою поверхнею рідини

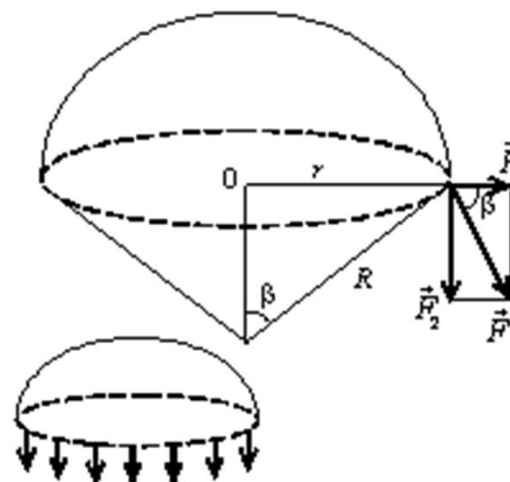
$$F = \sigma \Delta \ell$$

$$F_2 = F \sin \beta = \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell$$

$$\sum F_2 = \sum \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \sum \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \cdot 2\pi r = 2\pi \sigma \frac{r^2}{R}$$

$$P_{\pi} = \frac{\sum F_2}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R} \quad P_{\pi} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Рівняння Лапласа}$$

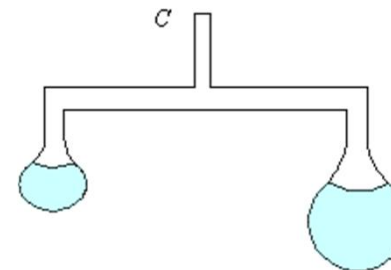
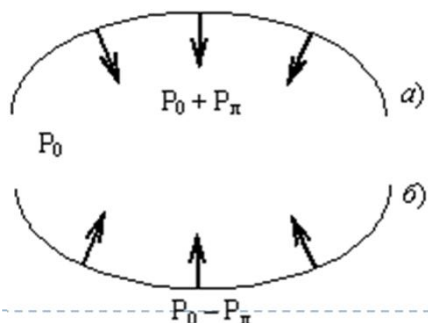
R_x і R_y — локальні радіуси кривизни поверхні,
 σ — коефіцієнт поверхневого натягу.



Тиск Лапласа тим більший, чим меншим є радіус кривизни перерізу

Під *опуклою* поверхнею меніска тиск Лапласа **додатний** (він додається до атмосферного тиску P_0),

Під *увігнутою* поверхнею меніска тиск Лапласа **від'ємний** (він менший атмосферного тиску P_0 на величину P_{π}).



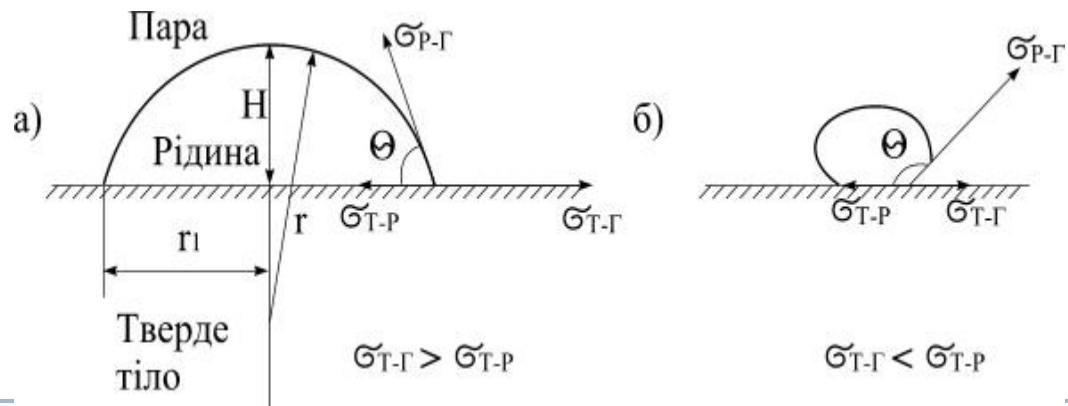
За допомогою двох сполучених трубочок видувалися мильні бульбашки, після цього трубочка закривається. Радіуси бульбашок випадково відрізняються між собою. Всередині бульбашки меншого радіусу тиск Лапласа більший, і повітря з нього почне переміщатися в більшу бульбашку. В результаті маленька бульбашка зникне.

Змочування та розтікання

Якщо на поверхню твердого тіла нанести краплину рідини, то з'являться **три** поверхні поділу фаз: між рідиною і твердим тілом, рідиною і паром (повітрям) і твердим тілом і паром

$$\sigma_{P-T}, \sigma_{P-G}, \sigma_{T-G}$$

Крапля рідини на поверхні твердого тіла - кульовий сегмент з висотою H , радіусом кривизни r і радіусом кола трьохфазного контакту (периметр змочування) r_1 .



Лінія перетину усіх трьох поверхонь поділу називається **лінією змочування**. Замкнута лінія змочування утворює периметр змочування.

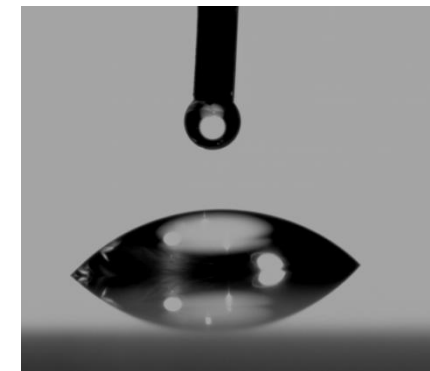
Крайовий кут змочування θ - кут між поверхнями рідина-пара і тверде тіло-рідина



$$\sigma_{T-G} = \sigma_{T-P} + \sigma_{P-G} \cos \theta_0$$

рівняння Юнга

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{T-G} - \sigma_{T-P}}{\sigma_{P-G}}$$



Адсорбція

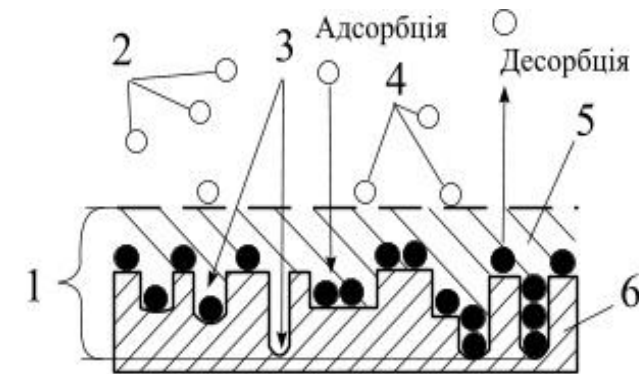
Адсорбція – явище збільшення концентрації одного з компонент системи на границі розділу фаз, рушійною силою якого є прагнення системи до зменшення поверхневої енергії через зменшення поверхневого натягу

Адсорбтив - речовина що поглинається (адсорбується)

Адсорбент – матеріал, що поглинає газ пару чи рідину

Природа адсорбційних сил –

сили Ван-дер-Ваальса (дисперсійні, орієнтаційні, індукційні),
утворення водневого зв'язку,
донорно-акцепторні взаємодії,
утворення ковалентного зв'язку



Фізична адсорбція - відбувається на активних центрах поверхні адсорбенту (вузлах кристалічної ґратки, виступах), які володіють більшою надлишковою поверхневою енергією

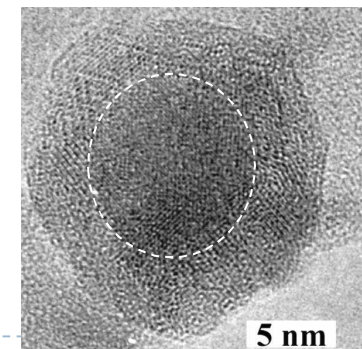
Хімічна адсорбція (хемосорбція) - зумовлена хімічною взаємодією між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву, яка приводить до утворення хімічних сполук з певними властивостями (адсорбат)

Хемосорбція – необоротна двомірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару

Межа між фізичною та хімічною адсорбціями умовна

$E(\text{фізична адсорбція}) < 40 \text{ кДж/моль} < E(\text{хімічна адсорбція})$

Десорбція – процес, протилежний адсорбції

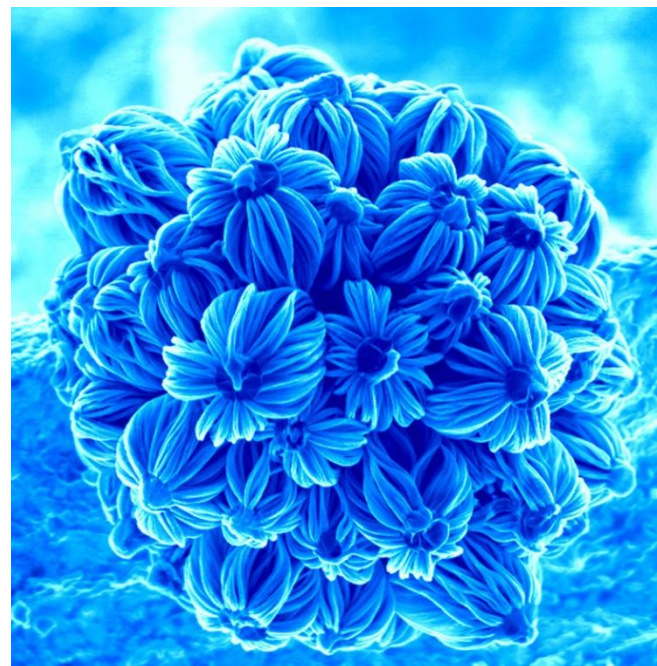


Наночастинка заліза з окисною плівкою

Лекція 2

Розчини. Нуклеація.

1. Розчини
2. Подвійний електричний шар
3. Теорії будови подвійного електричного шару
4. Рівень кислотності рН . Активність
5. Фактори , що впливають на ПЕШ
6. Вплив електролітів на подвійний електричний шар
7. Вплив рН на подвійний електричний шар
8. Зародкоутворення
9. Гомогенне ізотропне зародкоутворення
10. Критичний розмір і склад ізотропного зародка
11. Гетерогенная нуклеація
12. Епітаксія
13. Гідрокомплекси і нуклеація у водних розчинах
14. Організація і самоорганізація колоїдних структур
15. Стійкість дисперсних систем
16. Коагуляція ліофобних колоїдів
17. Коагуляція золів електролітами



Нанокристал карбіду кремнію
отриманий контрольованою нуклеацією

Розчини

Розчин – гомогенна стійка система змінного складу, що складається з двох або більше компонентів.

Розчини - рідкі, газоподібні та тверді

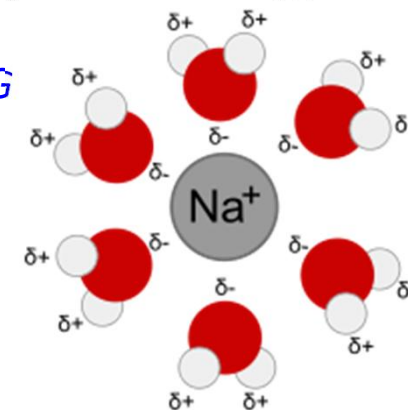
Розчин, у якому речовина при даній температурі не розчиняється - насичений

Розчинення – перехід речовини з однієї фази в іншу в результаті взаємодії атомів (молекул) розчинника і розчиненої речовини, супроводжується збільшенням ентропії при розчиненні твердих речовин і її зменшенням при розчиненні газів.

Здатність речовин розчинятись в розчиннику залежить від зміни енергії Гіббса ΔG

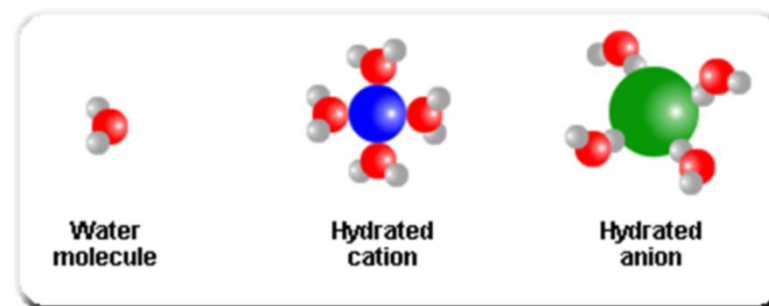
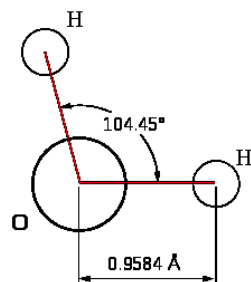
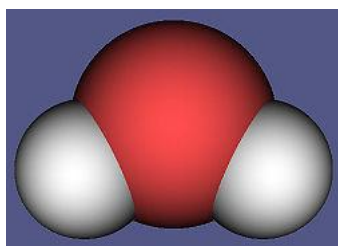
Сольватація - електростатична взаємодія між частинками (іонами, молекулами) розчиненої речовини і розчинника, яка призводить до їх перебудови та утворення молекулярних агрегатів (сольвати, гідрокомплекси, гідрати).

Сольватація у водних розчинах називається **гідратацією**.



Електроліти – розчини лугів, кислот, солей, провідники другого роду

Вода – найпоширеніший полярний розчинник



Подвійний електричний шар

Механізми утворення подвійного електричного шару

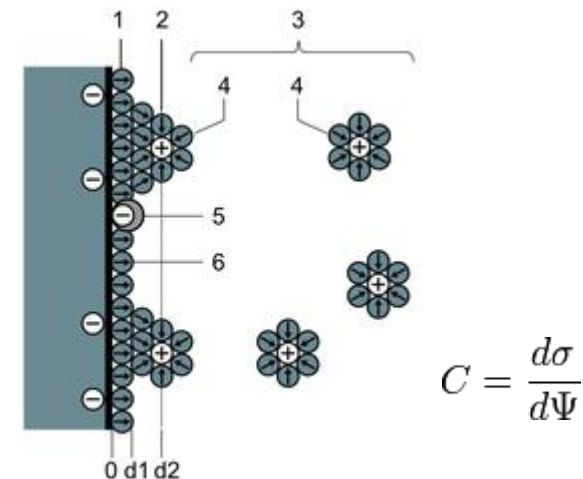
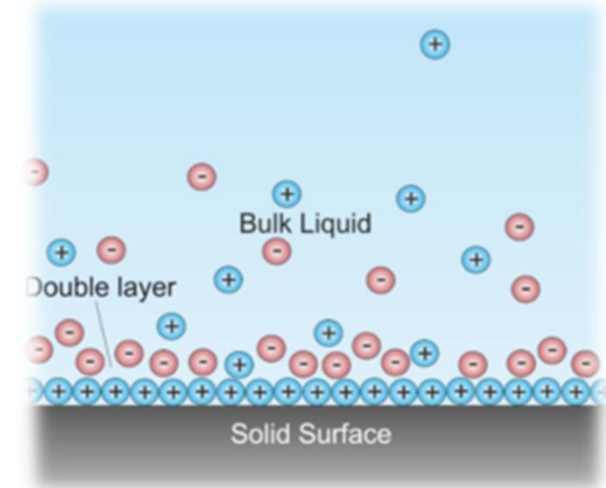
Дисоціативний - ПЕШ утворюється в результаті переходу електронів або іонів з однієї фази в іншу (при емісії електронів з поверхні металу утворюється електронна хмара); аналогічно утворюється ПЕШ на міжфазній поверхні між розчином та частинкою – в розчинник переходять іони, що сильніше гідратуються; у результаті на поверхні колоїдних часток утворюється надлишок **потенціаловизначальних** іонів, який компенсується надлишком іонів протилежного знаку (**протиіонів**), локалізованих на межі розділу фаз в об'ємі дисперсійного середовища (**автоадсорбція**).

Асоціативний – ПЕШ утворюється при селективній адсорбції в міжфазному шарі **потенціаловизначальних** іонів, що входять до складу речовини дисперсної фази.

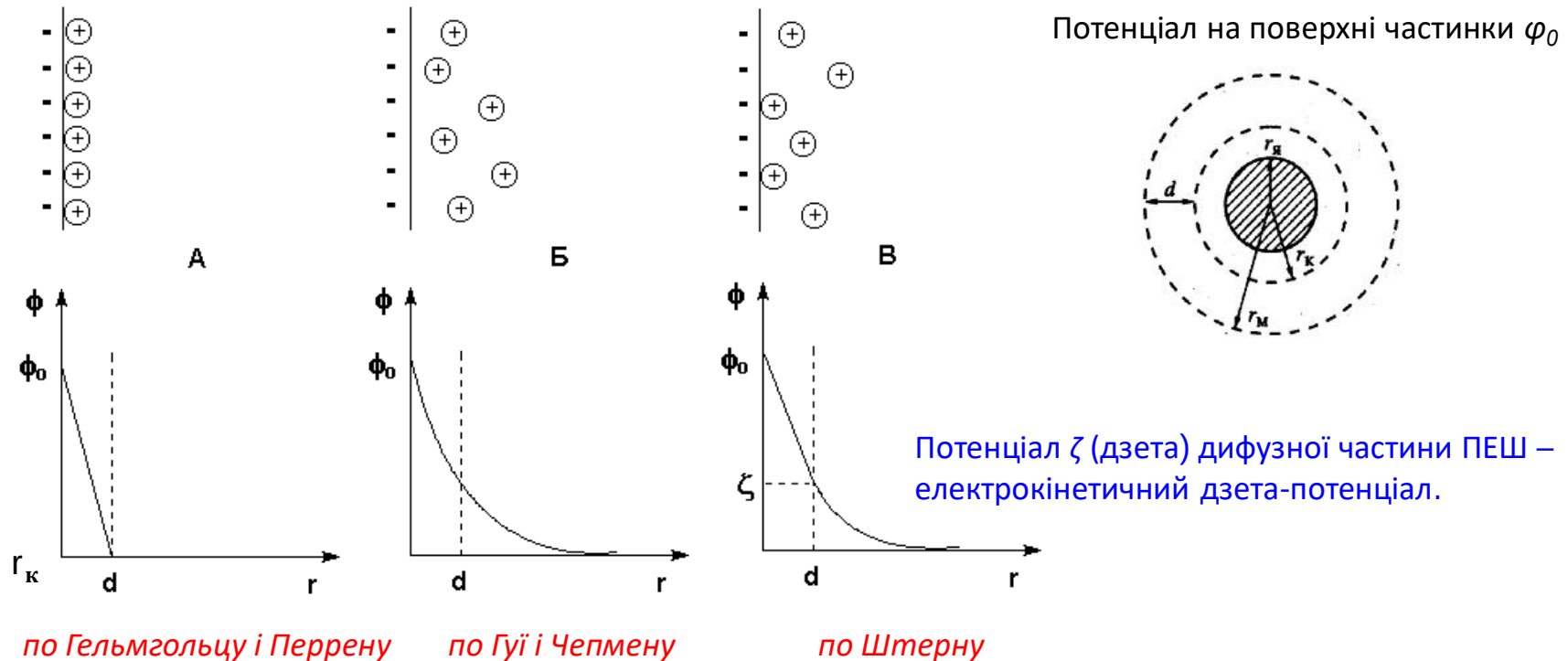
Приклад – адсорбція іонів електролітів.

Орієнтаційний – ПЕШ утворюється в результаті орієнтації полярних молекул (частинок) всередині фаз, для забезпечення мінімального значення поверхневого натягу на межі розділу.

Приклад – адсорбція недисоційованих полярних молекул в розчині



Теорії будови подвійного електричного шару



Ефективна товщина дифузного шару
теорія Дебая-Хюккеля

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B}{8\pi N_A k e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}$$

Ефективна товщина дифузного шару протиіонів та ефективний радіус міцели залежать від іонної сили розчину (I) та від температури (T): розміри d і $r_m = r_k + d$ збільшуються при нагріванні та зниженні іонної сили.

Рівень кислотності pH

pH (водневий показник) — величина, що є мірою активності іонів водню (H^+) в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину.

Для розведених розчинів використовують термін «концентрація» замість «активність» у цьому визначенні.

$$K_d = \frac{[A]^x \times [B]^y}{[A_x B_y]},$$

У водних розчинах активність іонів водню визначається константою дисоціації води ($K_w = 1.011 \times 10^{-14}$ при $25^\circ C$) та взаємодією з іншими іонами в розчині. Нейтральний розчин (де активність іонів водню дорівнює активності гідроксильних груп OH^-) має значення pH, що дорівнює 7. Водні розчини із значенням pH, меншим ніж 7, вважаються кислотними, із значенням pH більшим 7 — лужними.

Формула для обчислення величини **pH** $pH = -\lg [H^+]$

$[H^+]$ показує концентрацію іонів H^+ (для водних розчинів - іонів **гідроксонію** $[H_3O^+]$), виміряну в молях на літр



Активність

Активність a – ефективна концентрація, використовувана в термодинамічних розрахунках замість істинної, що дозволяє рівняння для ідеальних розчинів застосовувати для опису поведінки реальних розчинів; виражається як добуток коефіцієнта активності та концентрації.

$$a = f C_m$$

Відношення активності до загальної концентрації речовини в розчині називається коефіцієнтом активності.

Активність залежить від:

- концентрації розчину
- природи електроліту
- температури
- іонної сили електроліту

Коефіцієнт активності є **мірою відхилення поведінки розчину** (або компонента розчину) **від ідеального**.

Відхилення від ідеальності можуть бути обумовлені різними хімічними і фізичними причинами - дипольні взаємодії, поляризація, утворення водневих зв'язків, асоціація, дисоціація, сольватація

Li→Rb→K→Ba→Sr→Ca→Na→Mg→Al→Mn→Zn→Cr→Fe→Cd→Co→Ni→Sn→Pb→**H**→Sb→Bi→Cu→Hg→Ag→Pd→Pt→Au

Метал, що знаходиться в ряду активностей лівіше водню, здатний витіснити водень з кислот або солей.



Фактори , що впливають на ПЕШ

При постійному розмірі частинок на заряд частинки χ впливають два чинники – **кількість** адсорбованих **потенціаловизначальних іонів** (Q) і **розподіл протиіонів** між щільним і дифузним шарами (чим більшою є частка «дифузних» протиіонів, тим менше значення q_{nl})

Ці фактори залежать від
температури

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon k_B}{8\pi N_A k e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}$$

Підвищення температури призводить до розширення дифузного шару навіть при сталому складі протиіонів. Набуваючи високої теплової енергії, частина протиіонів переходить з щільного шару в дифузний, тому збільшується і заряд частинки χ (через зниження q_{nl}). Ці фактори викликають зростання ζ -потенціалу

розбавлення системи

При збільшенні об'єму дисперсної системи за рахунок додавання чистого розчинника (наприклад, води) знижується іонна сила розчину

додавання електролітів

Підвищується іонна сила в результаті чого зменшується товщина дифузного шару d і відбувається зміна розподілу протиіонів між щільним і дифузним шарами у бік щільного шару (зменшення заряду колоїдної частинки χ), що призводить до зниження ζ -потенціалу. Якщо зниження значне, дисперсні частинки почнуть коагулювати.

Іонна сила розчину - міра інтенсивності електричного поля, створюваного іонами в розчині - півсума добутків концентрації всіх іонів в розчині на квадрат їх заряду.

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^n c_B z_B^2$$

де c_B - молярні концентрації іонів (моль/л), z_B заряди іонів



Вплив електролітів на подвійний електричний шар

По відношенню до зародка частинки електроліти поділяються на:

Індиферентні – їх іони не можуть добудувати кристалічну решітку твердої частинки (тобто не містять іони, що утворюють кристал); іони цих електролітів не можуть бути потенціаловизначальними, а значить не можуть поміняти потенціал поверхні ядра φ_0 .

Неіндиферентні – їх іони можуть добудувати кристалічну решітку твердої частинки (тобто містять іони, що утворюють ядро міцели), іони цих електролітів можуть бути потенціаловизначальними, і можуть змінити термодинамічний потенціал поверхні φ_0 .

Вплив електролітів на ζ - потенціал

- Індиферентні*
- не змінюють φ_0 ;
 - додавання приводить до звуження ПЕШ і зменшення ζ -потенціалу;
 - впливає на ПЕШ той іон електроліту, у якого знак такий же як у протийона міцели- **іон-конкурент**;
 - чим більший заряд іона-конкурента, тим сильніше він стискає ПЕШ;
 - іон-конкурент із зарядом 3 і більше і доданий у великій кількості, викликає перезарядку колоїдної частинки (адсорбційну перезарядку)- змінюється знак ζ - потенціал, при незмінному φ_0

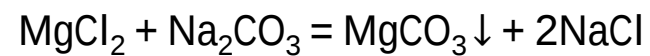
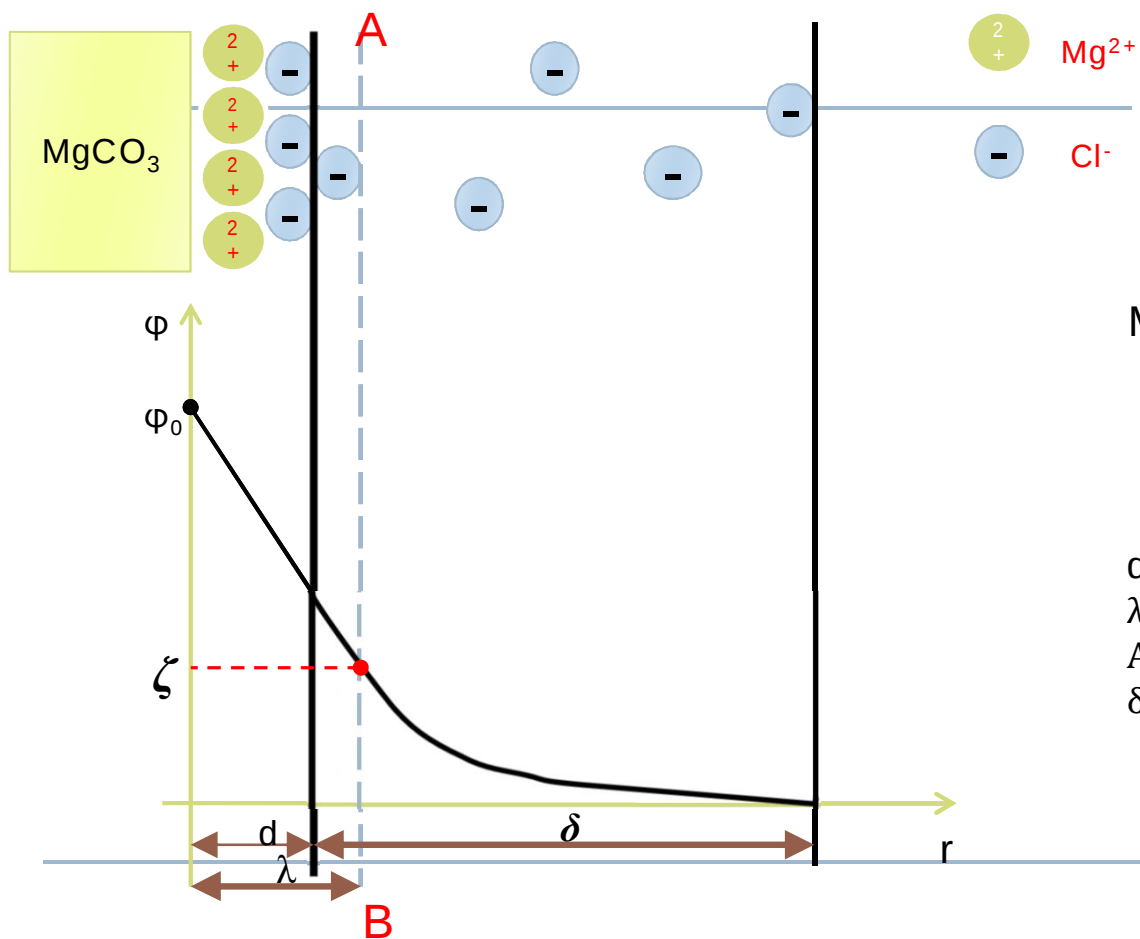
- Неіндиферентні*
- змінюють φ_0 ;
 - додавання неіндиферентного електроліту приводить до стиску ПЕШ- зменшення ζ -потенціалу;

Ті, які утворюють ПЕШ (стабілізатори) підвищують φ_0 , при додаванні в великій кількості знижують ζ -потенціал аж до 0

Їх іони мають знак протилежний до потенціаловизначальних знижують φ_0 , при додаванні в великій кількості викликає перезарядку поверхні частинки - хімічну перезарядку (змінюється знак φ_0 і ζ -потенціалу на протилежний)

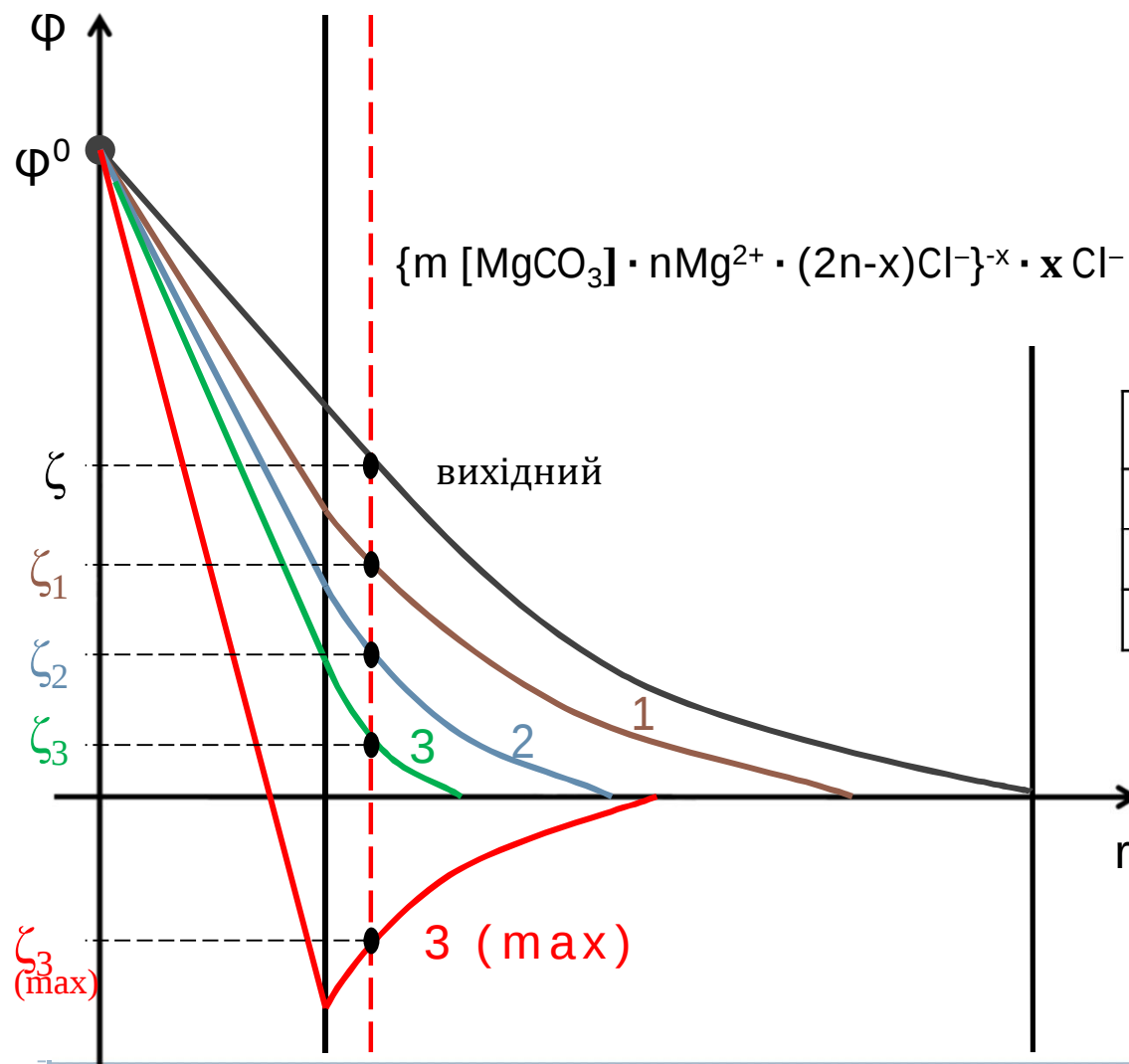


Вплив електролітів на подвійний електричний шар



d - товщина адсорбційного шару;
 λ - відстань до межі ковзання;
 АВ - межа ковзання;
 δ - товщина дифузного шару.

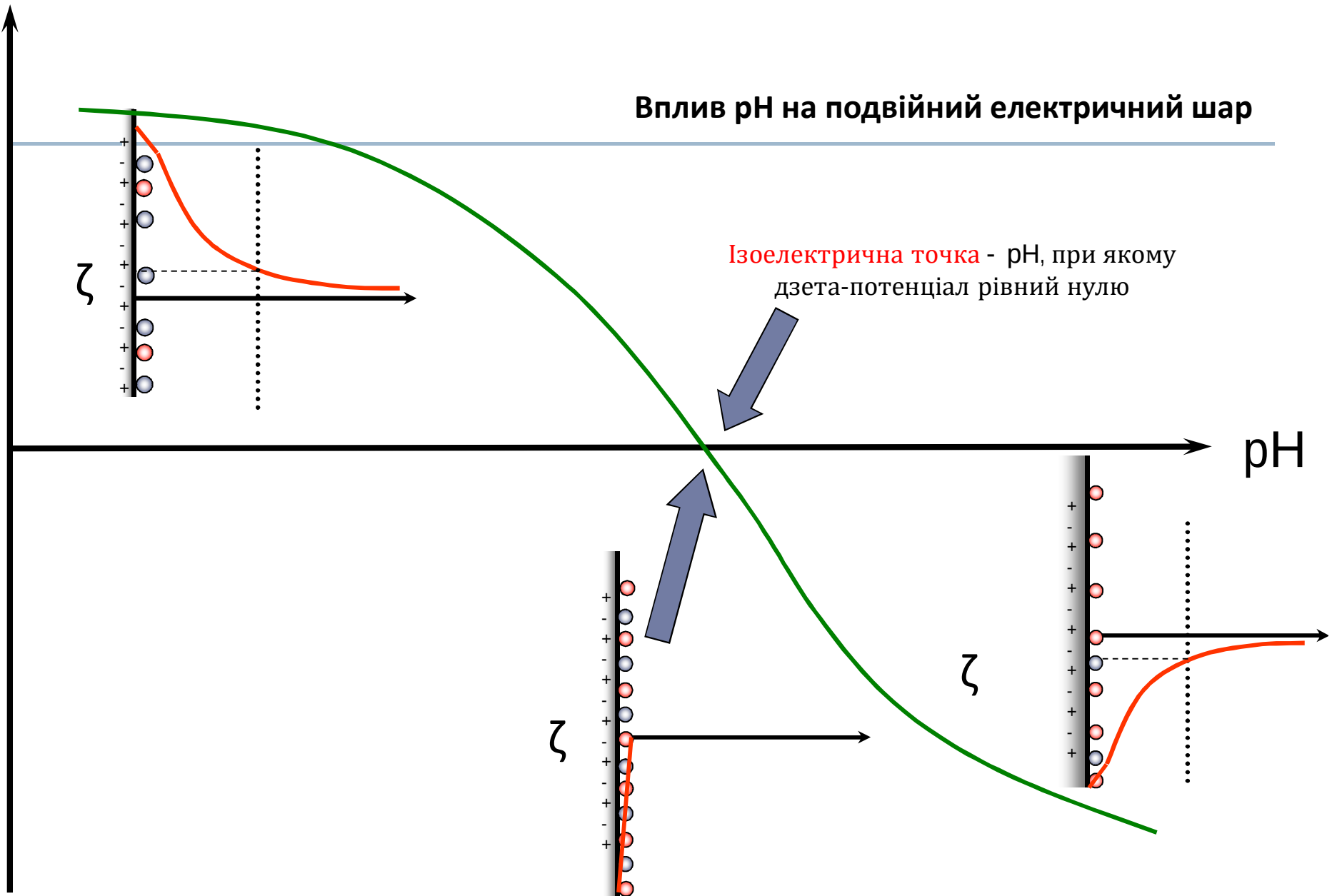
Вплив електролітів на подвійний електричний шар



№	електроліт	іон-конкурент
1	CuI_2	I^-
2	K_2SO_4	SO_4^{2-}
3	Na_3PO_4	PO_4^{3-}

У випадку **3 (max)** змінився знак ζ -потенціалу (відбулася перезарядка колоїдної частинки).

Вплив рН на подвійний електричний шар



Зародкоутворення

Фаза – частина системи з певними фізико-хімічними властивостями відокремлена від інших частин поверхнею розділу.

Розчини

Ненасичені - переважають процеси розчинення

Насичені - ймовірності розчинення і фазоутворення рівні

Пересичені - відбувається формування зародків нової фази

Відносне та абсолютне пересичення

$$\Delta c = c_{\text{пер}} - c_{\text{нас}} \quad \Delta p = p_{\text{пер}} - p_{\text{нас}} \quad \Delta T = T_{\text{пер}} - T_{\text{фп}}$$

$$\beta = \frac{\Delta c}{c_{\text{нас}}} 100\%$$

$$\beta = \frac{\Delta p}{p_{\text{нас}}} 100\%$$

Ступінь пересичення

$$\gamma = \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{нас}}}$$

$$\gamma = \frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{нас}}}$$

$$\gamma = \frac{T_{\text{пер}}}{T_{\text{фп}}}$$



Умова зародкоутворення

Наявність пересичення, перегріву або переохолодження системи (метастабільний стан)

Ступінь пересичення розчинів **10-1000**



Першопричина утворення зародків нової фази в пересичених гомогенних розчинах - флуктуації концентрації або густини

Зародкоутворення

Нуклеація – перша стадія фазового переходу, при якому утворюються зародки нової, стабільної фази, які стійко ростуть.

Зародкоутворення : **гомогенне** і **гетерогенне**

Гомогенне – зародкоутворення в об'ємі материнської фази

Гетерогенне – взаємодії, що призводять до появи зародків нової фази, відбуваються при контакті з структурними неоднорідностями чи домішковими центрами, які можуть бути присутніми в материнській фазі чи на поверхні розділу (пересичена пара і присутні в її об'ємі чужорідні частинки)



Поява стабільних ядер нової фази пов'язана з формуванням поверхні розділу фаз та гетерогенністю процесу появи нової фази.

Нуклеація може проходити в порах і на поверхні адсорбентів та пористих систем



Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Термодинамічна теорія утворення нової фази в пересичених розчинах Гібса-Фольмера

Модель

1. Поява зародків нової фази в метастабільній системі пов'язана з переходом речовини в термодинамічно стабільніший стан через спонтанне утворення кластерів атомів материнської фази шляхом їх послідовної оборотної асоціації.
2. Зародки є сферичними краплями, які володіють властивостями рідини



Енергія Гібса утворення центрів конденсації $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$

ΔG_V **Об'ємна складова,**
зміна енергії одного моля речовини при переході з пересиченого розчину в конденсований стан, перехід супроводжується зменшенням енергії системи

$$\Delta G_V = -n(\mu_p - \mu_k) = -\frac{V}{V_m}(\mu_p - \mu_k)$$

n - число молів речовини у зародку

V_m - молярний об'єм речовини в конденсованому стані;

V - об'єм зародка

різниця хімічних потенціалів речовини в розчині і в об'ємі зародка

Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Енергія Гібса утворення центрів конденсації

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

ΔG_S **Поверхнева складова**
Формування зародка, що містить n молів речовини, вимагає затрат енергії на утворення нової поверхні

$$\Delta G_S = \sigma S$$

σ - поверхневий натяг на межі розділу зародок / середовище

Модель : зародок нової фази є сферичний та містить n молів речовини і має радіус r

Енергія Гібса зародка

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \sigma S - \frac{V}{V_m} (\mu_p - \mu_k)$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} (\mu_p - \mu_k)$$

При малих r_n (мале значення n) переважає поверхнева складова

При великих r_n (велике n) основну роль відіграє об'ємна складова,

Існує енергетичний бар'єр, положення якого R_n визначається з умови рівноваги $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 8\pi r \sigma - \frac{4}{3} \pi \cdot 3r^2 \frac{\Delta \mu}{V_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad 4\pi r \left(2\sigma - \pi r \frac{\Delta \mu}{V_m} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta \mu}$$



Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Формування зародків стає можливим при досягненні **критичної міри** перенасичення розчину

Причина - утворення нової фази супроводжується різким збільшенням поверхневої енергії, що робить неможливим самовільний перебіг процесу.

Міра перенасичення необхідна для утворення центрів конденсації в гомогенних умовах

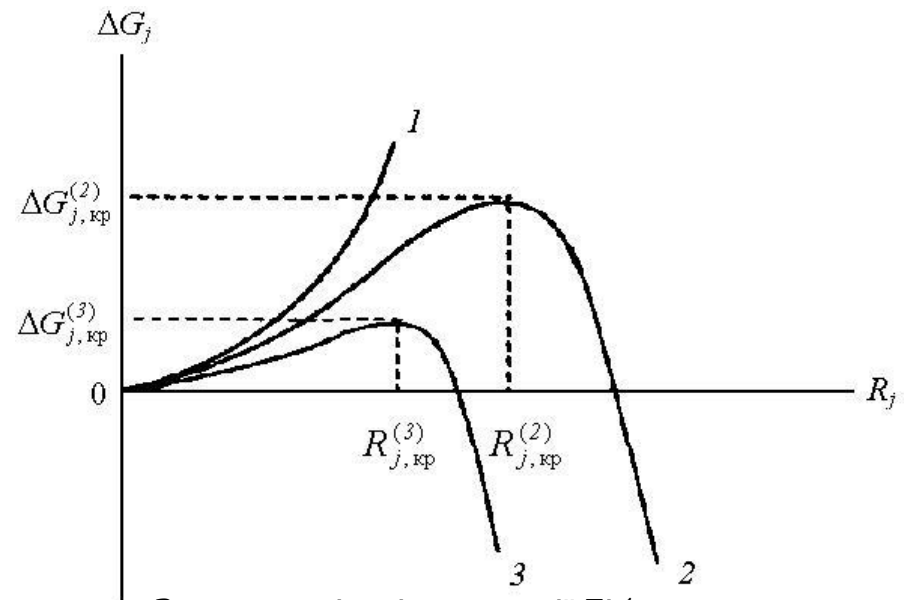
$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_{\text{кр}}}{p_S} = RT \ln \gamma_{\text{кр}} \quad \Delta\mu = RT \ln \frac{c_{\text{кр}}}{c_S}$$

$$\text{Молярна маса } M = \rho V_m \quad V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma M}{\Delta\mu\rho} \quad \Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\rho^2(\Delta\mu)^3}$$

Наслідок

Висновок : енергія утворення зародка і розмір критичного зародка залежать від міри перенасичення системи: чим вона вища, тим менші розміри зародків, що утворюються, що здатні до подальшого зростання



Залежності зміни енергії Гібса системи від радіусу зародку нової фази при різних $\Delta\mu$:

- 1 – $\Delta\mu = 0$;
- 2 – $\Delta\mu^{(2)}$;
- 3 – $\Delta\mu^{(3)}$ ($\Delta\mu^{(3)} > \Delta\mu^{(2)}$)

Критичний розмір і склад ізотропного зародка

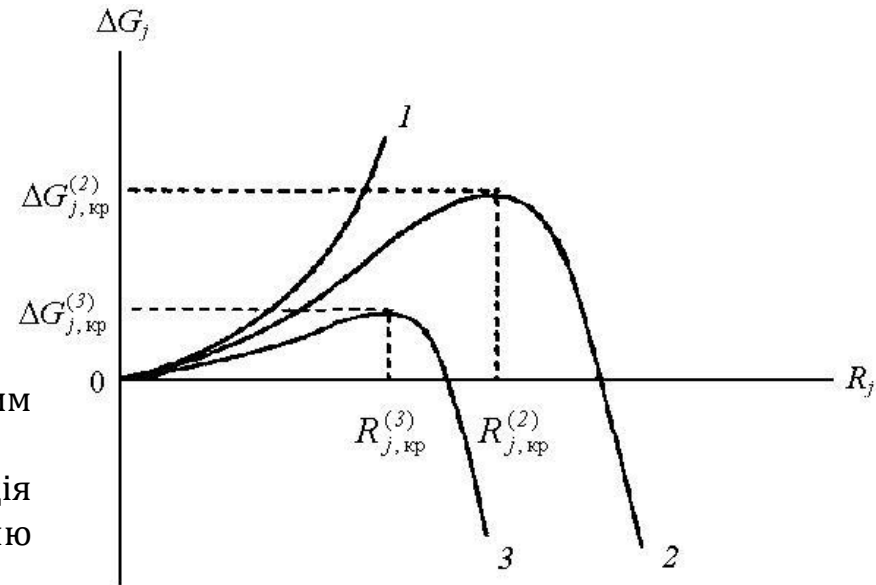
Система, що містить зародки критичного розміру, знаходиться в стані нестійкої рівноваги.

Для кластерів з $r_n < r_{n,кр}$ потенціал системи зменшується: агрегати, менші $r_{n,кр}$, розпадаються. Для кластерів з $r_n > r_{n,кр}$ потенціал системи зростає, що також знижує енергію системи.

Саме ці частинки і будуть **зародками**.

Ріст пересичення супроводжується спонтанним утворенням зародків нової фази.

Зародки ростуть поки стан системи (концентрація речовини або тиск пари) не стане рівним значенню насичення (різниця хімпотенціалів рівна нулю)



При утворенні зародків **конкурують між собою два процеси**:

- перехід у нову фазу термодинамічно вигідний, при ньому виділяється прихована теплота,
- утворення поверхні розділу між двома фазами термодинамічно не вигідне.

Енергетичний **виграш** пропорційний **об'єму** зародка, **програш** - **площі** поверхні.

Існує певний критичний розмір зародка, при якому виграш переважає над програшем.

Зародки фази з розміром, більшим за критичний радіус, **стабільні** й продовжують рости, зародки **меншого розміру** - розсмоктуються.

Зародкоутворення

Параметри синтезу, які визначають критичний радіус зародка

- Пересичення
- Температура

I - Ріст концентрації
II- Утворення зародків
III- Ріст зародків

Еволюція системи

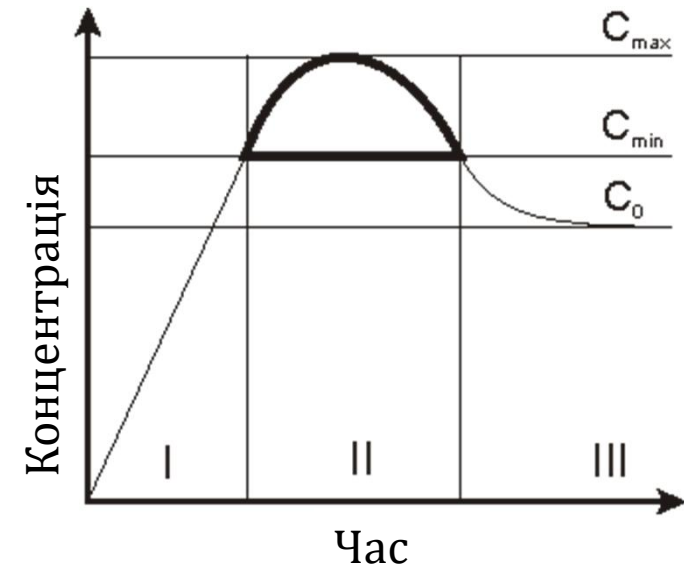
Утворення зародків – ріст зародків –
Дифузійне перенос, коалесценція - стаціонарний стан

Агрегація призводить до зменшення величини
вільної енергії поверхні частинки

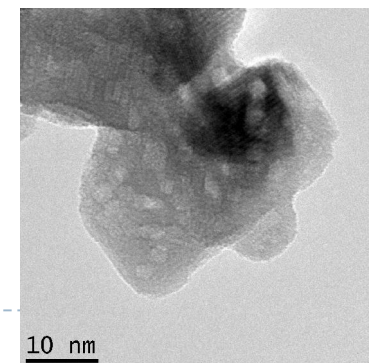
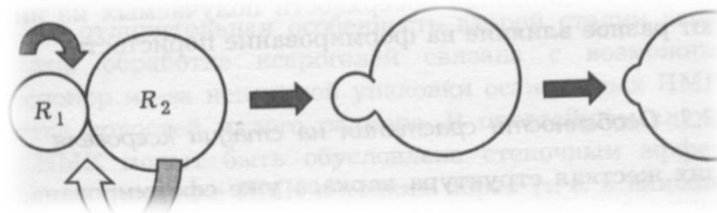
Малі частки через велику кривизну поверхні
розчиняються, більші ростуть

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left[1 + \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right]$$

Рівняння Кельвіна - Фрейндліха

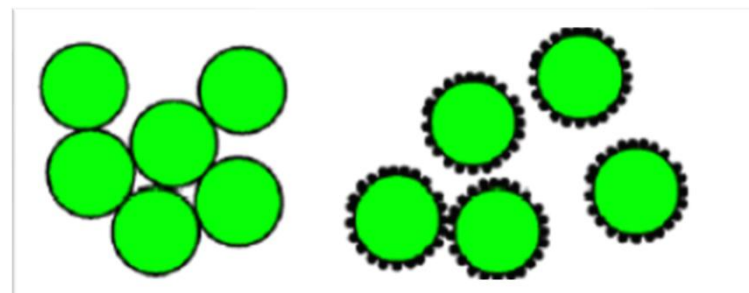
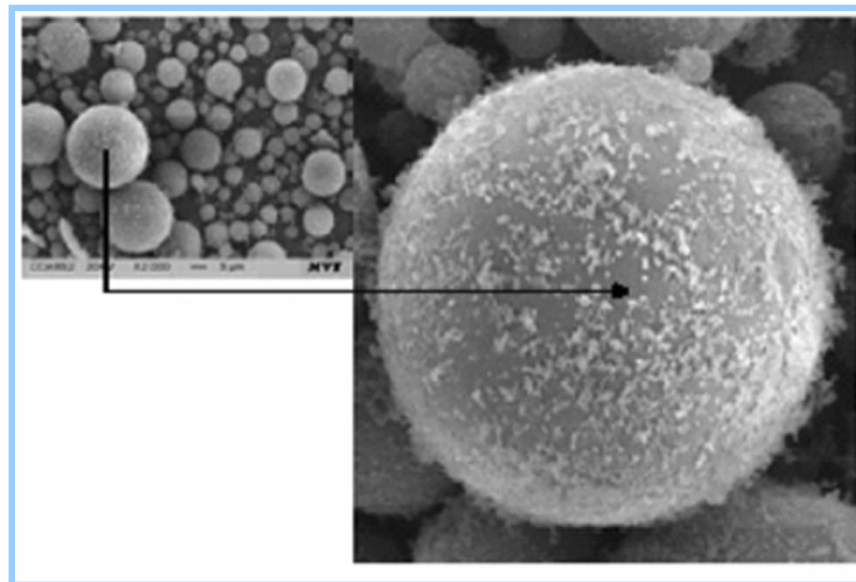
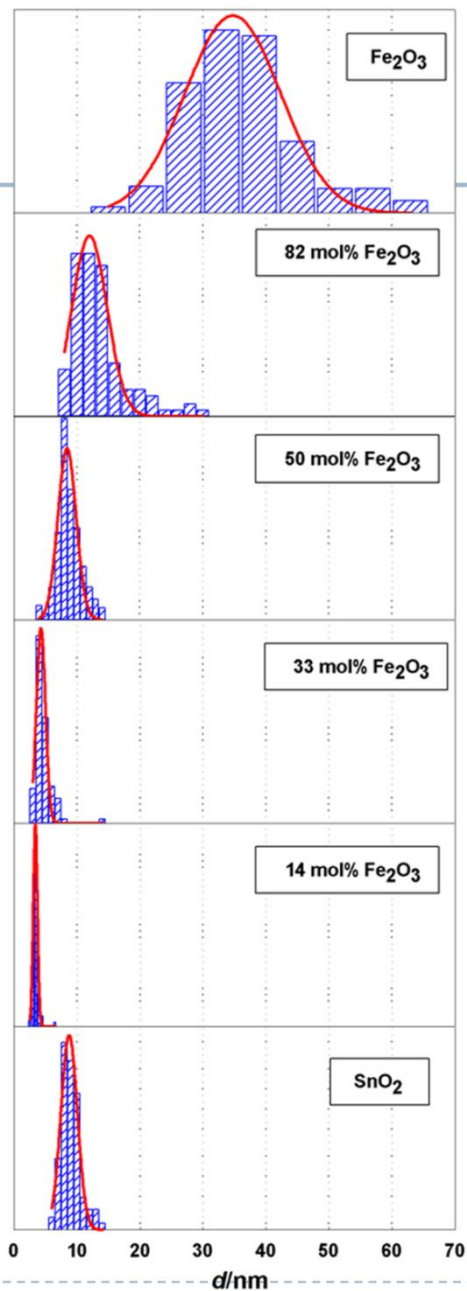


Діаграма ЛаМера

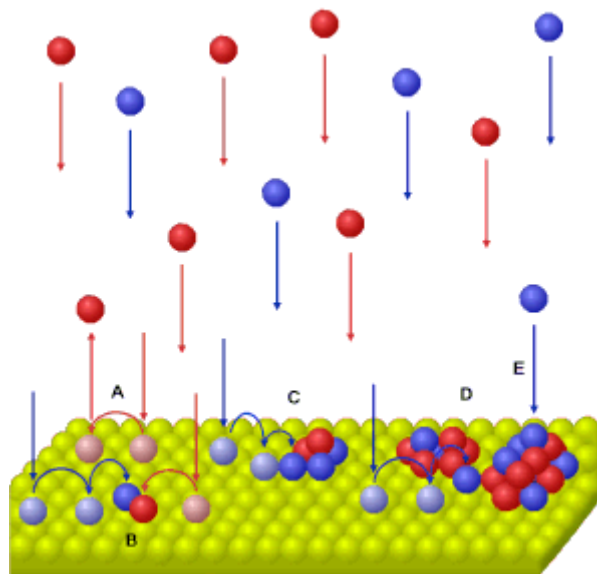


Зародкоутворення

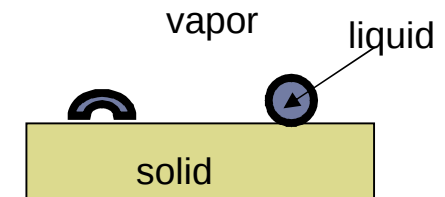
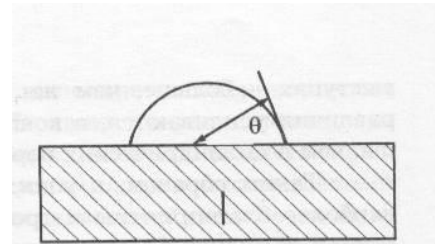
Стабілізація наночастинок за рахунок
модифікації поверхні



Гетерогенна нуклеація



Гетерогенне зародкоутворення
на іонах, поверхнях (підкладках)

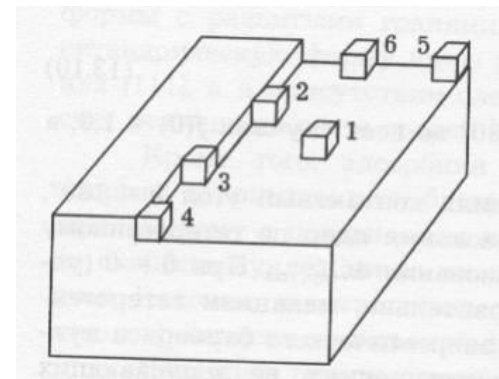


$$\Delta G_{(\text{гетероген.})} > \Delta G_{(\text{гомоген.})}$$

Наявність заряду іонів зменшує роботу утворення зародків

Чим більшими є змочуваність, адгезія, ліофільність,
тим менша робота утворення зародків

Робота утворення зародків в каналах, порах, на
сходинках менша ніж на площині



Зародкоутворення. Епітаксія

Механізми гетерогенного зародкоутворення на підкладках- **епітаксії**

1. Механізм Франка –ван-дер-Мерве (Frank-van der Merve, **FM**)

$\Delta W < 0$, **Пошаровий** ріст

ΔW - робота адгезії

Au/Ag, Fe/Au

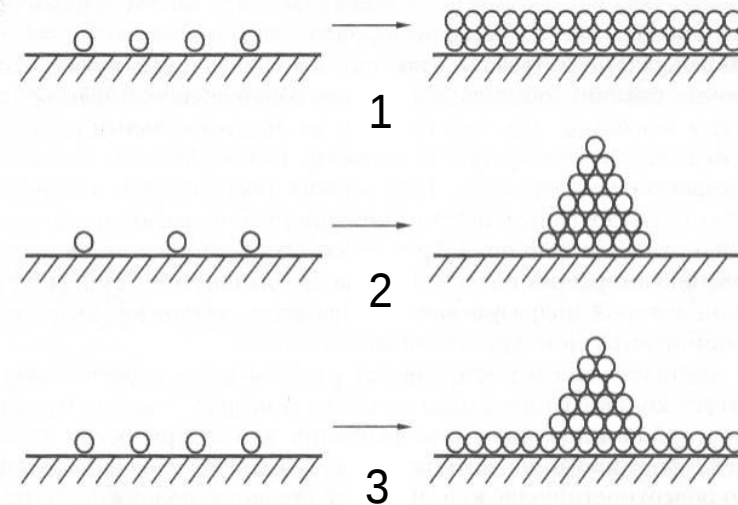
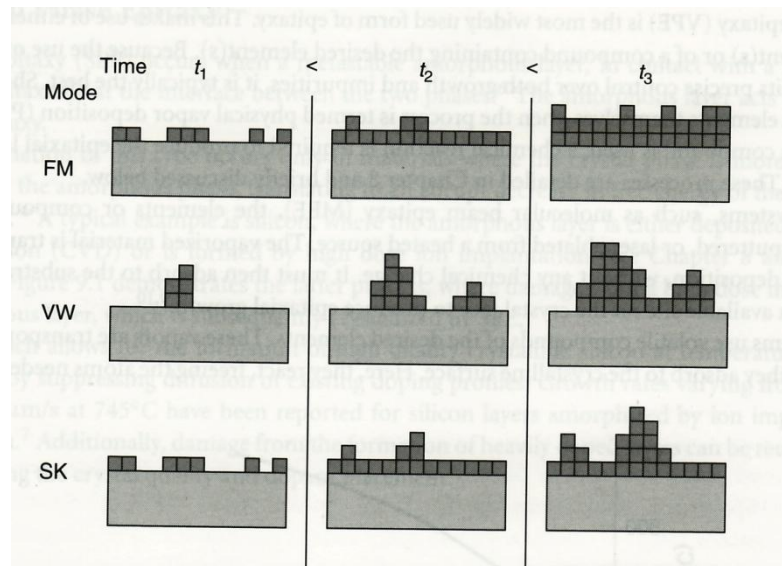
2. Механізм Фольмера-Вебера (Vollmer-Weber, **VW**)

$\Delta W > 0$ **Острівковий** ріст

Au/NaCl

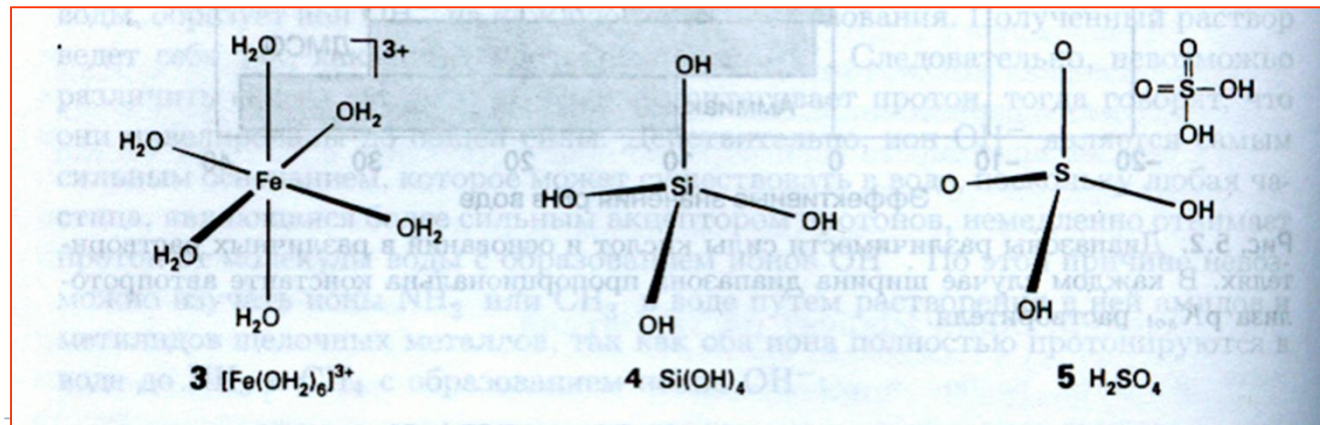
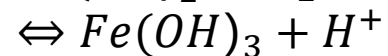
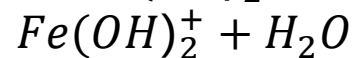
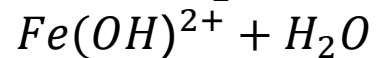
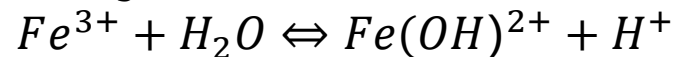
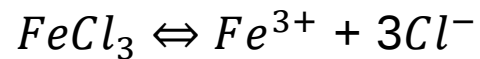
3. Механізм Странського-Крастанова (Stransky-Krastanov, **SK**)

$\Delta W < 0$ (перший шар) $\Delta W > 0$ (наступний ріст) **Шар+острівки**

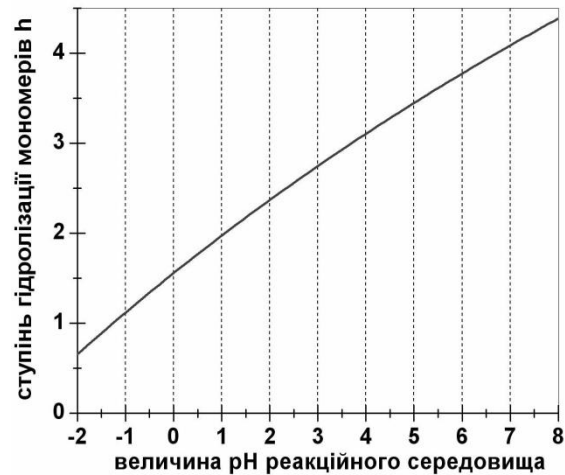
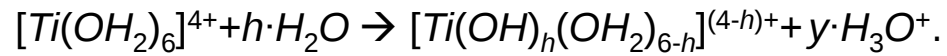


Умови гомогенної нуклеації у водних розчинах

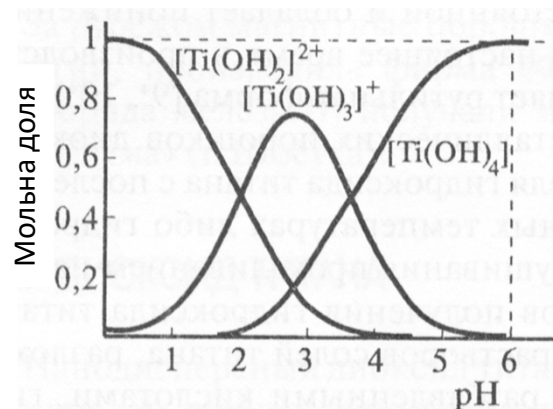
1. Висока полярність розчинника (води)
2. Сольватація іонів (аквакомплексу) $[M(OH_2)_y]^{z+}$
3. Продукти осадження слабо розчинні в умовах сильних пересичень
4. Швидкість росту залежить від розміру наночастинки
5. Агрегація сильно впливає на морфологію частинок



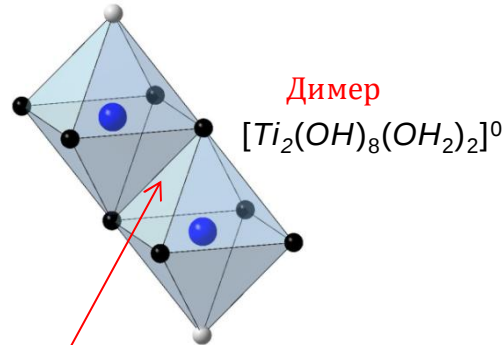
Гідрокомплекси



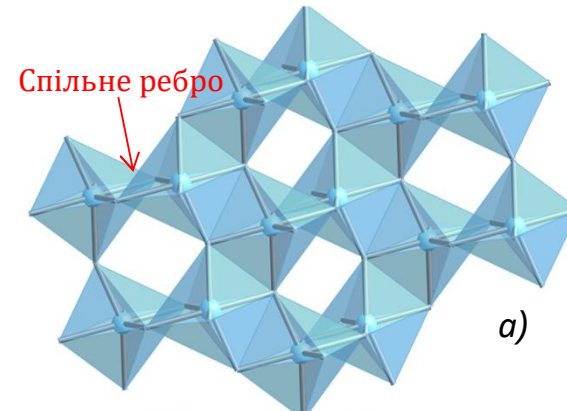
$$h = \frac{(1,0584 + 0,3181pH)}{(0,6794 + 0,01776pH)}$$



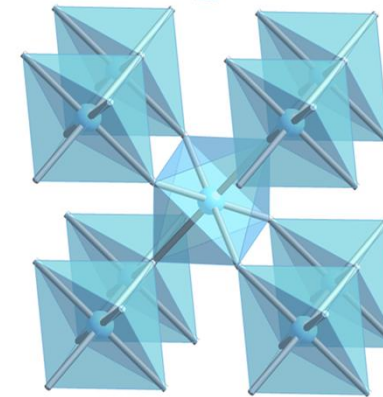
Схематичне зображення **мономера**
 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$;
 чорні кульки – групи OH , сірі – OH_2^+



Спільне ребро



а)

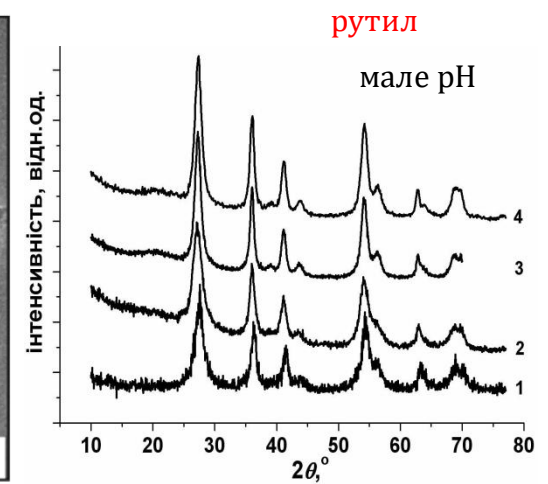
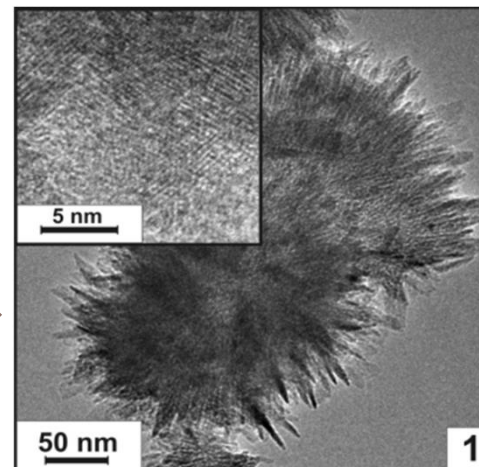
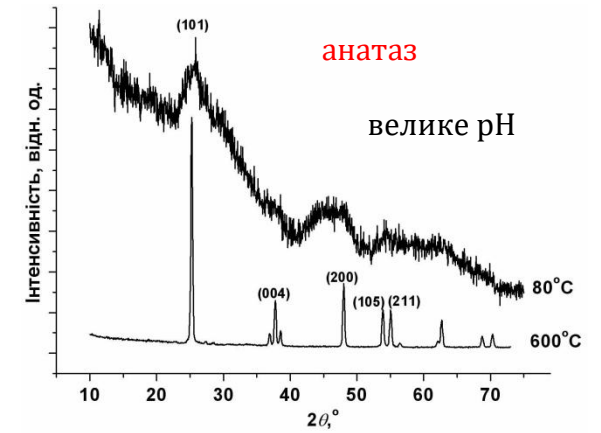
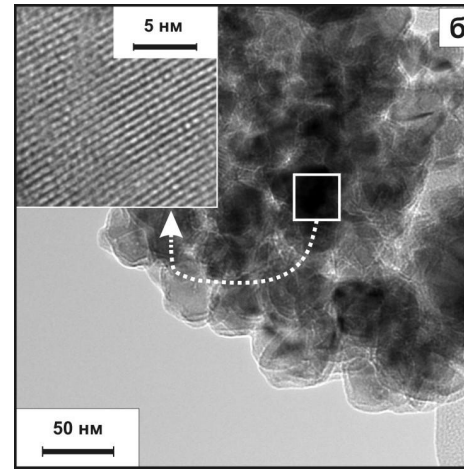
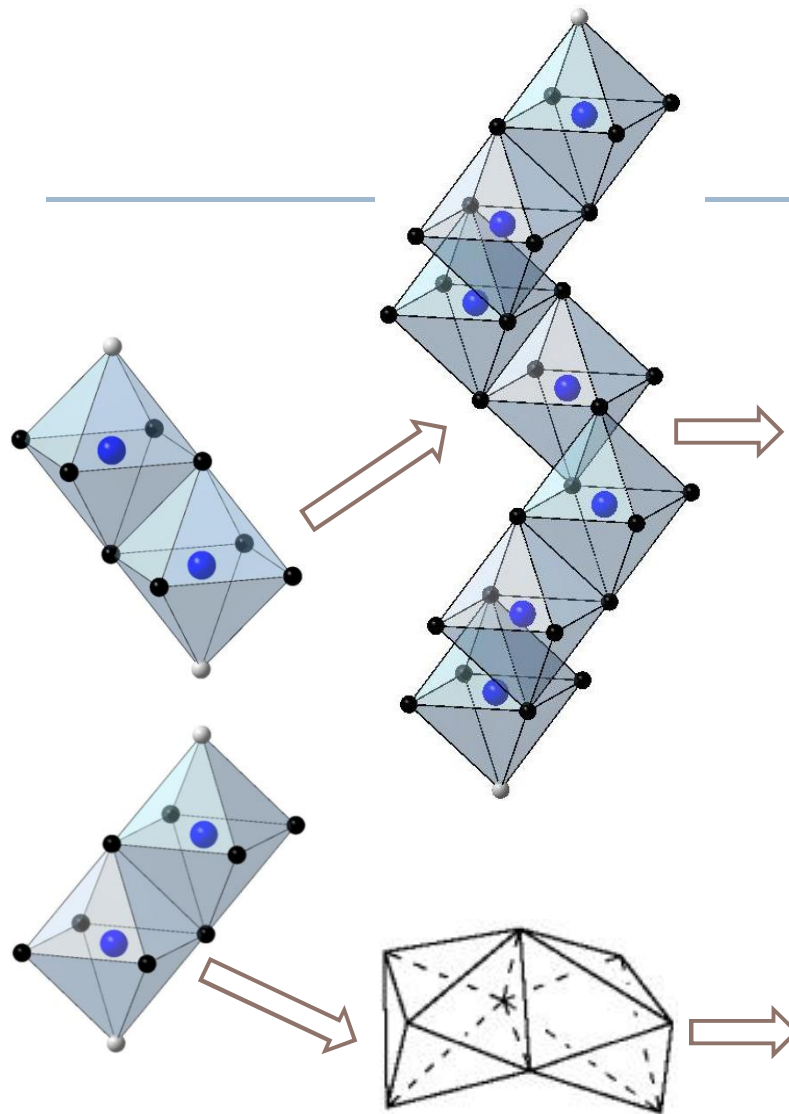


б)

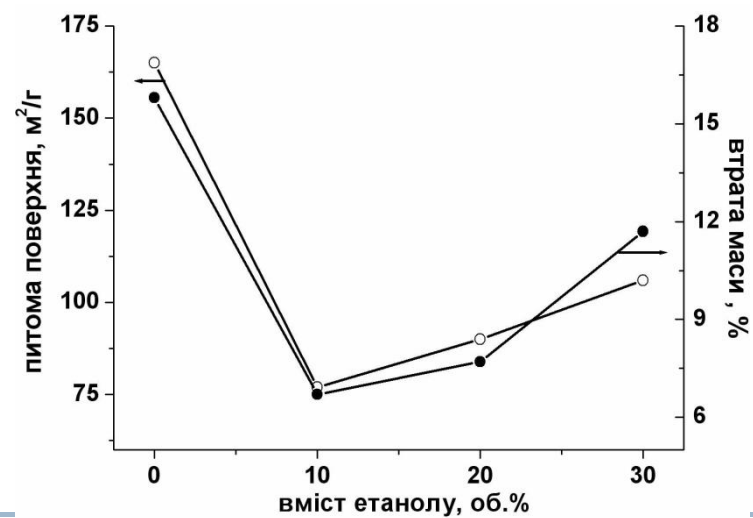
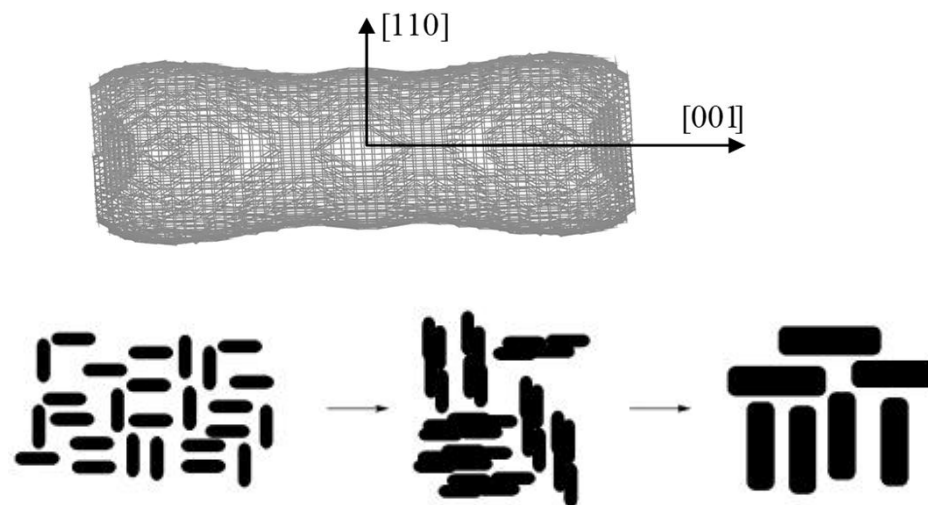
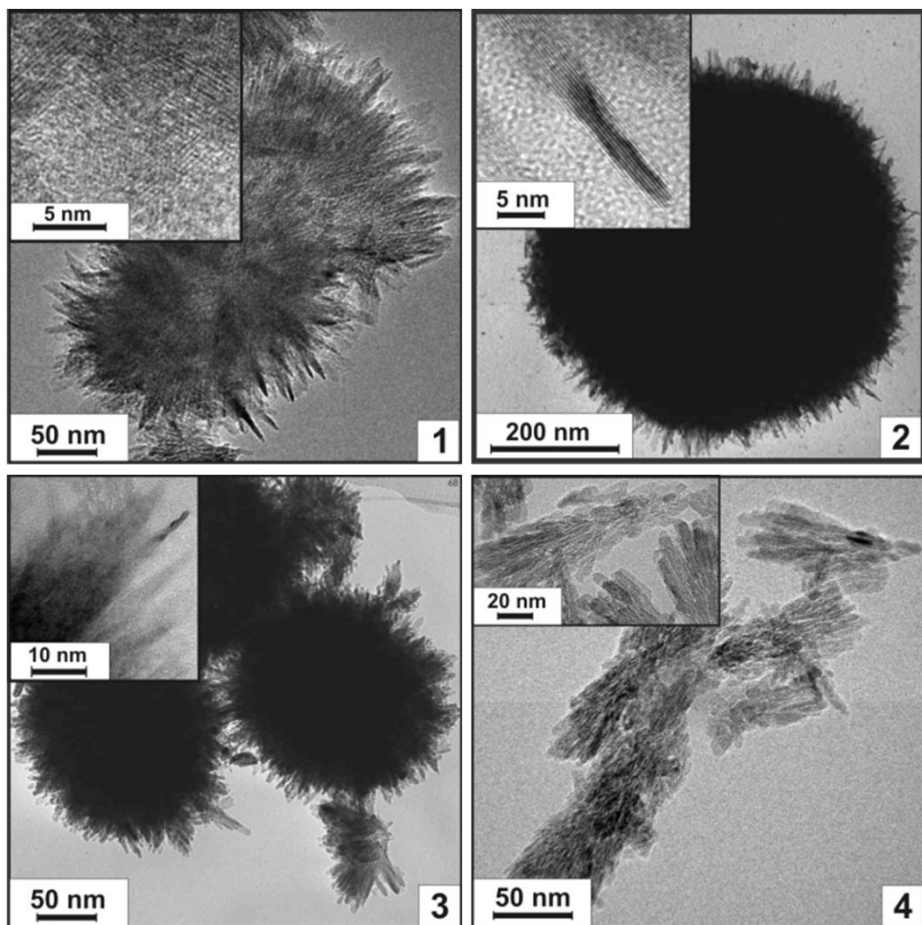
Координаційні октаедри
 $[TiO_6]$ в структурі
 анатазу (а) та рутилу (б)

Оляція – об'єднання мономерів в олігомери

Гідрокомплекси. Нуклеація



Зародкоутворення



Організація і самоорганізація колоїдних структур

Об'єднанню кластерів (міцел) перешкоджає енергетичний бар'єр E_d зумовлений їх електростатичним відштовхуванням

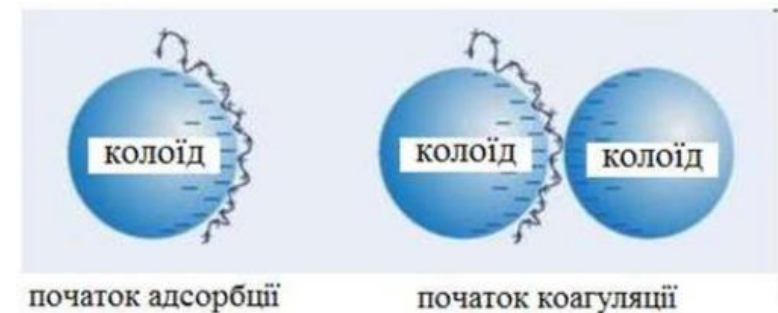
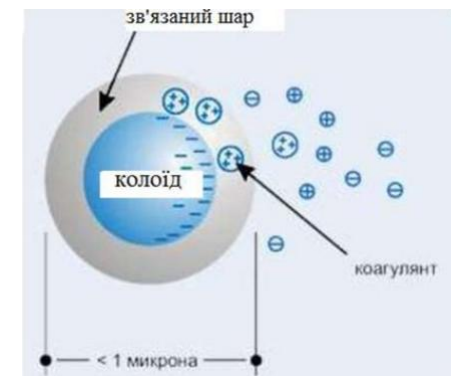
$E_d > kT$, – система агрегативно **стійка** і збільшення частинок не відбувається,
 $E_d < kT$ – зіткнення кластерів приводить до утворення агрегатів,
швидкість їх утворення визначається швидкістю дифузії дисперсного середовища.

Коагуляція – злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або направленого переміщення у зовнішньому силовому полі

У **агрегатах** (флокулах) первинні частинки пов'язані молекулярними силами безпосередньо або через прошарок навколишнього (дисперсійного) середовища.

Коагуляція зумовлена агрегативною нестійкістю системи і її тенденцією до зменшення вільної енергії

Пептизація - процес, зворотний до коагуляції - розпад агрегатів на первинні частинки, або перехід гелю в золь.



Стійкість дисперсних систем

Види стійкості дисперсних систем:

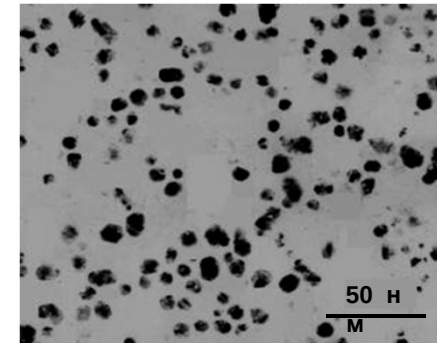
стійкість до осадження дисперсної фази (*седиментаційна стійкість*)

стійкість до агрегації (коагуляції) часток (*агрегативна стійкість*)

Седиментаційна стійкість

Необхідні умови

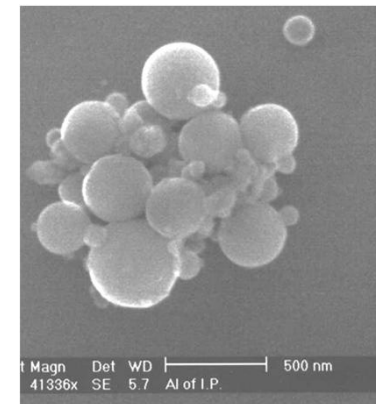
1. Броунівський рух частинок дисперсної фази;
2. Висока степнь дисперсности;
3. Висока в'язкість дисперсійного середовища
4. Збільшення температури веде до росту седиментаційної стійкості



Агрегативна стійкість

Необхідні умови

1. Наявність ПЕШ на поверхні частинок дисперсної фази;
2. Наявність сольватної (гідратної) оболонки частинок;
3. Збільшення величини ζ - потенціалу частинки веде до зменшення ймовірності коагуляції та росту стійкості ;
4. Збільшення температури веде до росту ζ - потенціалу і стійкості системи .



Стійкість дисперсних систем

В дисперсних системах відбуваються процеси укрупнення часток дисперсної фази як результат необхідності зменшити надлишкову поверхневу енергію.

Укрупнення часток способами :

- ізотермічного росту
 - коагуляції
-

Ізотермічний ріст – перенесення речовини від дрібних частинок до великих внаслідок різниці їх хімічних потенціалів, що обумовлено підвищенням реакційної здатності диспергованої речовин (ефект Кельвіна). В результаті ізотермічного росту дрібні частки дисперсних фаз поступово розчиняються, а дисперсність системи знижується, що викликає зниження її агрегативної стійкості.

Коагуляція – процес руйнування дисперсної системи в результаті міжчасткових взаємодій, агрегації або зчеплення часток з переходом дисперсної фази в осад або гель.

Поріг коагуляції - найменша величина зовнішнього чинника, що викликає коагуляцію.

Швидкість коагуляції - зміна числа часток дисперсної фази за одиницю часу

Коалесценція - злиття крапель рідини або газових бульбашок.

При злитті тверді частки зберігають свою колишню форму



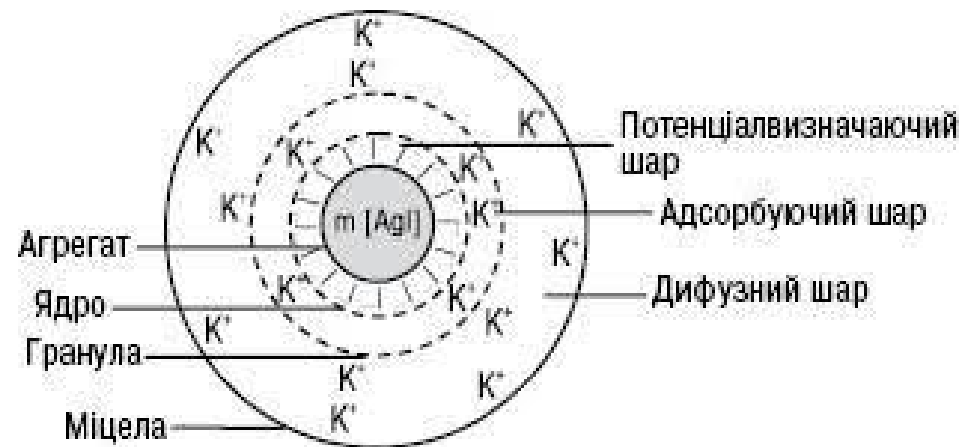
Коагуляція ліофобних колоїдів

Ліофобні колоїди є **термодинамічно нестійкими системами**, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення подвійного електричного шару. Зміна стану ПЕШ може, призвести до втрати агрегативної стійкості золя. Коагуляція золів може бути викликана різними чинниками: впливом електролітів, температурним фактором, механічною дією.

Броунівські зіткнення часток не завжди призводять до їх злиття, оскільки подвійний електричний шар, що оточує частинки, відштовхує їх один від одного.

Електроліти руйнують і деформують цей шар, прискорюючи коалесценцію.

Ефективність процесу залежить від вигляду електроліту і його валентності.



Коагуляція золів електролітами

1. Для початку коагуляції золю необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, що називається **порогом коагуляції** γ .
 2. Коагулюючою дією володіє той з іонів електроліту, заряд якого протилежний до заряду колоїдних частинок, причому дія коагулюючого іона, тим сильніша, чим більший його заряд (правило Шульце - Гарді або правило значності). Величина порогу коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а тризарядних - на два порядки менша, ніж для однозарядних іонів. Правило значності має наближений характер і справедливе тільки для неорганічних іонів; деякі однозарядні органічні іони володіють сильнішою коагулюючою дією, аніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильною специфічною адсорбованістю.
 3. В рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами коагулююча дія зростає із зменшенням гідратованості іонів; наприклад, у ряді однозарядних катіонів лужних металів коагулююча дія, зростає від літію до рубідію: $\gamma (\text{Li}^+) > \gamma (\text{Na}^+) > \gamma (\text{K}^+) > \gamma (\text{Rb}^+)$.
Ліотропні ряди – ряди іонів згруповані за збільшенням (чи зменшенням) коагулюючої дії іонів з певним зарядом.
 4. В осадах, що отримуються при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, які викликали коагуляцію.
 5. При коагуляції золів сумішами електролітів рідко спостерігається їх незалежна (адитивна) дія; типово має місце взаємне посилення (чи ослаблення) коагулюючої дії (синергізм або антагонізм іонів).
-



Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами

- Необхідному для коагуляції зближенню частинок дисперсної фази перешкоджає електростатичне відштовхування однойменно заряджених колоїдних частинок і протиіонів.
 - При додаванні до золя розчину електроліту рівновага адсорбції – десорбції між протиіонами адсорбційного і дифузного шарів зміщується у бік адсорбції, внаслідок збільшення в дисперсійному середовищі концентрації іонів, що мають заряд протилежний до заряду ядра (іони з однойменним зарядом в рівновазі адсорбції - десорбції не беруть участь).
 - Адсорбція додаткового числа протиіонів призводить до зменшення заряду колоїдних частинок, зменшення числа протиіонів дифузного шару та зниження агрегативної стійкості золя.
 - Після досягнення граничного значення заряду колоїдні частинки отримують можливість зближення і об'єднання в агрегати за рахунок ван-дер-ваальсових сил - коагуляція золя.
-

При адсорбції багатозарядних протиіонів заряд колоїдної частинки зменшується швидше, аніж при адсорбції такого ж числа однозарядних протиіонів - **величина порогу коагуляції для неорганічних іонів буде тим менша, чим більший заряд іона-коагулянта**

Правило Шульце-Гарді

величина порогу коагуляції у обернено пропорційна заряду іона-коагулянта в шостому степені z^6 .

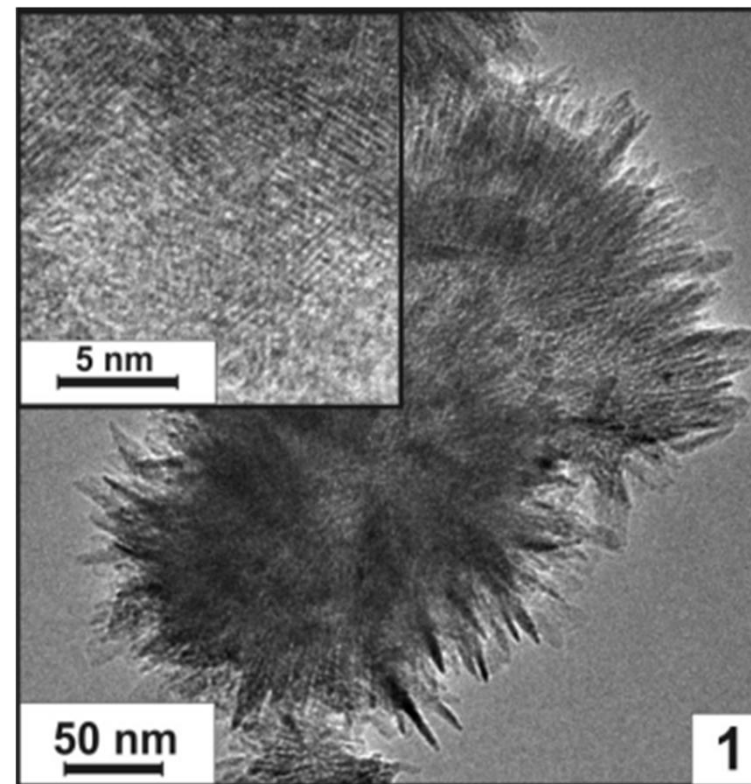
$$\gamma(\text{Al}^{+3}) : \gamma(\text{Ca}^{+2}) : \gamma(\text{K}^{+1}) \approx 1/3^6 : 1/2^6 : 1/1^6 \quad \gamma(\text{PO}_4^{3-}) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma(\text{Cl}^-) \approx 1/3^6 : 1/2^6 : 1/1^6$$



Лекція 3

Методи отримання наноматеріалів

1. Отримання нанодисперсних матеріалів
2. Методи отримання наночастинок
3. Конденсація і диспергування
4. Класифікація методів отримання нанопорошків
5. Золь-гель синтез
6. Кріогенний метод
7. Синтез в нанореакторах
8. Темплатний синтез
9. Осадження
10. Осадження з розплаву
11. Фізичне осадження з газової фази
12. Плазмохімічний синтез
13. Механічне диспергування
14. Механохімічний синтез
15. Іонна імплантація
16. Високотемпературний автосинтез
17. Вибухове випаровування
18. Іонне розпилення
19. Катодне розпилення
20. Магнетронне розпилення
21. Термічне випаровування



Агломерат TiO_2 –
багатофункціонального матеріалу
з унікальними властивостями

Синтезовано на кафедрі МІНТ в 2011 році

Отримання нанодисперсних матеріалів

Нанодисперсні матеріали отримують у вигляді
золя, гелю, концентрованої дисперсії, пасти, дрібнодисперсного порошку, пористого тіла.

Діапазон методів отримання наночастинок (НЧ) класифікують за ознаками:

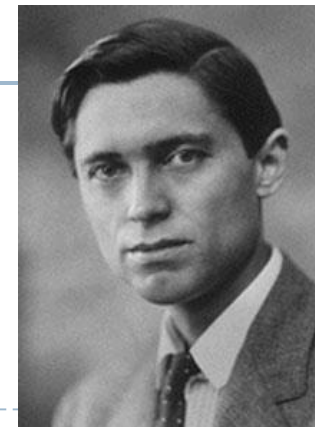
- стратегія синтезу - метод отримання високодисперсних систем, що базується на вживанні двох принципово різних методів - диспергування (Top-Down Strategy) і конденсації (Bottom-Up Strategy);
- природа процесу синтезу (фізична, хімічна);
- використання в процесі синтезу різних джерел енергії (лазер, плазма, нагрівання, заморожування, горіння);
- середовище, в якому формуються наночастинки або нанокристали (газ, рідина або тверде тіло).

Вибір технології визначається рядом чинників, до яких належать фізико-хімічні властивості отримуваних часток, продуктивність, енергоємність процесу, екологічність,

методи отримання наночастинок

Конденсаційні (хімічна або фізична конденсація)

Диспергаційні (механічне, термічне, електричне подрібнення або розпорошення макроскопічної фази)

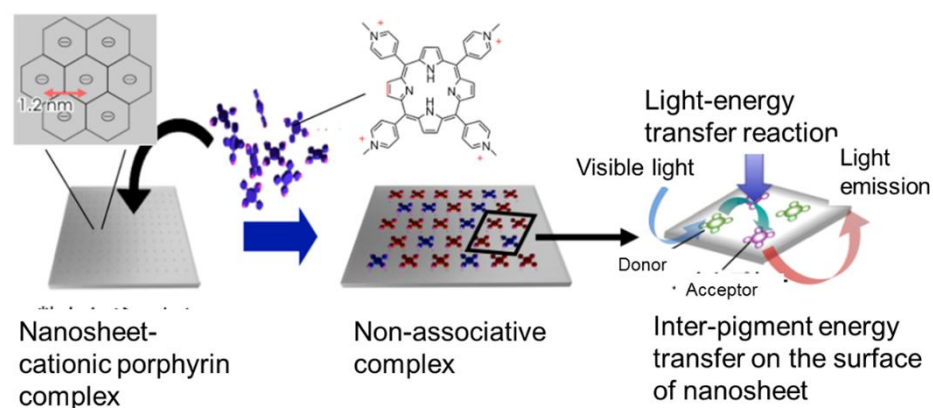


Теодор Сведберг, 1926

Отримання нанодисперсних матеріалів

Вимоги до методів отримання наноматеріалів:

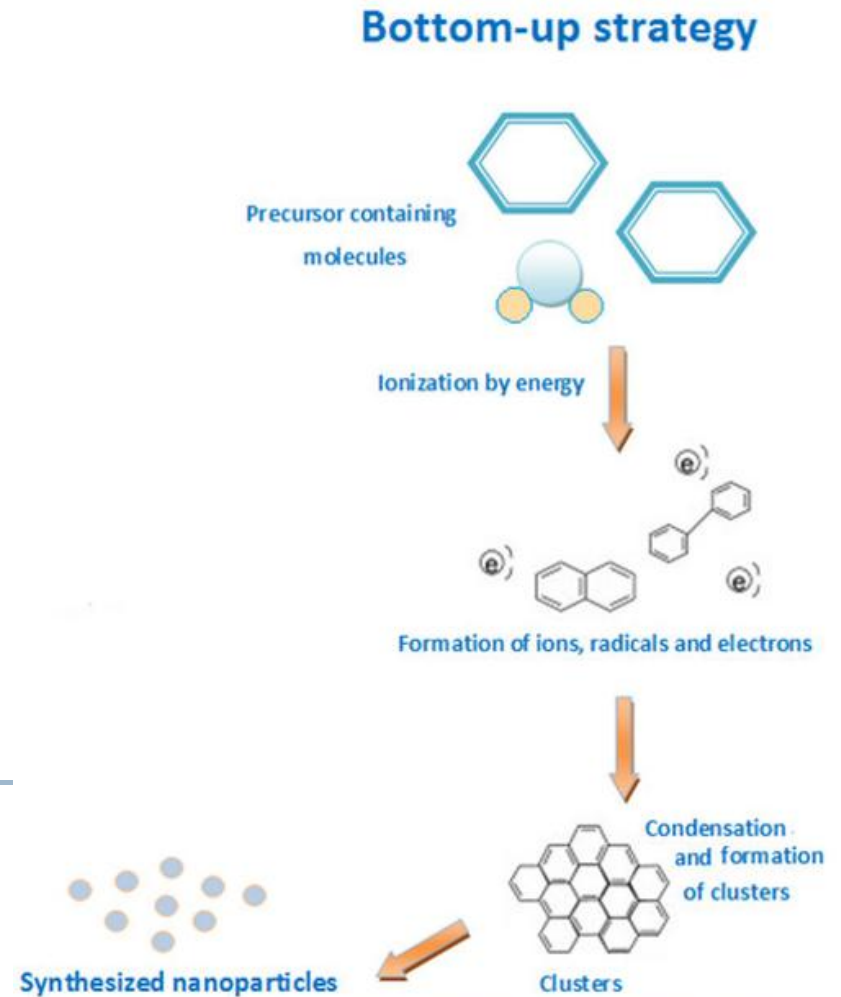
- висока швидкість утворення центрів зародження часток
- мала швидкість росту часток
- найбільший розмір отримуваних частинок не більше 100 нм
- вузький діапазон розподілу частинок по розмірах
- стабільність отримання частинок заданого розмірного діапазону
- відтворюваність хімічного і фазового складу частинок
- підвищені вимоги до контролю і управління параметрами процесу отримання.



"Nanosheet-cationic porphyrin complex" whose structure is controlled at the molecule level

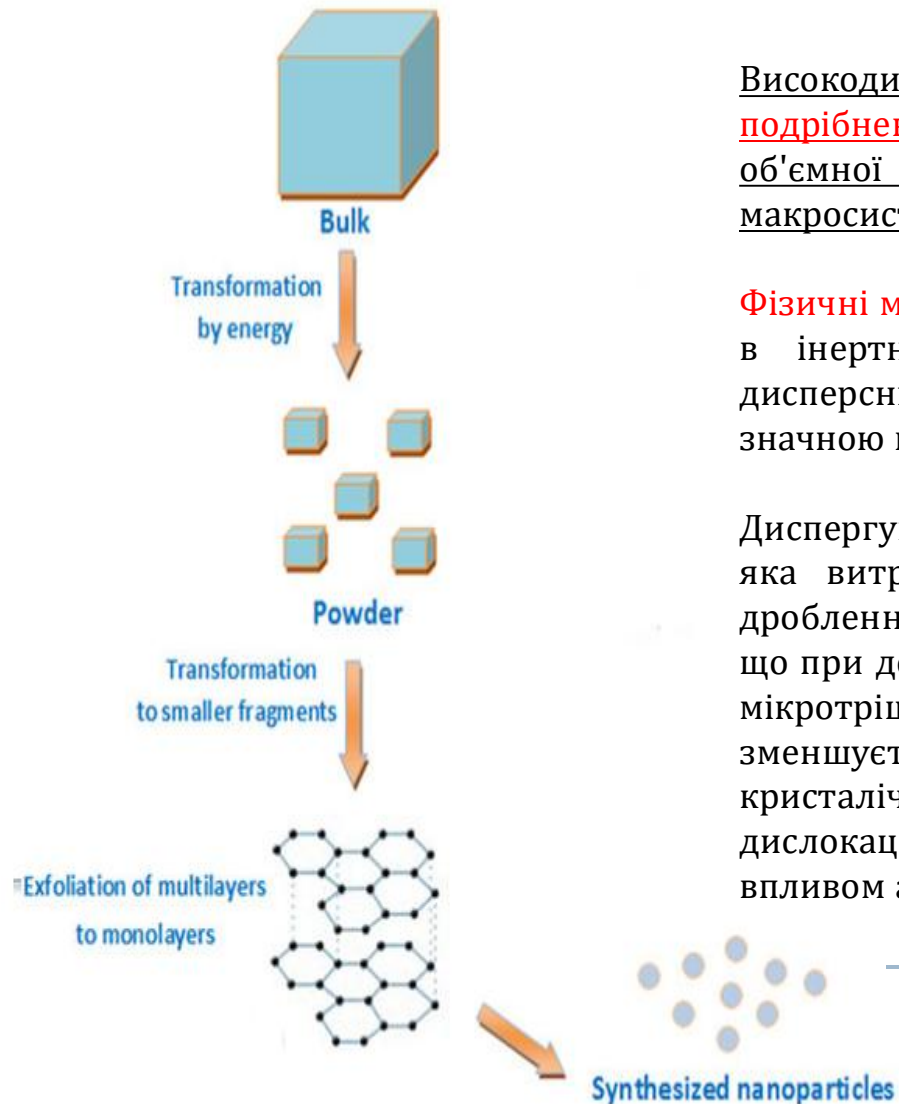
Конденсація (Bottom-Up Strategy)

- **осадження** з рідкої фази, що базується на використанні різних реакцій взаємодії двох або більше речовин, що призводить до утворення нової фази;
- високотемпературні методи, що базуються на використанні реакцій **взаємодії** двох або більше речовин, що призводить до утворення продукту;
- **конденсація** з газової фази – окисно-відновна реакція або реакція гідролізу, що протікає в газовій фазі.



Top-down strategy

Диспергування (Top-down Strategy)

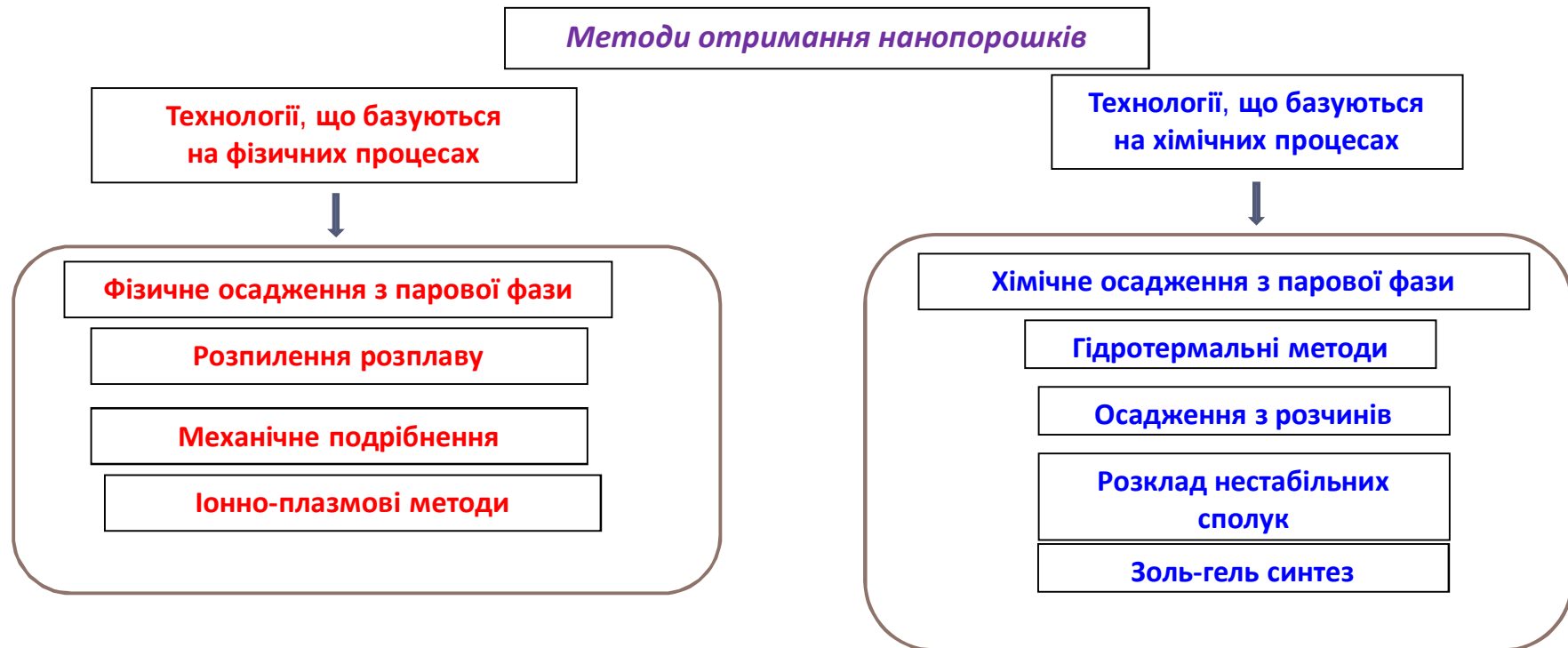


Високодисперсні матеріали можна отримувати поступовим подрібненням речовини або видаленням частини речовини з об'ємної фази фізичною, хімічною або комбінованою дією на макросистему.

Фізичні методи базуються на подрібненні твердих або рідких тіл в інертному середовищі, при якому різко підвищується дисперсність і утворюється дисперсна система, що володіє значною міжфазною поверхнею.

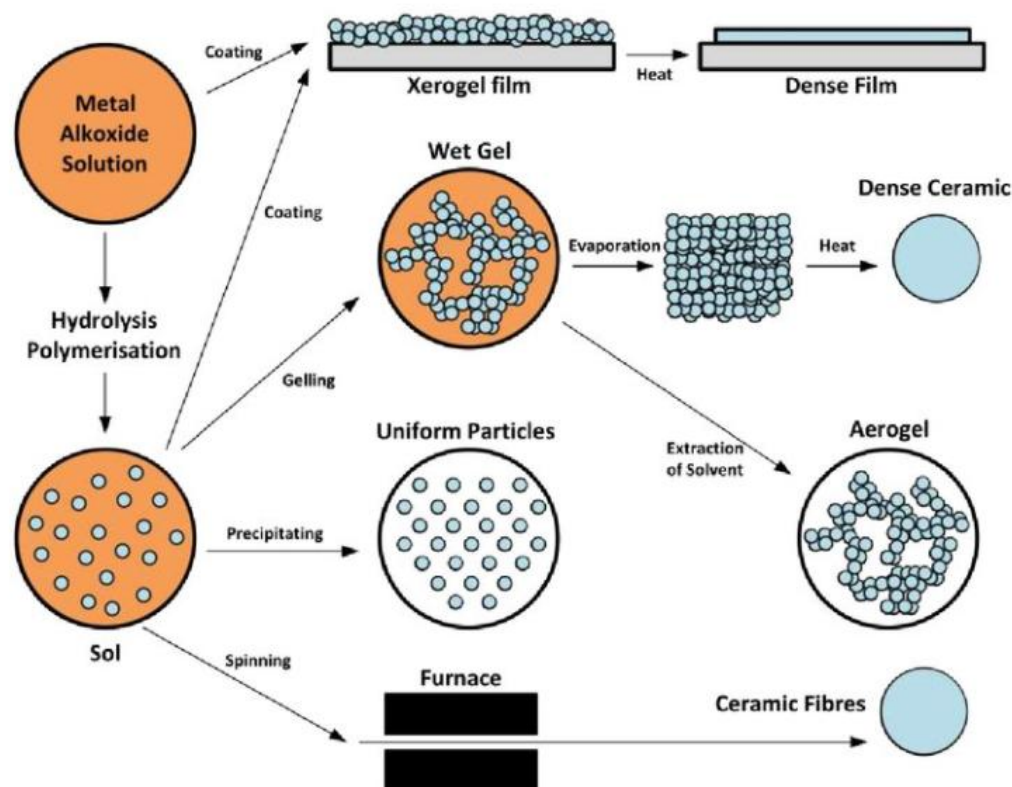
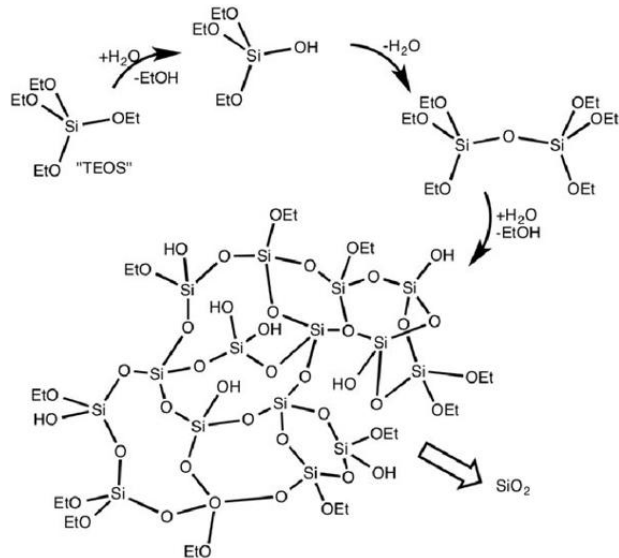
Диспергування відбувається з виконанням зовнішньої роботи, яка витрачається на подолання міжмолекулярних сил при дробленні речовини. Механізм диспергування обумовлений тим, що при деформації твердого тіла на його поверхні утворюються мікротріщини, при цьому міцність твердих тіл різко зменшується. Мікротріщини з'являються в слабких місцях кристалічної решітки (дефекти, границі зерен, неоднорідності, дислокації). Полегшення диспергування відбувається під впливом адсорбції – ефект Ребіндера.

Класифікація методів отримання нанопорошків



Особливість – декілька обов'язкових етапів

1. гідроліз розчинних солей
2. поліконденсація
3. зародкоутворення
4. ріст зародку – формування золю
5. коагуляція – гелеутворення
6. старіння гелю
7. сушка
8. кристалізація



1. гідроліз розчинних солей

Сила кислоти - характеристика кислоти, що показує, на скільки легко кислота віддає протони молекулам даного розчинника

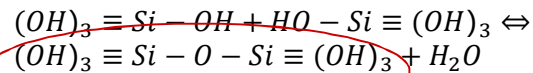
Сила лугу - характеристика основи, що показує, на скільки міцно луг зв'язує протони, відірвані від молекул даного розчинника

2. поліконденсація

Поліконденсація - синтез полімерів в результаті взаємодії мономерів і (або) олігомерів, що супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту (води, спирту)

3. зародкоутворення

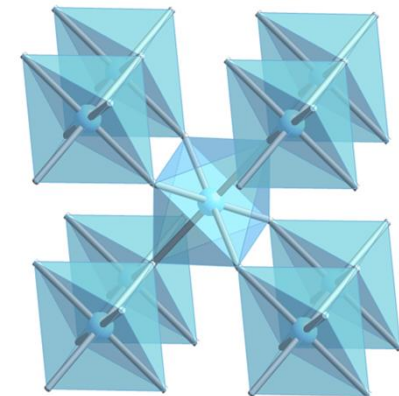
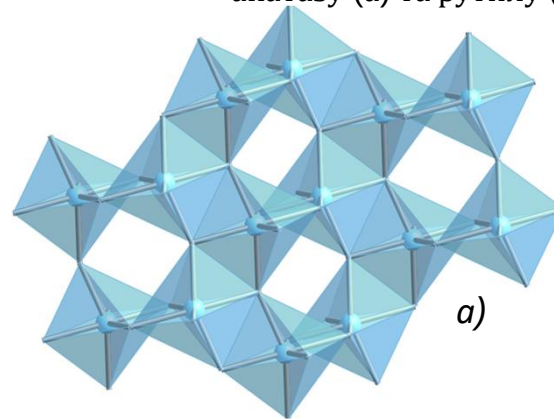
Діоксид кремнію



**Зародок
SiO₂**

Каталізатор –OH⁻ групи
при pH = 6,0

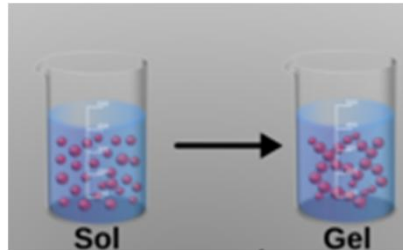
Координаційні октаедри
[TiO₆] в структурі
анатазу (а) та рутилу (б)



б)

4. Формування золю

5. Коагуляція – гелеутворення



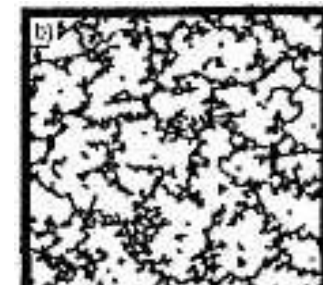
Фактори впливу :

pH середовища,
концентрація прекурсорів,
температура

В лужному середовищі ($\text{pH} > 5$) лімітуючим фактором є гідроліз; кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, полімерна сітка формується великими блоками, гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – **реакція обмеженого росту кластерів з мономерів** (RLMC, механізм Ідена); тримірна сітка гелю утворюється в результаті взаємодії первинних частинок (кластерів).



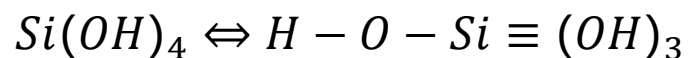
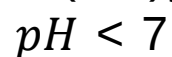
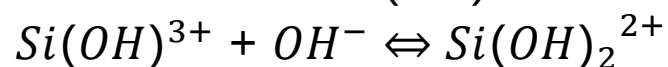
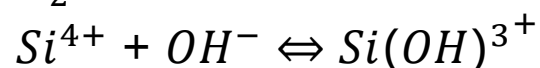
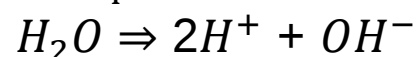
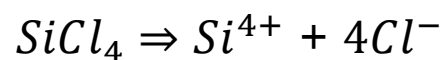
В кислому середовищі ($\text{pH} < 2$) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. Утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до утворення слаборозгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу – **реакція обмеженої агрегації кластерів** (RLCA).



1. гідроліз розчинних солей

Сила кислоти - характеристика кислоти, що показує, наскільки легко кислота віддає протони молекулам даного розчинника.

Сила лугу - характеристика підстави, що показує, наскільки міцно луг зв'язує протони, відірвані від молекул даного розчинника.



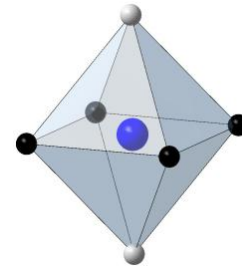
Сила кислот



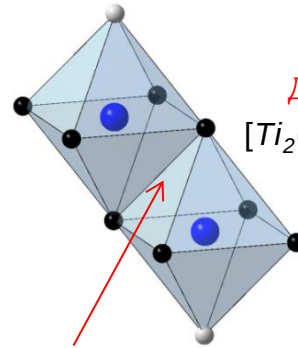
HI	I ⁻	10 ¹¹	-11
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9
HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	10 ²	-2
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.5 · 10 ⁻³	2.12
HF	F ⁻	3.5 · 10 ⁻⁴	3.45
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3 · 10 ⁻⁷	6.37
H ₂ S	HS ⁻	9.1 · 10 ⁻⁸	7.04
HS ⁻	S ²⁻	1.1 · 10 ⁻¹⁴	14

2. поліконденсація

Поліконденсація - синтез полімерів в результаті взаємодії мономерів і (або) олігомерів, супроводжується виділенням низькомолекулярного продукту (води, спирту)



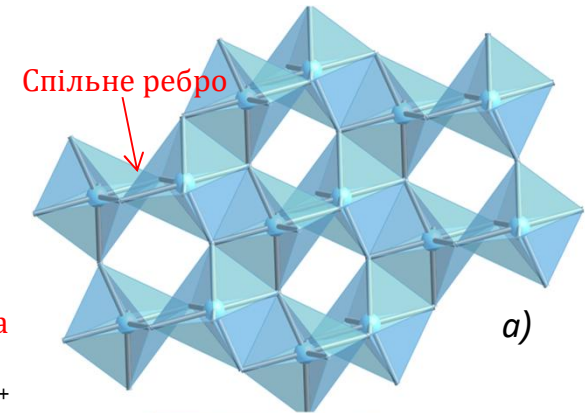
Схематичне зображення **мономера**
 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$;
 чорні кульки – групи OH , сірі – OH_2^+



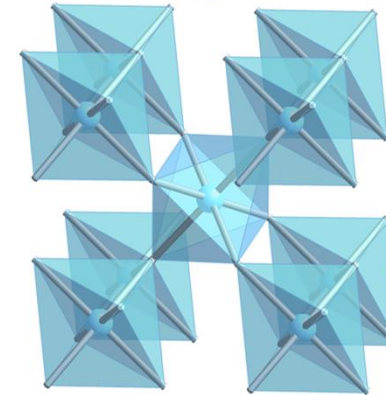
Димер
 $[Ti_2(OH)_8(OH_2)_2]^0$

Спільне ребро

Діоксид титану



а)



б)

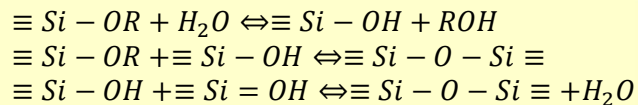
Координаційні октаедри
 $[TiO_6]$ в структурі
 анатазу (а) та рутилу (б)

Оляція – об'єднання мономерів в олігомери

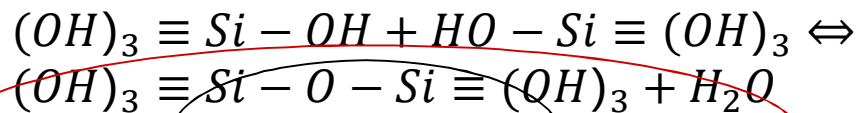


Золь-гель синтез

3. зародкоутворення



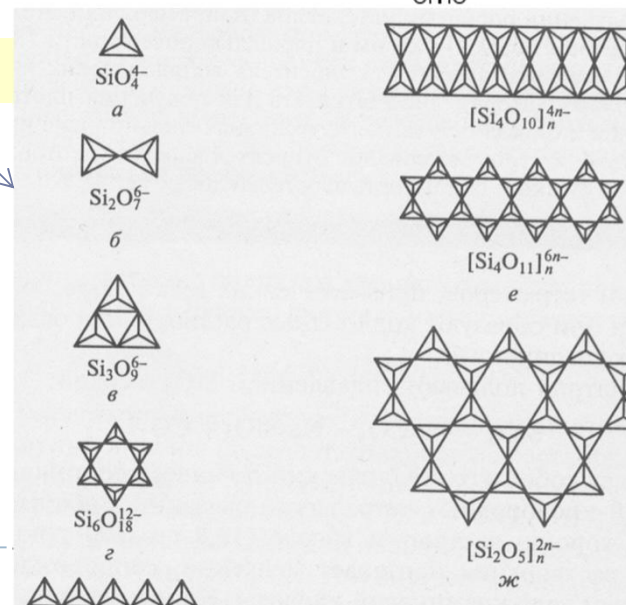
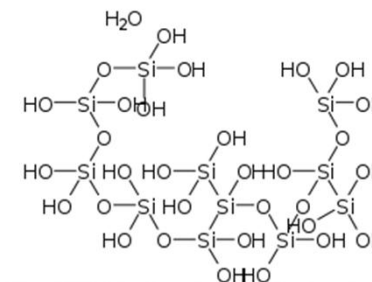
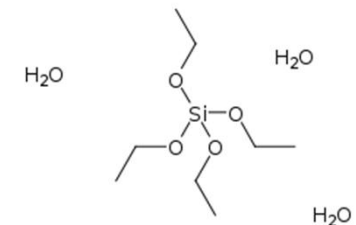
Діоксид кремнію



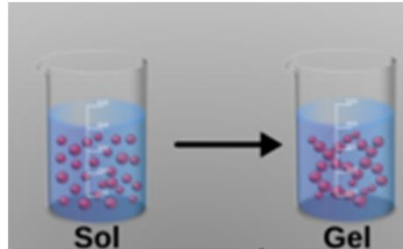
Силоксановий зв'язок

Каталізатор $-OH^-$ групи при $pH = 6,0$

Зародок SiO_2



4. Формування золю



Фактори впливу :

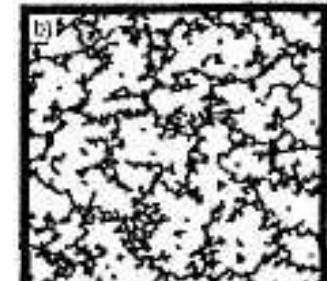
pH середовища,
концентрація прекурсорів,
температура

5. Коагуляція – гелеутворення

В лужному середовищі ($\text{pH} > 5$) лімітуючим фактором є гідроліз; кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів, полімерна сітка формується великими блоками, гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – **реакція обмеженого росту кластерів з мономерів** (RLMC, механізм Ідена); тримірна сітка гелю утворюється в результаті взаємодії первинних частинок (кластерів).



В кислому середовищі ($\text{pH} < 2$) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. Утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до утворення слаботорзгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу – **реакція обмеженої агрегації кластерів** (RLCA).



Золь-гель синтез

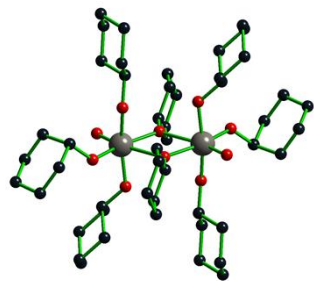
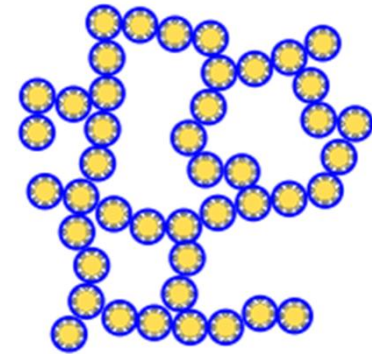
Гелі - структуровані дисперсні системи, що складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних речовин. Наявність тримірного полімерного каркаса (сітки) надає гелям механічні властивості твердих тіл (відсутність текучості, здатність зберігати форму, міцність і здатність до деформації, пластичність і пружність).

Гідрогелі - гелі з водним дисперсійним середовищем

Алкогелі – гелі з спиртовим дисперсійним середовищем

Видаленням з ліогелей дисперсійного середовища можна отримати пористі матеріали (**аерогелі** або **ксерогелі**), в яких дисперсна фаза перетворюється в міцні адгезійні або фазові (когезійні) пористі структури.

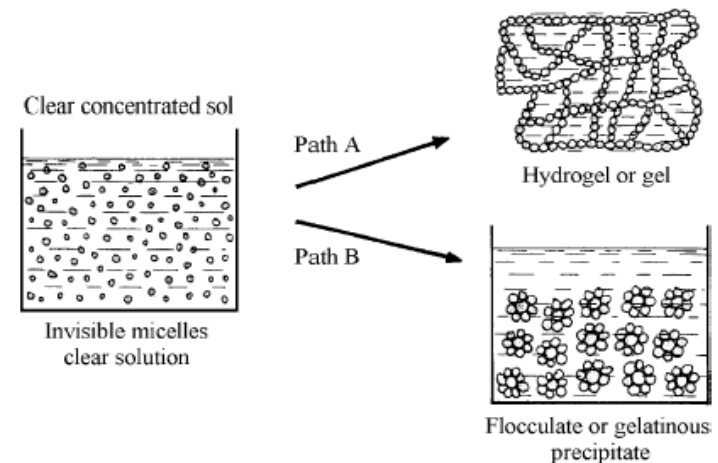
Приклади : алюмогель і силікагель, отримуються висушуванням гідрогелів гідроксиду алюмінію і кремнієвих кислот.



Димер алкоксиду металу



Поліетиленгліколь (гель для бриття)

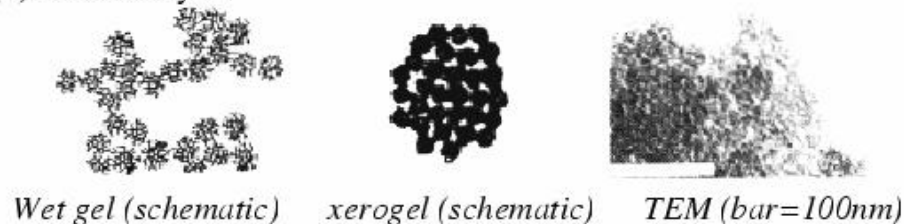


Гелі

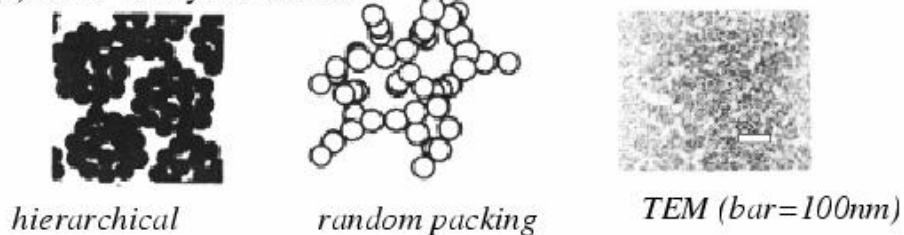
(a) Acid catalysis



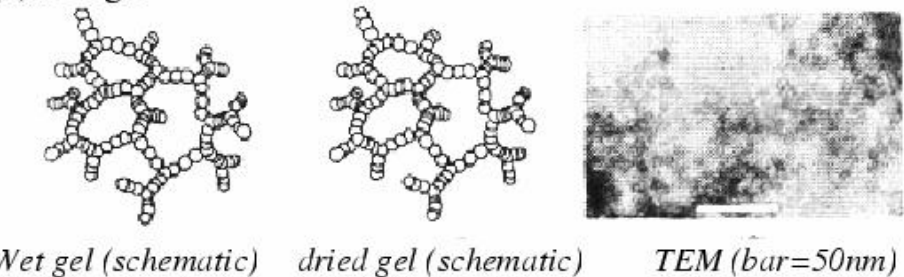
(b) Base catalysis



(c) Base-catalyzed colloidal



(d) Aerogel



Золь-гель синтез

Аерогель - аморфний високопористий матеріал, який володіє об'ємною макроструктурою з характерним розміром наноструктурних елементів 4-10 нм і представляє собою гель, у якому рідка фаза повністю заміщена газоподібною.

Ксерогель - продукт сушіння аква-або алкогелю при атмосферному тиску в жорстких умовах, що призводять до колапсу (усунення) макропор і збільшення щільності матеріалу.

Амбігель - продукт сушіння аква- або алкогелю при атмосферному тиску, який характеризується на відміну від ксерогелю, низькими значеннями густини, яка наближаються до густини аерогелів.

Кріогель - високопористий продукт сублімаційного сушіння заморожених суспензій і гелів і їх наступної термообробки;

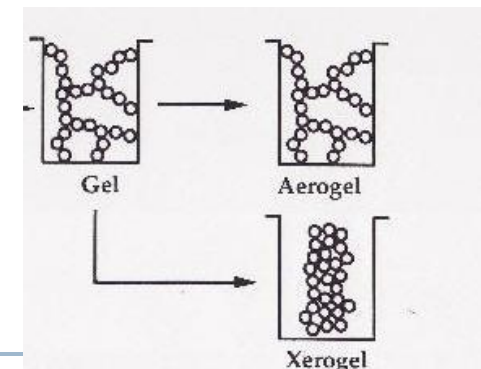
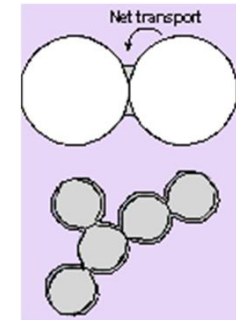
Золь-гель синтез

6. старіння гелю

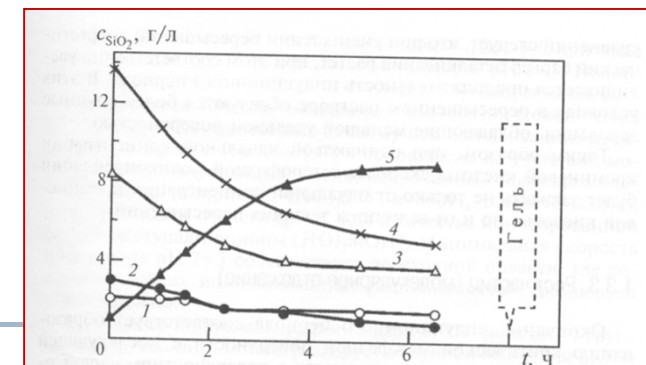
Перехід золю в гель відбувається по всьому об'єму системи, причому реакції поліконденсації продовжують протікати. Полімерна сітка гелю гнучка, тому сусідні полімерні ланки можуть наблизитись одна до одної і вступити в реакцію конденсації – „старіння” гелю.

Реакції гідролізу і конденсації є оборотними, тому термодинамічно вигідними стають процеси розриву полімерних ланцюгів з наступним їх перегрупуванням - *оствальдівське визрівання гелю*. Імовірність такої перебудови максимальна в областях структурної неоднорідності матеріалу – *пори, тріщини, поверхня частинок*.

В результаті старіння відбувається заповнення полімерної сітки, з розчину *зникають малі частинки, пори малого радіусу забудовуються*. Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить *полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим*.



- 1 - мономери
- 2 - олігомери
- 3-вищі олігомери
- 4 - активні фракції
- 5-високомолекулярні фракції

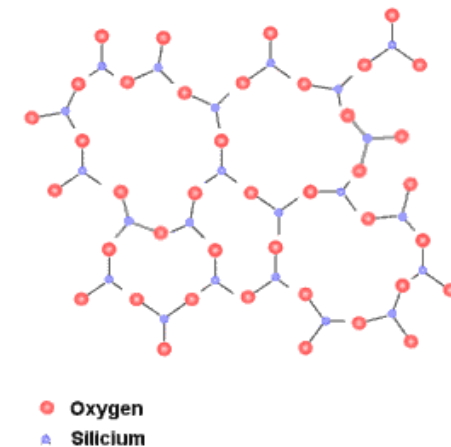
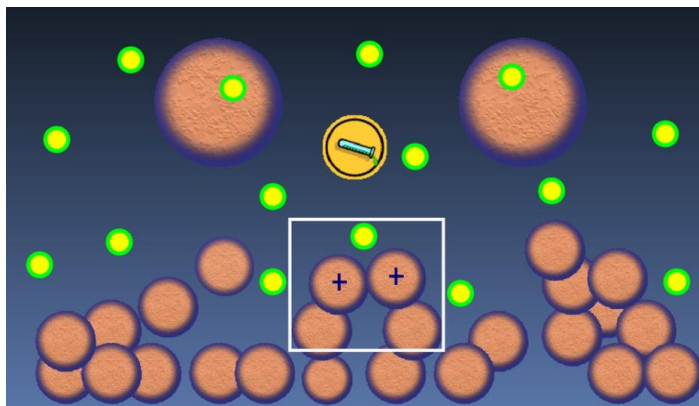


Пептизація гелів.

Пептизація осадів або гелів викликається введенням в розчин електроліту один з іонів якого може адсорбуватися на поверхні часток і добудовувати кристалічну решітку дисперсної фази.

Приклад: введення в осад гідроксиду заліза розчину хлориду заліза.

Пептизаторами можуть бути поверхнево-активні речовини або водорозчинні полімери. Вирішальний вплив на процес пептизації чинить кислотність середовища, оскільки величина pH визначає не лише величину, але і знак заряду поверхні часток.



Золь-гель синтез

7.сушка

8. кристалізація

Проблема – руйнування сітки
внаслідок різниці капілярних тисків в
окремих її ланках

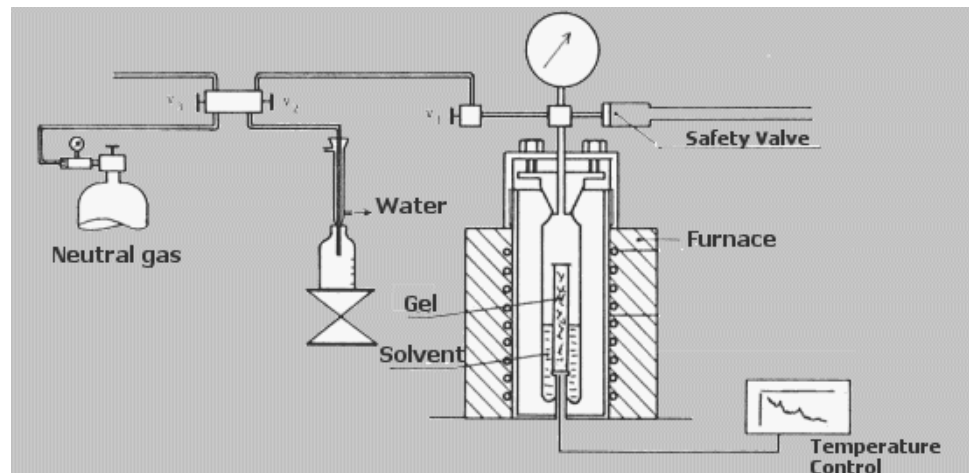


Figure 4 : Hypercritical drying apparatus

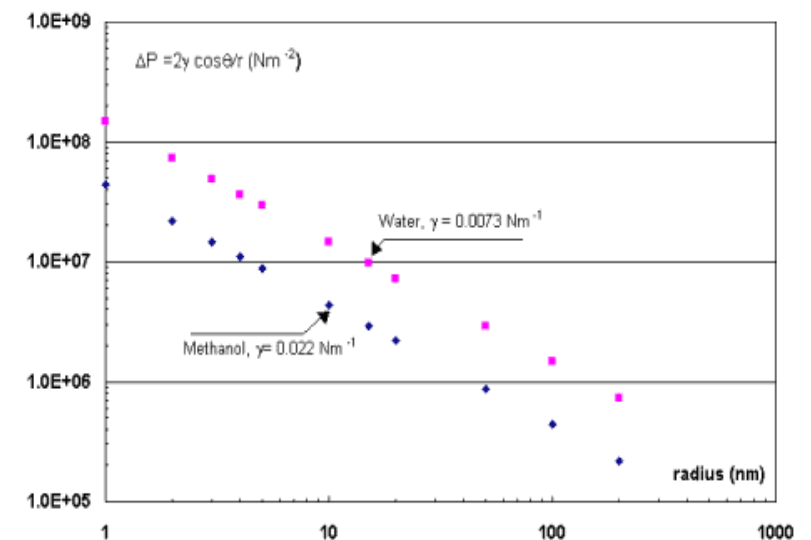
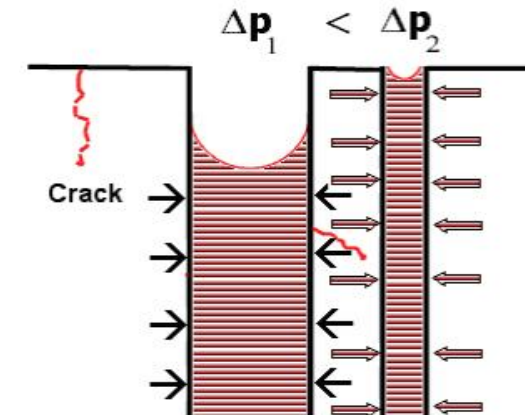


Figure 3: Capillary pressure calculated by Laplace Law in the case of Methanol and water

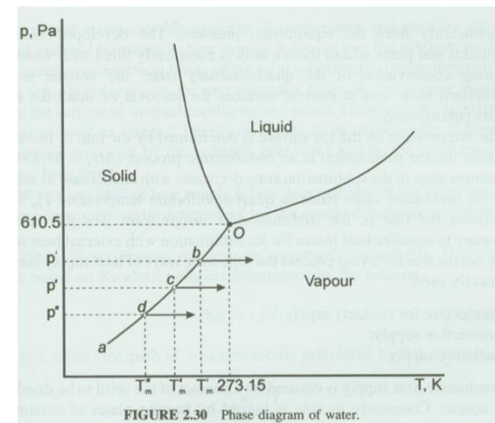
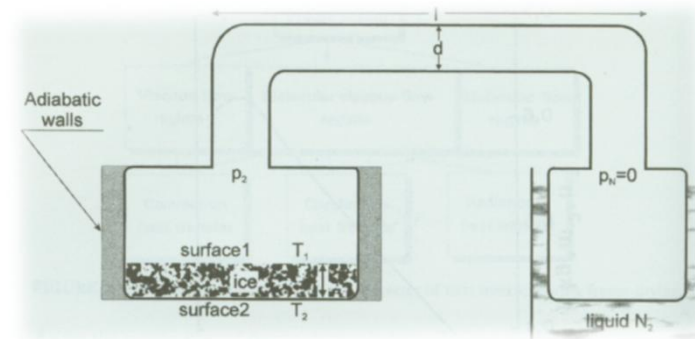
Золь-гель синтез + криохімічна сушка

Сублімаційна (криохімічна) сушка – процес видалення розчинника із заморожених розчинів, гелів, суспензій і біологічних об'єктів, базований на сублімації замерзлого розчинника (льоду) без утворення макрокількостей рідкої фази.

Рушійною силою сублімації сушіння є **різниця тисків** парів розчинника над об'єктом і в навколишній газовій атмосфері. При низьких температурах можливе проведення сублімації сушіння і при атмосферному тиску, проте швидкість такого процесу невелика. Для практичних цілей використовується сушка у вакуумі, швидкість якої вища.

Швидкість сублімаційного сушіння значно менша, ніж при використанні традиційних методів сушіння при підвищених температурах, що є головним обмеженням при її промисловому використанні.

He	4.2K		
H ₂	20.4K		
N ₂	77.3K	Лід	273 K
O ₂	90.2K	KCl	262 K
Ar	87.2K	NaCl	252 K
NH ₃	239.8K	CaCl ₂	218 K

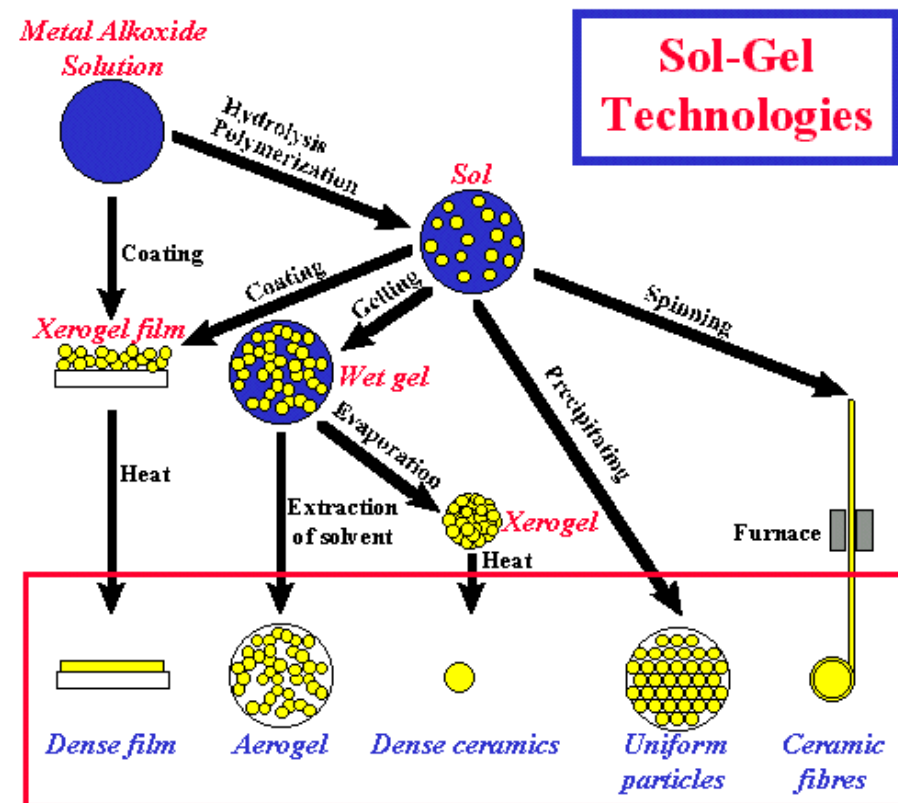


Суть методу: Утворення золю і переведення його в гель. Золь з розмірами часток 1-1000 нм отримують конденсаційним або диспергаційним методами. Потім концентрацію дисперсної фази збільшують, а дисперсійне середовище видаляють.

Переваги: Доступність, технологічність, можливість регулювати розподіл, розмір і стабільність наночастинок.

Недоліки: Тривалість стадії видалення розчинника, висока (до 70%) усадка виробів, Полідисперсність частинок, неможливість отримання анізотропних частинок і просторово-впорядкованих систем, взаємодія частинок з розчинником.

Застосування: Синтез практично будь-яких систем, зокрема сорбентів, каталізаторів, синтетичних цеолітів, неорганічних речовин, кераміки, силікатів зі спеціальними властивостями.



Кріогенний метод

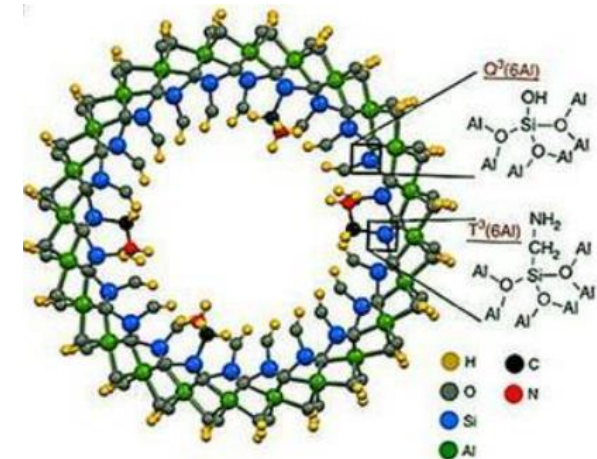
Суть методу: після розпилення колоїдного або істинного розчину в камеру з кріогенним середовищем тиск у камері знижують і матеріал нагрівають. Отримані пористі гранули прожарюють.

Розмір наноструктур: частинки з розміром 0,5-5 нм.

Переваги: можливість отримання та дослідження високоактивних частинок, монодисперсних.

Недоліки: агрегація частинок при підвищенні температури, складне устаткування, необхідність роботи при низьких температурах, високі енерговитрати, низька швидкість кріосушки, мала універсальність методу.

Застосування: Отримання наночастинок з витратою сольового розчину 22-25 л / год і споживаної потужності 300 кВт.

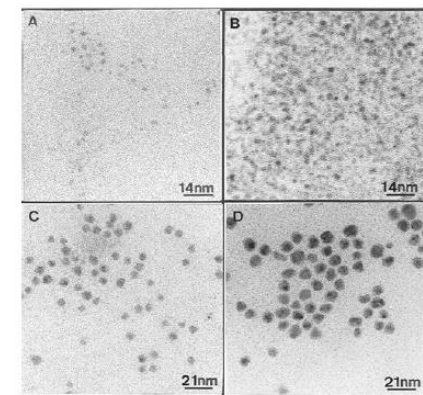
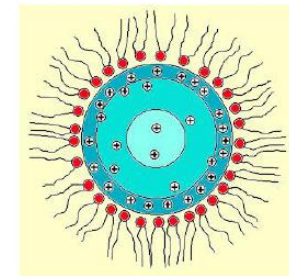
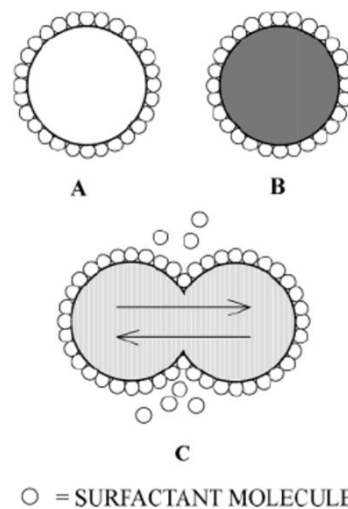


Кріогенний метод

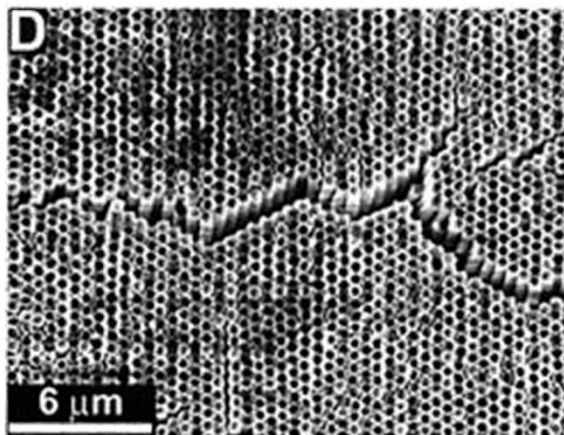
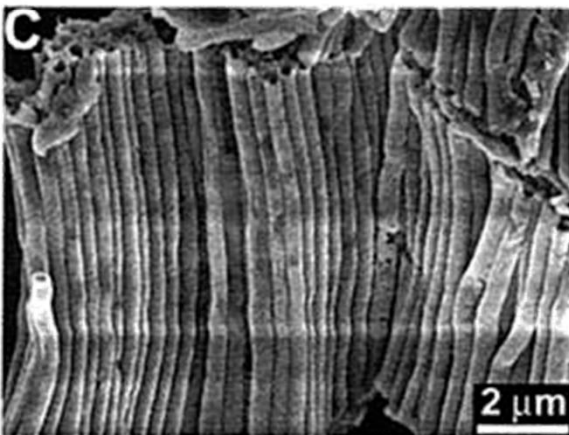
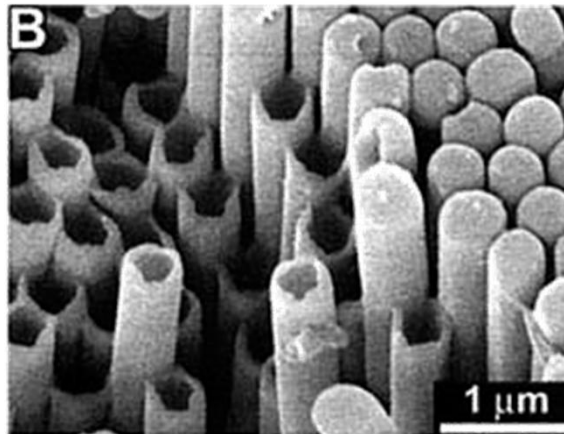
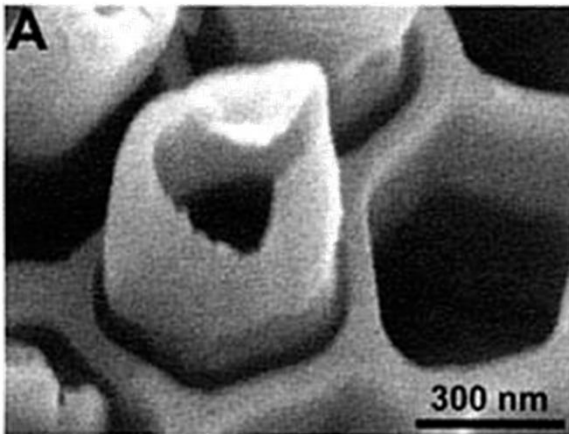
Суть методу: Обмеження росту наноструктур «стінками» нанореактора, яким можуть бути тверді речовини, здатні до інтеркаляції (графіт, сульфід молібдену, шаруваті силікати, цеоліти), а також органічні речовини (полімери, міцели ПАР, плівки Ленгмюра - Блоджетт).

Переваги: Отримання монодисперсних порошків, анізотропні і модифіковані наночастки та наноматеріали, стабілізовані наночастинками, простота методик, легкість регулювання і доступність реагентів і обладнання.

Застосування: Для отримання оптичних і магнітних багатошарових покриттів, отримання квантових точок, нанопористого матеріалу.



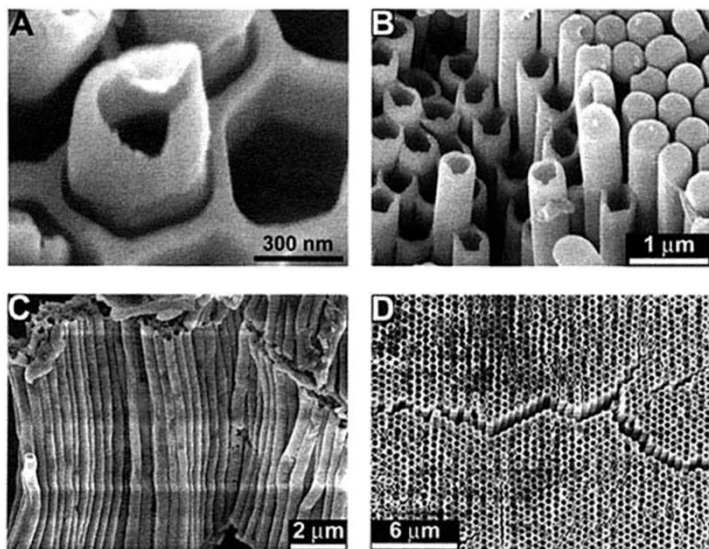
Синтез в нанореакторах



Ordered polymer nanotubes fabricated using porous templates. [Copyright Science.]

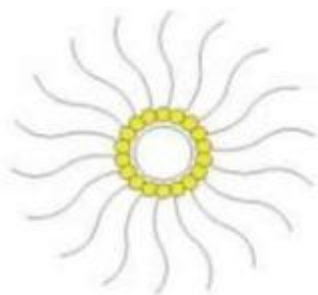


Нанореактори

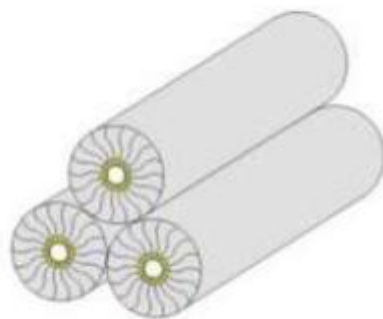


Ordered polymer nanotubes fabricated using porous templates. [Copyright Science.]

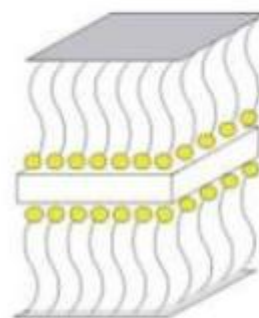
Нанореактор ([англ.](#) *nano-reactor*) — реактор для проходження хімічних реакцій в обмеженому об'ємі, розмір якого не перевищує 100 нм хоча б по одному вимірі і фізично обмежений розмірами впорядкованої структури.



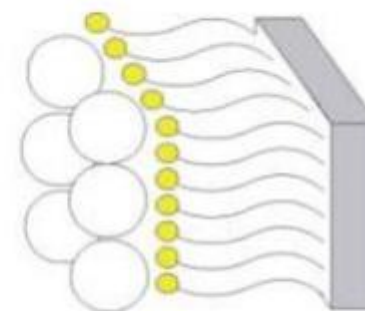
Міцели



Рідкі кристали



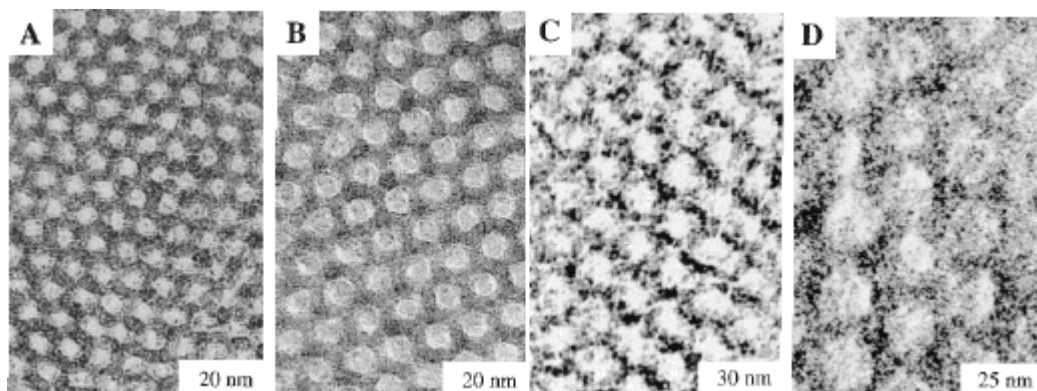
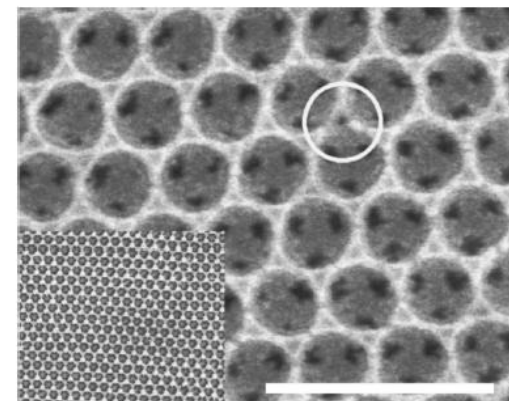
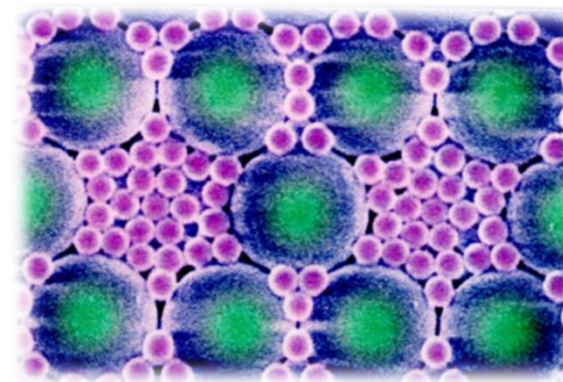
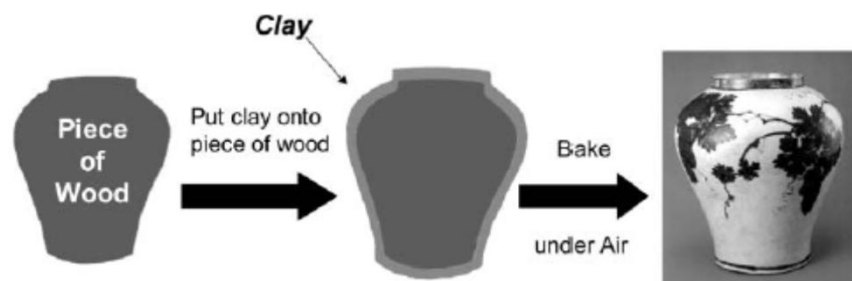
Шари, що
самозбираються



Плівки
Ленгмюра-Блоджет

Темплатний синтез

Темплат (матриця, шаблон) - частка або структура, яка відіграє організуючу роль при синтезі і формуванні супрамолекулярних комплексів або наноструктур.



Молекулярні сита



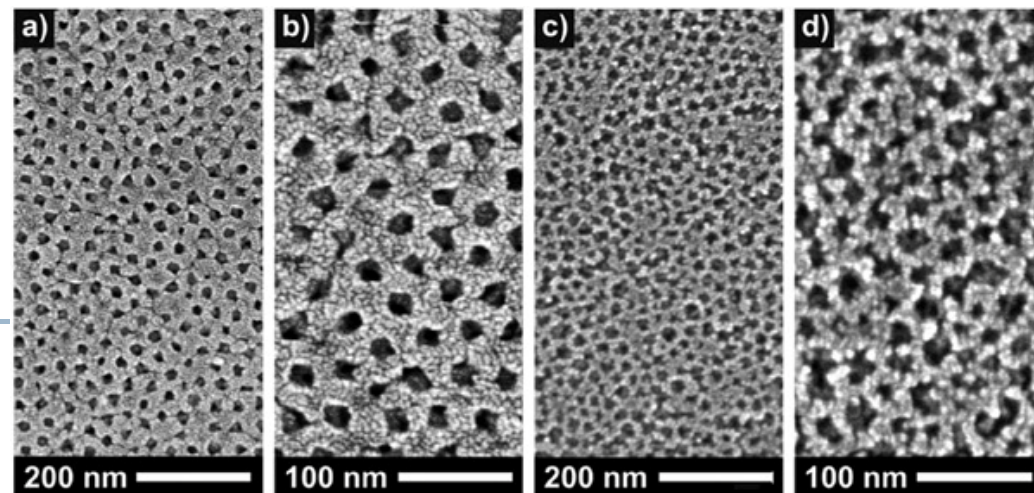
Темплатний синтез

Суть методу: За допомогою наночастинок організується впорядкована структура (шаблон), вільний простір між елементами якої заповнюється необхідним матеріалом. Потім шаблон видаляється і залишається структура - нанокompозит.

Переваги: Можливість отримання композиту із заданою наноструктурою.

Недоліки: Труднощі підбору шаблону і його організації в необхідну впорядковану структуру.

Застосування: Застосовується для формування однорідної мікропористої кераміки на основі SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 із застосуванням в якості темплатів монодисперсних масляних крапель у воді і золів відповідних сполук. Для отримання фотонних кристалів, нанодротиків, наностекол, нановуглецевих нанотрубок

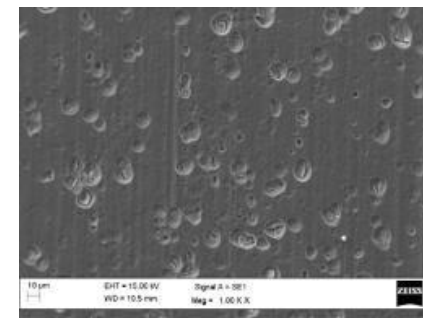


TiO_2 , отриманий темплатним методом

Осадження

Хімічний конденсаційний метод синтезу в рідкій фазі

Осадження з колоїдних розчинів - метод одержання наночастинок і нанопорошків, що полягає в перериванні хімічної реакції між компонентами розчину, найчастіше, стрибкоподібним збільшенням рН розчину в певний момент часу, після чого система переходить з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий стан



Система переводиться в твердий дисперсний стан видаленням рідкої фази **фільтруванням, центрифугуванням, електорофорезом або сушкою**.

Розмір наноструктур: Металеві кластери від 300 атомів, методами зворотного осадження - 3-5 нм.

Переваги: Висока селективність методу, отримання стабільних нанокластерів і нанокристалічних частинок з дуже вузьким розподілом за розміром, а також частинки типу ядро-оболонка (наприклад, CdSe / ZnS, HgS / CdS, TiO₂/SnO₂).

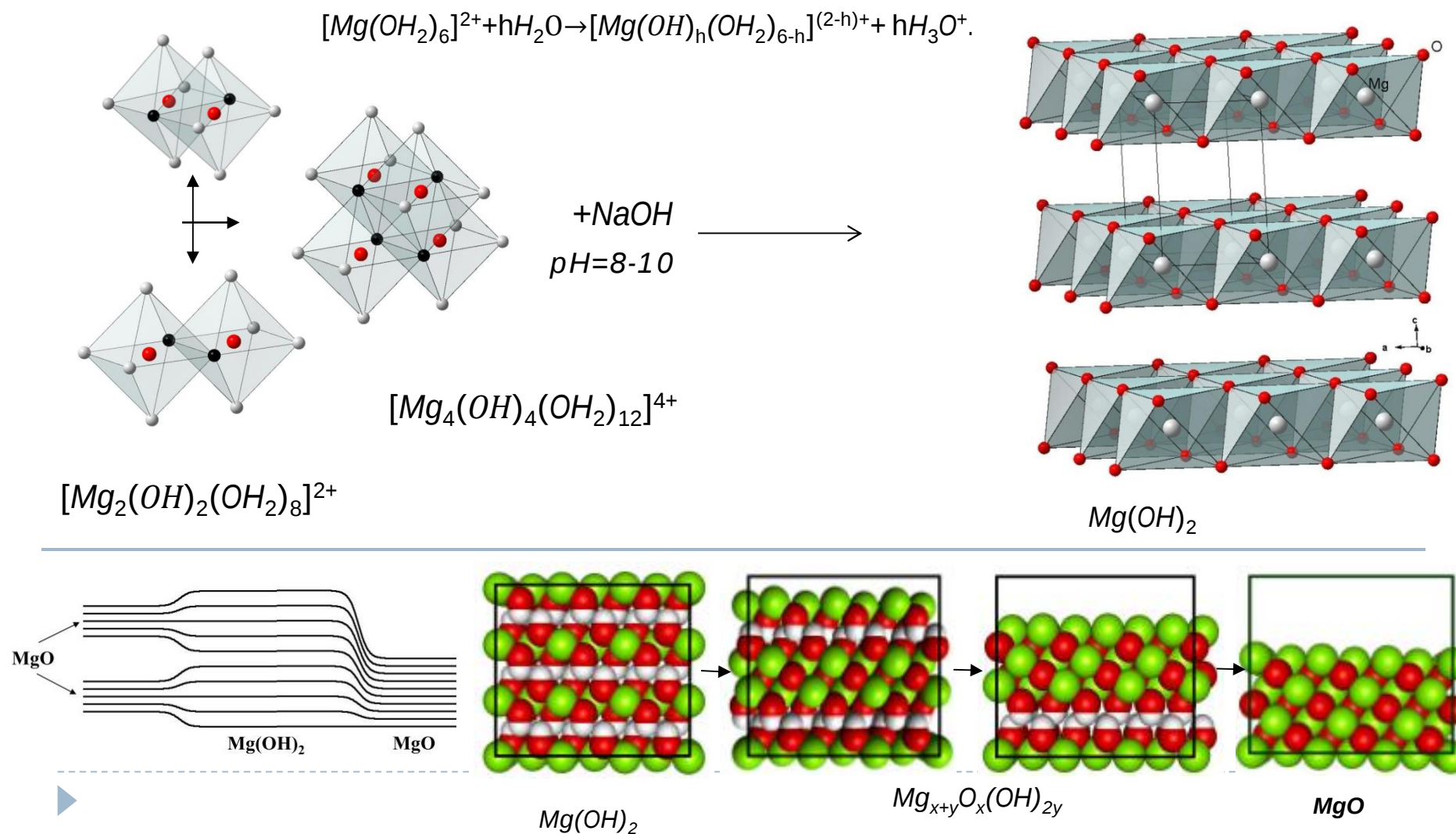
Основна проблема осадження з колоїдних розчинів пов'язана з необхідністю уникнути укрупнення отриманих наночастинок. Стабілізація колоїдних частинок і кластерів досягається за допомогою молекул лігандів, в якості яких використовують різні полімери та поверхнево-активні речовини.

Недоліки: Агрегація частинок, використання небезпечних реагентів, забрудненість осаду побічними речовинами.

Застосування: Виробництво каталізаторів, ультрадисперсного SiC, нанесення покриттів у мікроелектронній техніці, отримання частинок з покриттями, синтез кераміки ZrO₂-HfO₂-Y₂O₃ з розміром зерен 60 нм.

Осадження

Отримання нанодисперсних $\text{Mg}(\text{OH})_2$ та MgO



Осадження



У циліндр (колбу, банку) налейте рідке скло, розбавлене водою в 2-3 рази. Помістіть в рідину кілька шматочків (зрощених кристалів) хлориду заліза завбільшки з горошину. Якщо кристали будуть покриті вологою (FeCl_3 дуже гігроскопічний) видаліть її за допомогою фільтрувального паперу.

Майже відразу ж почнеться зростання бурих звиваються водоростей. На початку досліду "стебла" ростуть на очах, причому їх ріст відбувається не тільки вгору, але і на всі боки. Потім цей процес йде повільніше, але за 15-30 хвилин можуть вирости водорості довжиною понад 20 см.



Осадження з розплаву

Суть методу: Частинки отримують з колоїдних розчинів шляхом переривання реакції в певний момент синтезу, однак рідким середовищем служать розплави солей або металів. Синтез проводять при високих температурах. Для виділення частинок метал або сіль розчиняють.

Переваги: Проста технологія отримання нанокомпозитів, нескладне обладнання.

Недоліки: Агрегація частинок, використання небезпечних реагентів, забрудненість осаду побічними речовинами, забруднення порошків компонентами розплаву і матеріалу тигля, протікання побічних реакцій, втрата властивостей наночастинок при взаємодії з розплавом або травильним розчином.



Фізичне осадження з газової фази

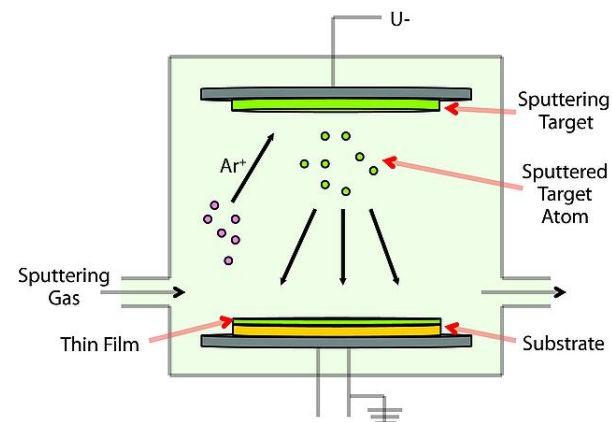
Суть методу: ізольовані наночастинки отримують випаровуванням металу або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або на холодній поверхні.

Розмір наноструктур: Сферичні та ограновані металеві, оксидні, карбідні, нітрідні частинки розміром від 2 до кілька сотень нанометрів.

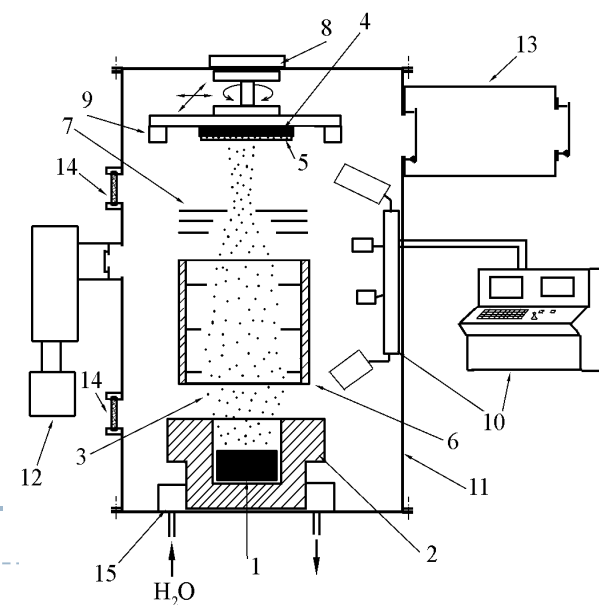
Переваги: Простий і продуктивний спосіб отримання нанокристалічних порошків, які мало агломеріуються і зберігають низьку температуру спікання. Метод застосовується для нанесення наноструктурних плівок різного функціонального призначення.

Недоліки: Широкий логарифмічно-нормальний розподіл часток за розмірами.

Застосування: Застосовується для отримання ультрадисперсних порошків Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , ZrO_2 має продуктивність близько 20 г / год



Physical Vapour Deposition



Фізичне осадження з газової фази

Переваги PVD-методів:

- можливість отримання дуже рівномірних поверхневих шарів товщиною від 1 нм до 200 мкм з дуже хорошою відтворюваністю властивостей;
- розмір поверхні, що покривається, може бути обмеженим, а може у ряді випадків (магнетронне напилення) складати смуги практично необмеженої довжини;
- можливість селективного нанесення на вибрані ділянки; майже необмежений вибір матеріалів підкладки (теоретично матеріал підкладки може бути будь-яким);
- достатня гнучкість до вимог по температурі підкладки; широкий вибір матеріалів для поверхневих шарів (метали, сплави, хімічні сполуки);
- можливість отримання багат шарових покриттів з шарами різної товщини і з різних матеріалів;
- можливість зміни складу, структури і властивостей шарів шляхом варіювання технологічними параметрами нанесення;
- можливість виконання вимог до високої чистоти матеріалу покриття;
- мінімальне забруднення навколишнього середовища.

Недоліки PVD-методів:

- складність і велика вартість технологічного і контрольного устаткування,
- необхідність високої кваліфікації обслуговуючого персоналу,
- порівняно низька продуктивність,
- складність розробки технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття
- необхідність спеціальної підготовки поверхонь, що покриваються.



Плазмохімічний синтез

Суть методу: У низькотемпературній (до 10000 K) плазмі між вихідними речовинами можуть протікати хімічні процеси. На наступному етапі, після остигання продуктів реакції, відбувається виділення наночастинок з потоку.

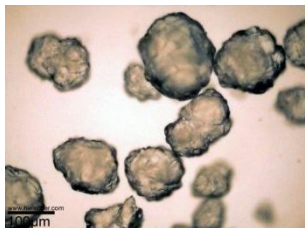
Розмір наноструктур: Частки металів, нітридів, боридів, карбідів, оксидів плазмохімічних порошків мають розмір від 10 до 100-200 і більше нм.

Переваги: плазмохімічного синтез відрізняється досить високою продуктивністю.

Недоліки: Широке розподіл часток за розмірами, низька селективність процесу, високий вміст домішок в порошку.

Застосування: Застосовується для отримання тугоплавких сполук, фулеренів, нанотрубок, карбідів металів, бору і кремнію.





Механічне диспергування

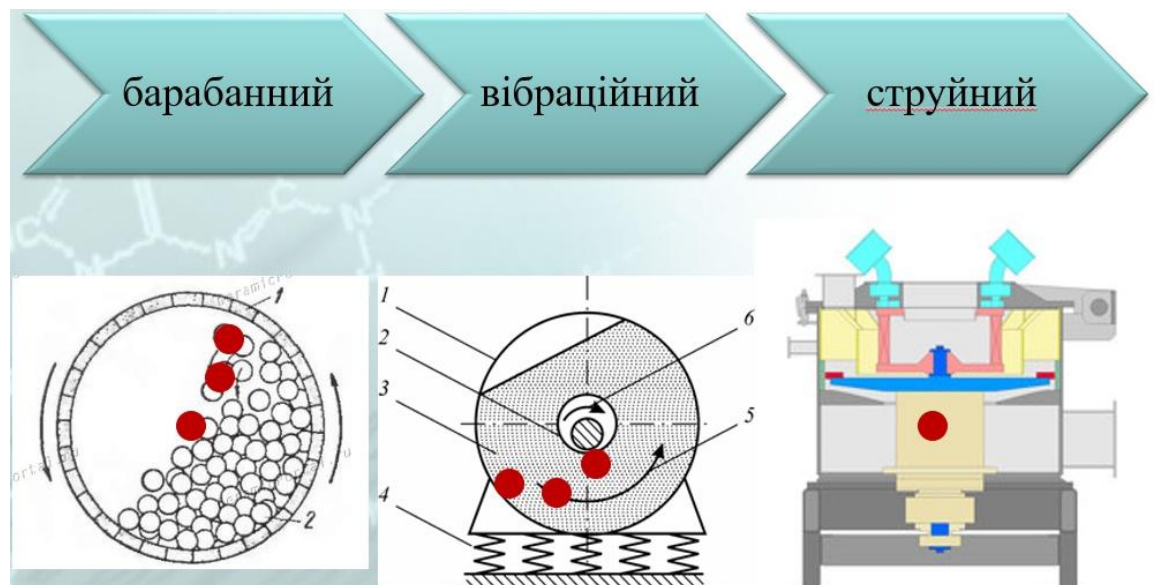
Суть методу: Руйнування частинок матеріалу в млинах (кульових, вібраційних, бісерних, колоїдних, планетарних, диференціальних, відцентрових).

Процесу подрібнення перешкоджає агломерація (злипання) частинок.

Розмір наноструктур: Розмір агломератів, які складаються з кристалітів розміром не менше 10-20 нм, перевершує рівень 100 нм.

Переваги: Механічне розтирання є найбільш продуктивним способом отримання великих кількостей нанокристалічних порошків різних матеріалів: металів, сплавів, кераміки та ін

Недоліки: Неможливість отримання дрібнодисперсних порошків, забруднення матеріалом футеровки, окислення, високі витрати енергії, низький ККД.



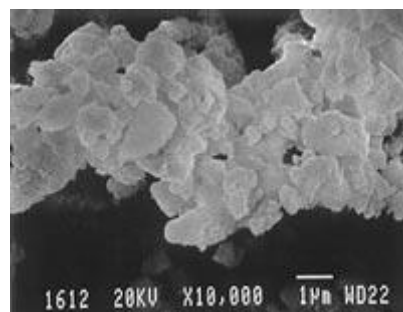
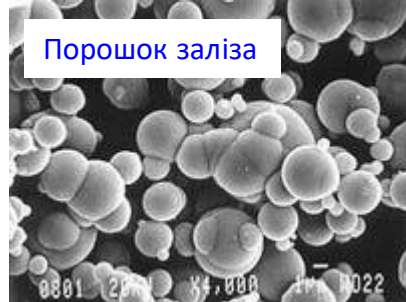
Механохімічний синтез

Суть методу: ініціювання хімічних реакцій на поверхні твердого тіла, що піддається подрібненню, внаслідок якого підвищується дефектність поверхневих шарів.

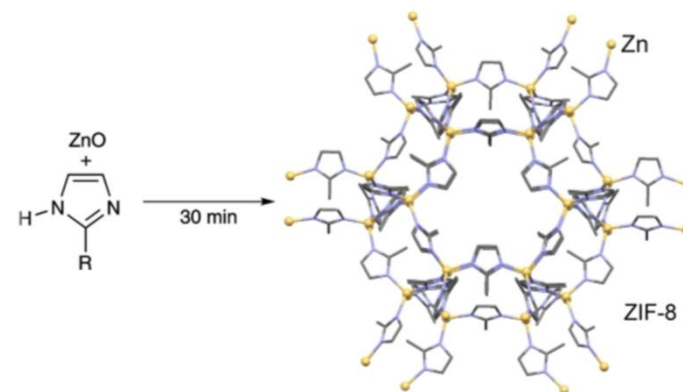
Розмір наноструктур: Можливий синтез карбідів, нітридів, боридів і інших сполук з різним ступенем дефектності і розміром від 10 нм. Агрегати з частинок досягають розмірів декількох мікрометрів.

Переваги: Відносно висока продуктивність, можливість отримання нанокомпозитів, найбільша екологічна чистота.

Недоліки: Забруднення порошку матеріалом футеровки, обмеженість мінімального розміру частинок, їх широкий розподіл за розмірами.



Порошок силіциду заліза



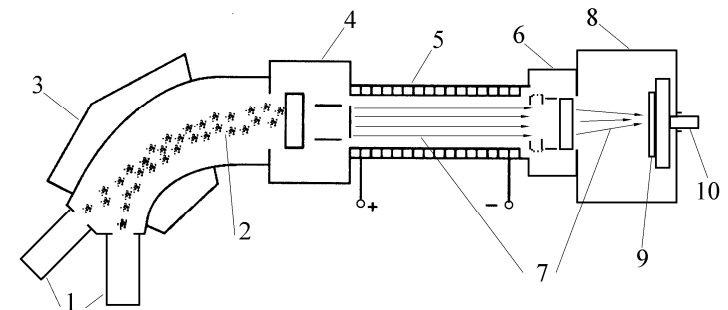
Іонна імплантація

Суть методу: Насичення поверхневого шару виробу високоенергетичних іонами металів, що забезпечує їх проникнення на певну глибину. Потім проводять спеціальний відпал.

Переваги: Технологічний спосіб впровадження домішок металів у діелектрики. На відміну від іонного обміну, золь-гель технології метод дозволяє насичувати поверхневий шар іонами будь-яких металів. Строгий контроль концентрації, просторового розташування як по поверхні, так і по глибині.

Недоліки: Процес досить складний залежить від великої кількості факторів, дороге устаткування.

Застосування: Скло з імпантованими в поверхню металевими наночастинками необхідні для створення нелінійних оптичних середовищ, комбінованих оптоелектронних пристроїв і магнітних запам'ятовуючих елементів.



Високотемпературний автосинтез

Суть методу: за рахунок високоекзотермічної реакції між порошками вихідних компонентів, спресованими у заготовку, в системі через нерівноважності і ефект «пам'яті форми» продукти реакції мають нанорозміри.

Метод аналогічний поширенню хвилі горіння тільки в твердому тілі.

Переваги: Синтез матеріалів в одну стадію, яка не вимагає високих енергетичних витрат.

Недоліки: Велика кількість агрегованих частинок, невисокий вихід цільового продукту, необхідність тонкого подрібнення вихідних порошків.

Застосування: Метод дозволяє синтезувати порошки тугоплавких сполук, абразивні пасти, кераміку, деталі та вироби заданої форми, вогнетривкі та високотверді матеріали.



Вибухове випаровування

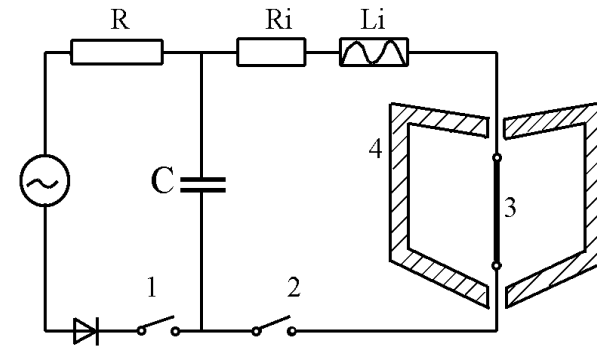
Суть методу: Пропускання через тонкий дріт (діаметр до 1 мм) потужного імпульсу струму (10^6 А/мм²) призводить до миттєвого розігрівання провідника і до вибухового випаровування його матеріалу у вигляді наночастинок.

Розмір наноструктур: ультрадисперсних часток мають високий запас внутрішньої енергії і розмір від 20 нм до 100 мкм.

Переваги: Проста техніка, продуктивність 50-200 г / год, енерговитрати до 50 кВт год / кг.

Недоліки: Використання тільки струмопровідних матеріалів, порошки мають широкий розподіл за розмірами частинок.

Застосування: синтезу нанопорошків для кераміки на основі Al_2O_3 з алюмінієвих дротів.



Іонне розпилення

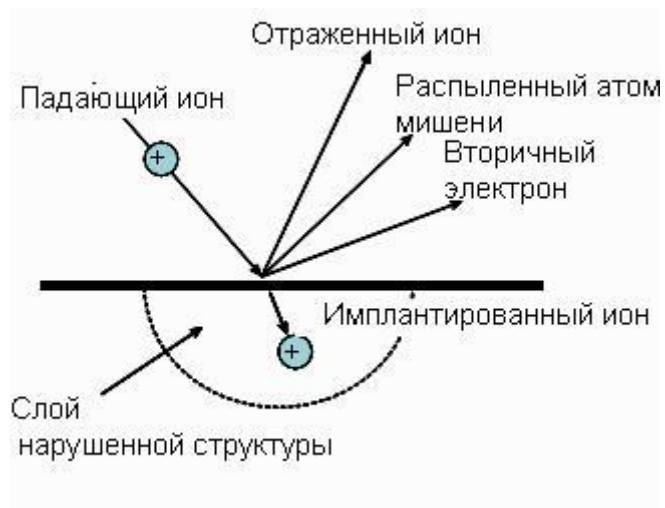
Суть методу: для випаровування металевої мішені використовується потоки іонів високої енергії. Попередньо іони прискорюються і селектуються. Бомбардування здійснюється у вакуумі. Осадження проводиться на підкладку.

Розмір наноструктур: Металеві кластери атомів 2-100 нм.

Переваги: Металеві наночастинки малого розміру і вузького розподілу за розмірами.

Недоліки: Складне обладнання.

Застосування: Застосовується для отримання функціональних покриттів на різні матеріали.



Катодне розпилення

Суть методу: руйнування катода в газовому розряді бомбардуванням позитивними іонами призводить до утворення потоку часток матеріалу катода до анода (відстань між електродами 2-4 см, тиск інертного газу - 0,1-10 Па).

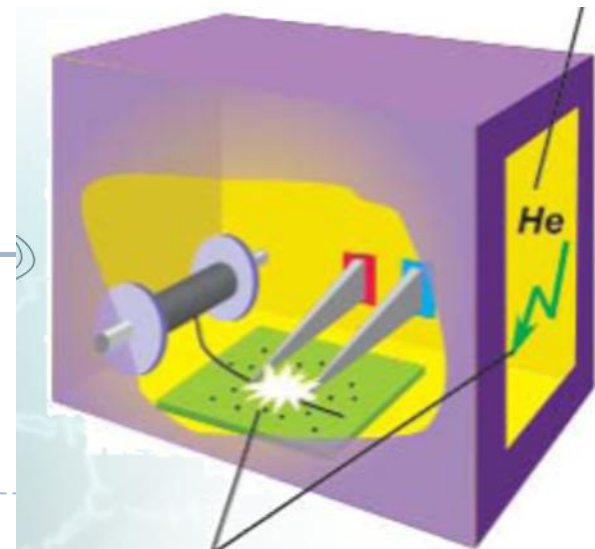
На аноді розміщують підкладку для осадження атомів металу.

Розмір наноструктур: металеві частки з розміром частинок більше 20 нм і фрактальні агрегати з цих частинок.

Переваги: коефіцієнт конденсації близький до одиниці, тобто всі атоми потрапляють на мішень. висока гнучкість, легкість управління і можливість без нагріву отримувати наночастки тугоплавких металів.

Недоліки: складне обладнання та низька продуктивність.

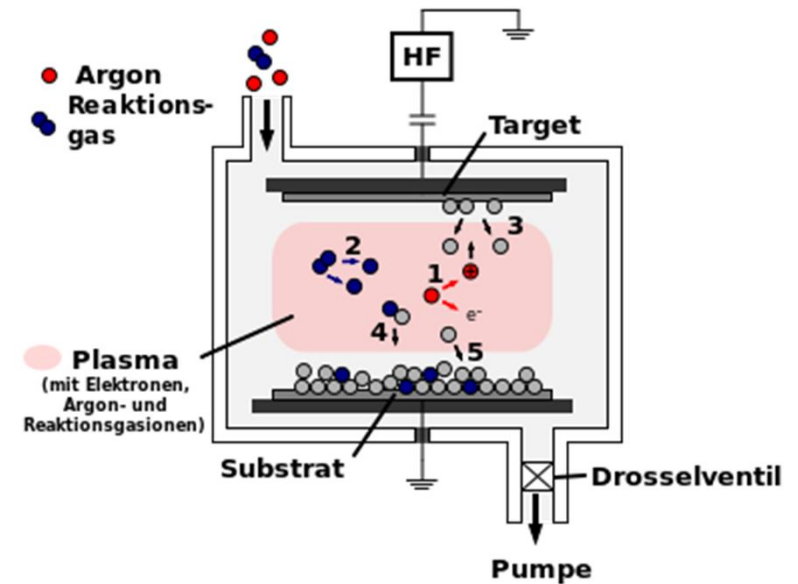
Застосування: установки магнетронного типу широко використовуються для нанесення на скло різних функціональних нанорозмірних покриттів: тепло-і сонцезахисних, зміцнюючих, провідних, фотокаталітичних, електрохромних.



Магнетронне розпилення

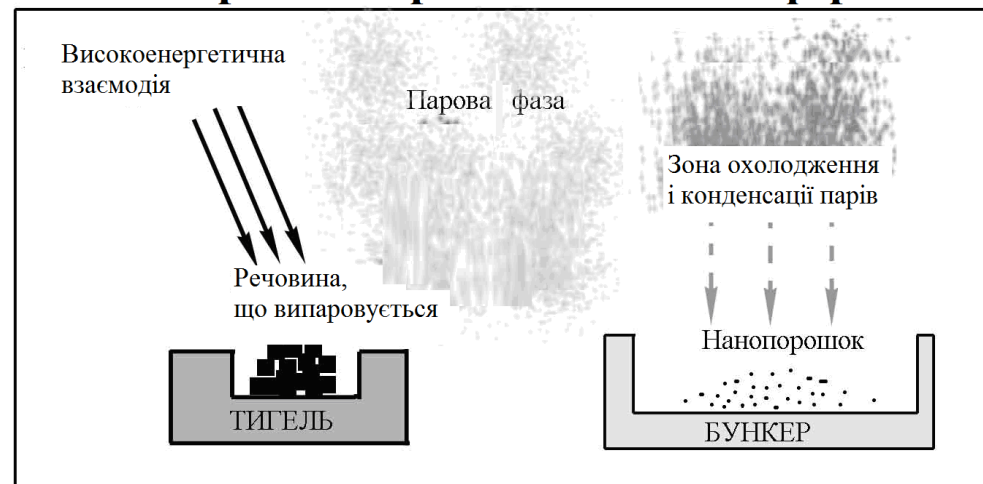
Метод магнетронного розпилення ґрунтується на утворенні над поверхнею катода кільцеподібної плазми в результаті зіткнення електронів з молекулами газу (найчастіше аргон). Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються в напрямку катода, бомбардують його поверхню, вибиваючи з неї частинки матеріалу.

Іон аргону розганяється в електричному полі і вибиває атом матеріалу, який осаджується на поверхні підкладки, утворюючи на ній плівку.



Термічне випаровування

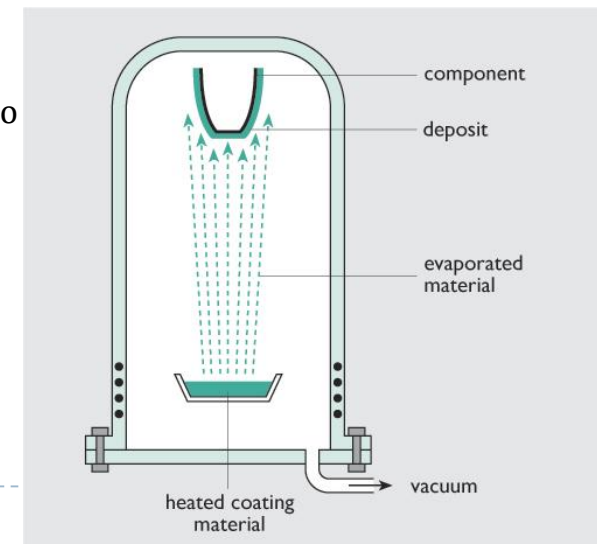
нагрів:
високочастотний
індукційний,
електронно-
променевий,
електродуговий,
плазмовий,
лазерний



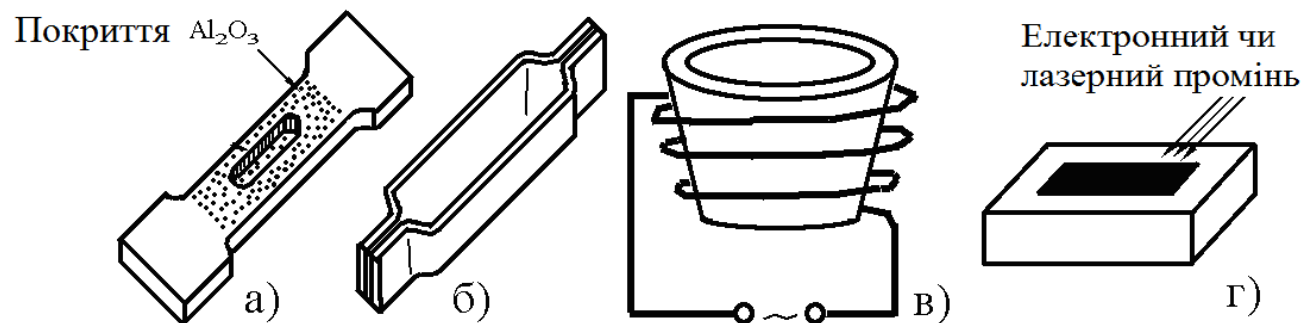
Залежно від джерела нагріву поширені варіанти методу:

- електротермічний нагрів (пряме пропускання електричного струму або нагрівання в тиглі),
- нагрівання в індукторі,
- випаровування за рахунок розряду електродуги,
- нагрівання електронним або лазерним променем.

Більшість методів розрахована на випаровування металів



Термічне випаровування



Варіанти тиглів для термічного випаровування:

- а) випарник з металевого листа із захисним покриттям,
- б) металевий випарник у вигляді човника,
- в) керамічний тигель із зовнішнім нагрівальним елементом,
- г) випаровування лазерним або електронним променем

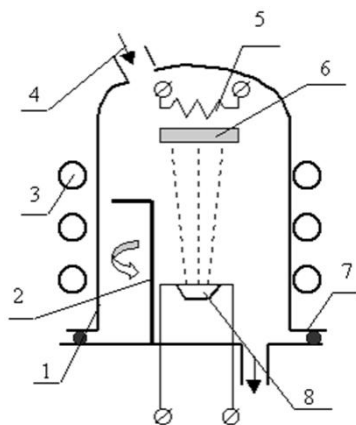
Важливою умовою вибору матеріалу для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і речовиною, що випаровується при високих температурах.



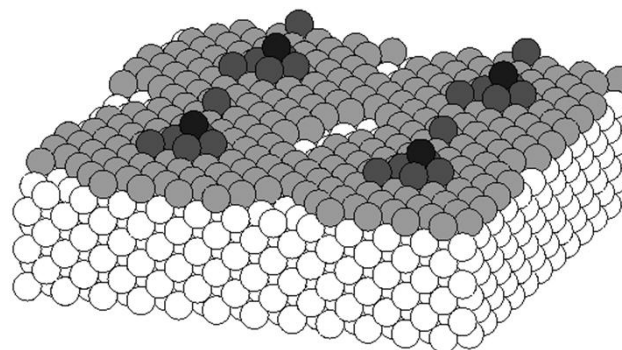
Термічне випаровування

Вакуумний універсальний пост ВУП-5М

Вакуумний універсальний пост ВУП-5М призначений для отримання плівок з різних матеріалів з високою продуктивністю методом магнетронного розпилення, а також для підготовки об'єктів, досліджуваних за допомогою електронного мікроскопа або інших аналітичних приладів



$$\lg P_S = A - \frac{B}{T}$$



Переваги: відносна простота устаткування і контролю процесу,

Недоліки: низька адгезія покриття унаслідок малої енергії осідаючих на підкладку атомів чи молекул і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна понизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічне очищення, іонне травлення).

$$\lg P_S = A - \frac{B}{T}$$

Термічне випаровування

Температури плавлення і випаровування деяких елементів

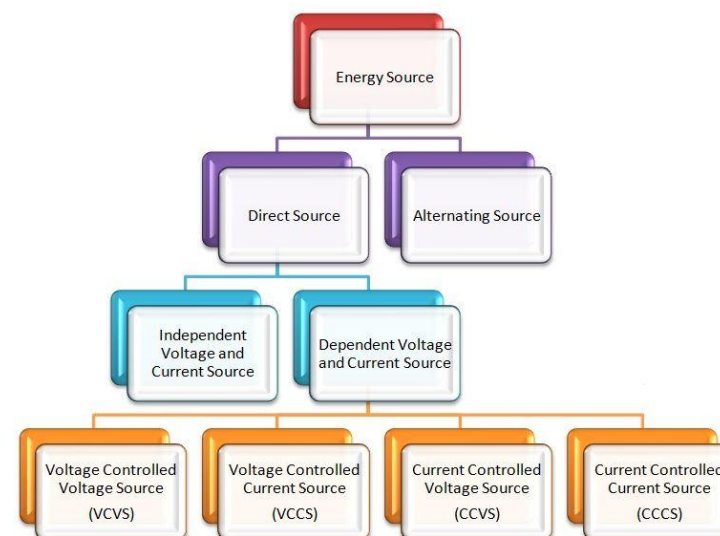
Елемент	$t_{пл}^{\circ C}$	$t_{усл}^{\circ C}$	Коефіцієнти		Рекомендуемые материалы испарителя	
			A	B	Проволоки, ленты	Тигля
Ag	961	1047	(11,40)	(14850)	Mo, Ta	Mo, C
			10,78	14090		
Al	660	1150	11,11	15630	W	C, BN, TiB ₂ —BN
Au	1063	1465	10,77	18250	W, Mo	Mo, C
Cr	1800	1205	(12,00)	(17560)	W, Ta	—
Cu	1083	1273	10,84	16580	W, Mo, Ta	Mo, C, Al ₂ O ₃
Mo**	2622	2533	(10,92)	(30310)	—	—
Ni	1455	1510	(12,40)	(21840)	W	Окислы
			11,67	20600		
Pd	1555	1566	10,58	19230	W	Al ₂ O ₃
Pt	1774	2090	11,75	27500	W	ThO ₂ , ZrO ₂
Ta**	2996	3070	12,12	40210	—	—
Ti	1725	1546	(10,37)	(18640)	W, Ta	C, ThO ₂
			11,10	20110		
W**	3382	3309	(11,36)	(40260)		

Оптимальною інтенсивністю випаровування прийнято вважати інтенсивність, при якій парціальний тиск пари дорівнює 1,3 Па. Відповідна температура випаровування називається умовною. Для алюмінію вона дорівнює 1150°С, для хрому - 1205° С, для міді - 1273 ° С, для золота - 1465° С.

Лекція 4

Електрохімічні процеси. Гальванічні джерела енергії.

1. Електрохімічні процеси
2. Електродний потенціал. Механізм виникнення електродного потенціалу. Рівняння Нернста
3. Стандартний електродний потенціал
4. Ряд напруг металів
5. Окисно-відновні реакції
6. Електроди I-ого роду. Електроди 2-ого роду. Окислювально-відновний електрод
7. Електроди порівняння
8. Гальванічний елемент. Гальванічний елемент Даніеля -Якобі
9. Розрахунок ЕРС гальванічного елемента
10. Концентраційні гальванічні елементи
11. Гальванічні елементи на основі окисно-відновних реакцій в розчинах.
12. Характеристики гальванічних елементів
13. Термодинаміка гальванічного елемента
14. Елемент в колі
15. Поляризація гальванічного елемента
16. Вольт-амперна характеристика. Розрядна крива
17. Їмність джерела струму. Енергія джерела струму
18. Питомі характеристики джерела струму
19. Струм короткого замикання
20. Характеристики оборотних джерел струму
21. Електроліз води
22. Комутація джерел струму

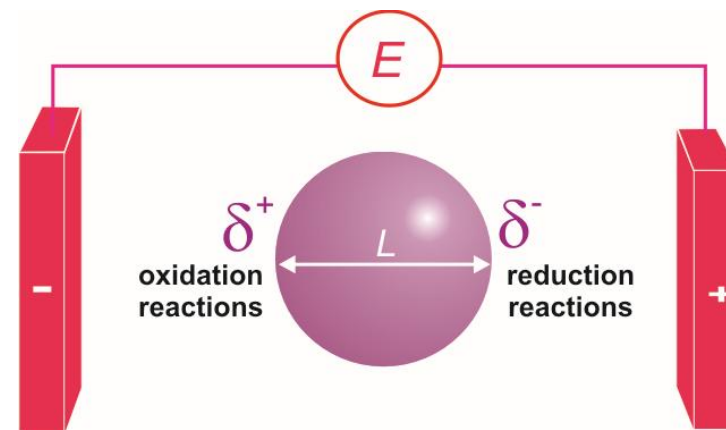


Електрохімічні процеси

Електрохімічні процеси - процеси взаємного перетворення хімічної та електричної енергії.

Електрохімічні реакції гетерогенні і характеризуються переносом заряду і речовини через межу розділу фаз

Механізм виникнення **електродних потенціалів**, їх кількісне визначення, процеси, які супроводжуються виникненням електричного струму або викликані електричним струмом, вивчаються особливим розділом хімії - **електрохімією**.



Електродний потенціал

У вузлах кристалічної решітки металу розташовані іони, що знаходяться у рівновазі з вільними електронами

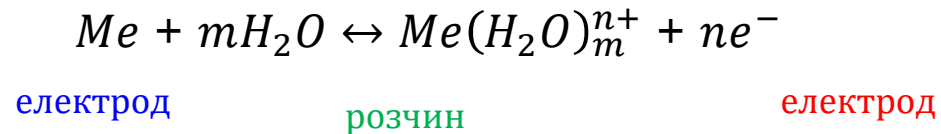


Me – атом металу, Me^{n+} – іон металу, n – кількість електронів, e^- – заряд електрона

Механізм виникнення електродного потенціалу

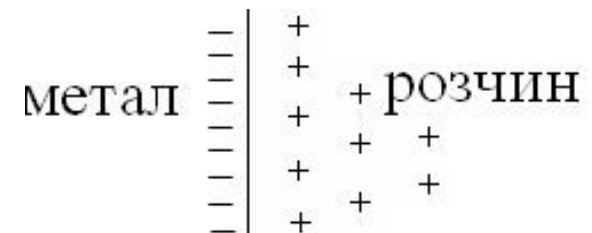
Металева пластина занурюється в полярну рідину (воду)

При цьому встановлюється
окисно-відновна рівновага:



Під дією полярних молекул води іони поверхневого шару металу гідратуються і переходять в розчин, заряджаючи його позитивно, а надлишок електронів на металі створює негативний заряд.

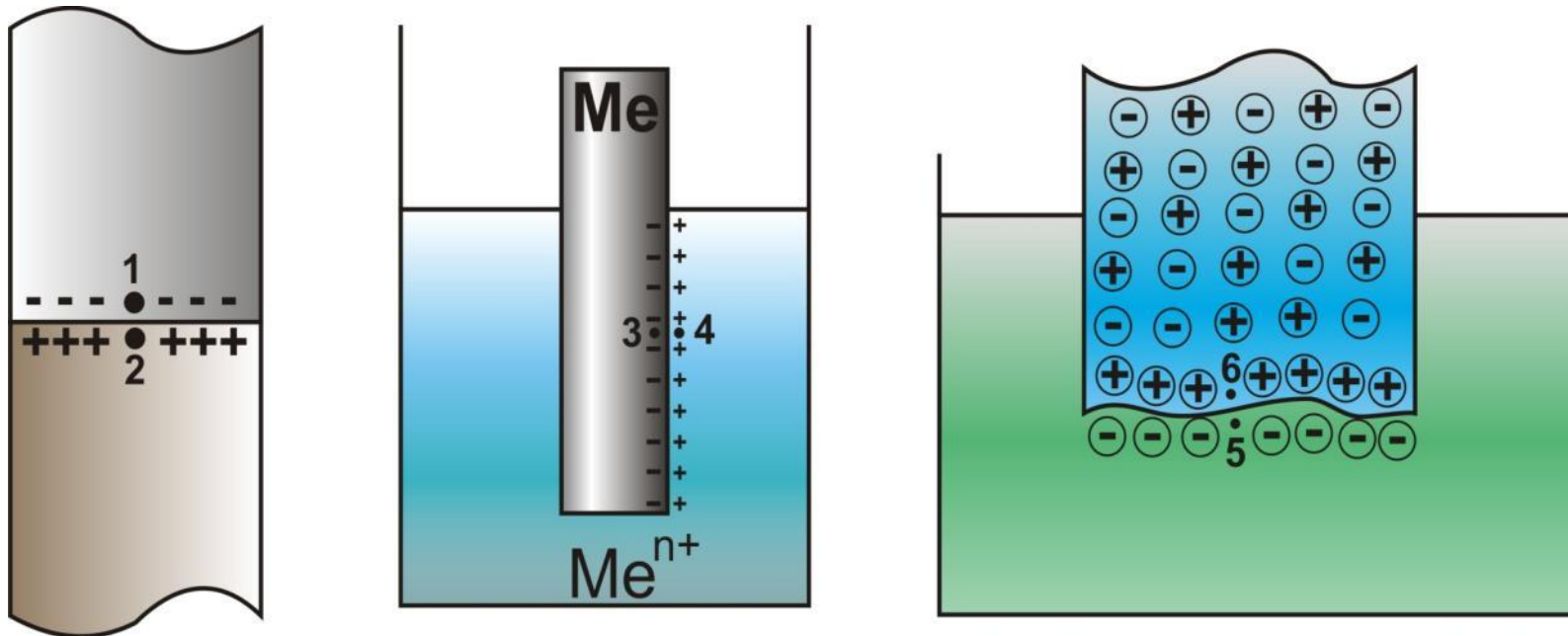
Поява негативного заряду на електроді перешкоджає виходу катіонів в розчин, частина катіонів з розчину, взаємодіючи з електронами, входить у вузли кристалічної решітки металу. Досягши рівності між швидкостями виходу катіонів в розчин і їх входження в метал встановлюється динамічна рівновага.



Електродний потенціал - різниця електричних потенціалів між електродом і електролітом



Механізм виникнення електродного потенціалу



Подвійний електричний шар на межах розділу :

а) метал / метал;

б) метал / розчин;

в) розчин / розчин.

При контакті двох фаз на межі їх розділу виникає подвійний електричний шар.

Причина – носії струму різних фазах знаходяться в різних умовах.

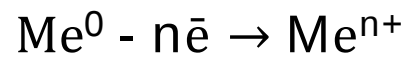
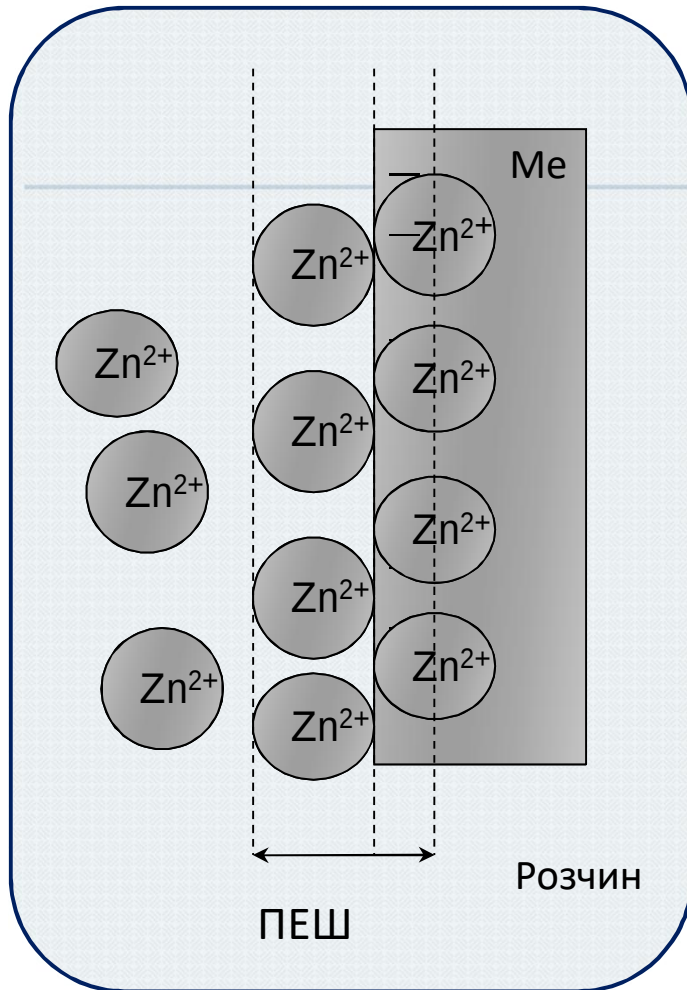
Згідно з 2 законом термодинаміки, носії переходитимуть з фази з більшим хімпотенціалом в фазу з меншим хімпотенціалом, поки вільна енергія Гіббса системи не стане мінімальною.

Результат - *кожна фаза набуває заряду, а на межі розділу фаз виникає стрибок потенціалу.*

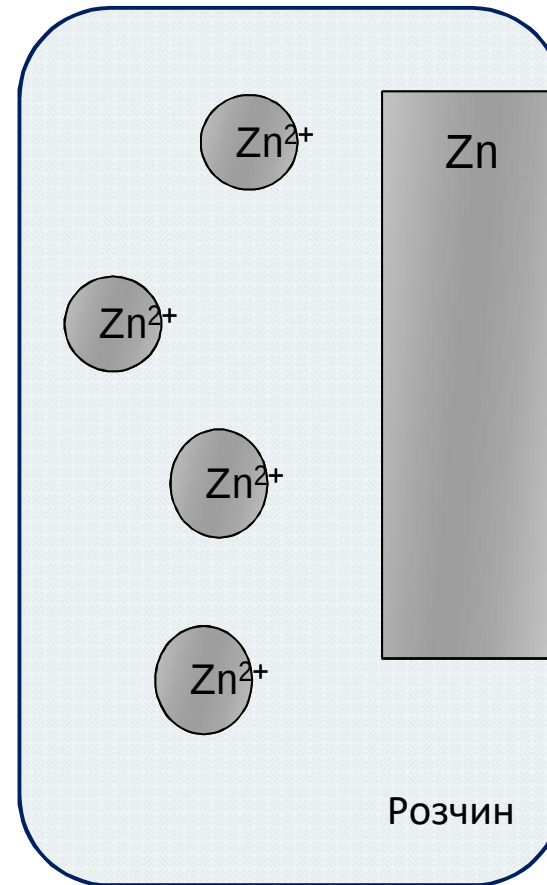
Механізм виникнення стрибка потенціалу різний і залежить від природи межують фаз.



Електрохімічні процеси



На границі розділу протікають
окисно-відновні процеси



Система метал + розчин солі цього
металу - електрод першого роду

Рівняння Нернста

Фактори, що впливають на величину електродного потенціалу

1. **Природа металу:** чим більшою хімічною активністю має метал, тим легше він розчиняється, тим негативніший потенціал
 2. **Концентрація іонів металу в розчині:** чим більша концентрація катіонів у розчині, тим позитивніше потенціал
 3. **Температура:** з підвищенням температури потенціал стає більш позитивним
-

Рівняння Нернста

$$\phi_{Me^{n+}|Me} = \phi_{Me^{n+}|Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

$\phi_{Me^{n+}|Me}$ електродний потенціал металу Me в розчині, що містить катіони Me^{n+} , Вольт

$\phi_{Me^{n+}|Me}^0$ стандартний електродний потенціал, Вольт

R - універсальна газова стала, Дж \ моль · К

T - абсолютна температура, К

n - число електронів, що беруть участь в електродному процесі,

F - постійна Фарадея,

$a_{Me^{n+}}$ активність іонів металу в розчині (для розбавлених розчинів рівна концентрації c), моль/дм³



Стандартний електродний потенціал

Якщо розглядати потенціал металу в розчині його солі, то при $P = 101,3 \text{ кПа}$ і $T = 298 \text{ К}$ активність металу і його іонів рівні між собою $a(\text{red}) = a(\text{Me})$.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+})$$

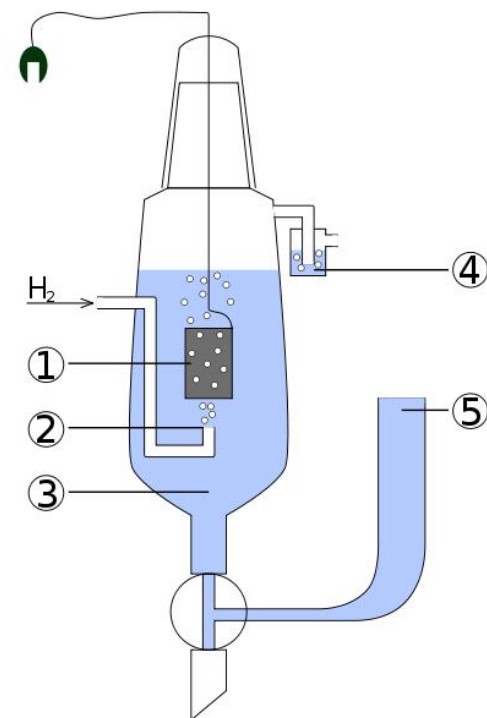
φ^0 – стандартний електродний потенціал.

виникає при зануренні металевого електроду в розчин власної солі за стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$, концентрація катіонів металу $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) виміряний відносно водневого електроду

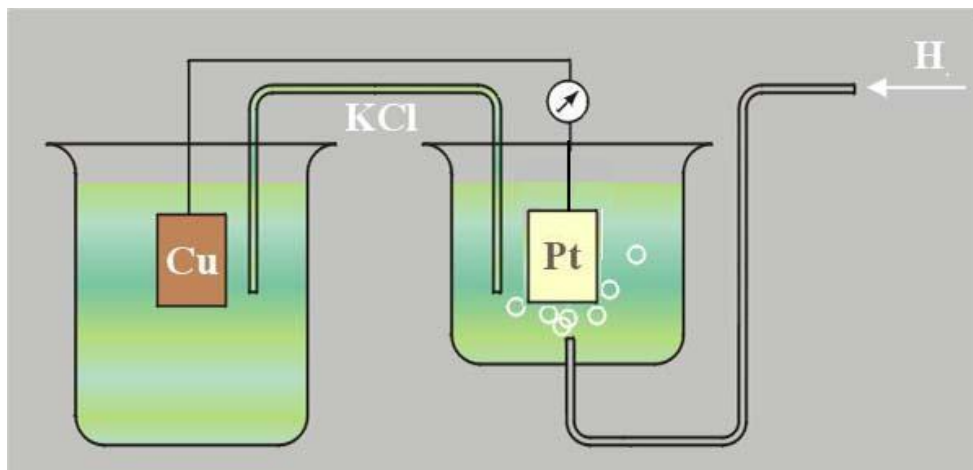
Водневий електрод

пластинка з металу (платина або паладій), насичена воднем (при атмосферному тиску) і занурена у водний розчин, що містить іони водню.

Потенціал пластини залежить від концентрації іонів H^+ в розчині.



1. Платиновий електрод.
2. Газоподібний водень.
3. Розчин кислоти, в якому концентрація $\text{H}^+ = 1 \text{ моль} / \text{л}$.
4. Водяний затвор, що перешкоджає попаданню кисню з повітря.
5. Електролітичний міст (що складається з концентрованого розчину KCl), що дозволяє приєднати другу половину гальванічного елемента.



Ряд напруг металів

Вимірювання стандартного електродного потенціалу

Li / Li^+	K / K^+	$\text{Ba} / \text{Ba}^{2+}$	$\text{Ca} / \text{Ca}^{2+}$	Na / Na^+	$\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}$
-3,05	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36
$\text{Be} / \text{Be}^{2+}$	$\text{Ti} / \text{Ti}^{2+}$	$\text{Al} / \text{Al}^{3+}$	$\text{Mn} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr} / \text{Cr}^{2+}$	$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$
-1,85	-1,63	-1,62	-1,18	-0,91	-0,76
$\text{Cr} / \text{Cr}^{3+}$	$\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}$	$\text{Co} / \text{Co}^{2+}$	$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}$	$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$
-0,74	-0,44	-0,40	-0,28	-0,25	-0,14
$\text{H}_2 / 2\text{H}^+$	$\text{Bi} / \text{Bi}^{3+}$	$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$	Ag / Ag^+	$\text{Hg} / \text{Hg}^{2+}$	$\text{Au} / \text{Au}^{3+}$
0,00	0,20	0,34	0,80	0,85	1,50

Властивості ряду напруг металів

1. В ряді напруг відновна здатність металів зменшується, а окислювальна здатність їх катіонів збільшується.
2. Кожен метал здатний витіснити (відновлювати) з розчинів солей ті метали, які мають більше значення електродного потенціалу.
3. Метали, що мають негативні електродні потенціали, можуть витіснити катіони водню з розбавлених розчинів кислот (H_2SO_4 , HCl).

Окисно-відновні реакції

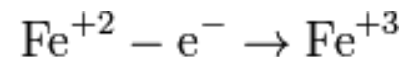
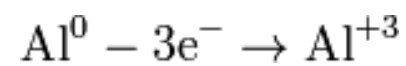
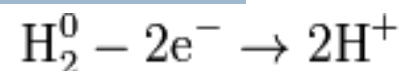
$-e^-$	Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	(H ₂)	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
	-3,02	-2,91	-2,84	-2,38	-1,05	-0,74	-0,40	-0,23	-0,13										+0,34	+0,85	+1,50		
	-2,93	-2,89	-2,71	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,14	0,00	+0,80	+1,20												
	Активні							Середньої активності													Благородні		

У процесі окислювально-відновної реакції відновник віддає електрони (окислюється);
окислювач приєднує електрони (відновлюється).

В окисно-відновних реакціях електрони від одних атомів, молекул або іонів переходять до інших.

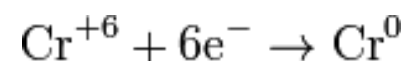
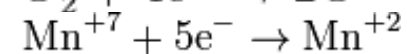
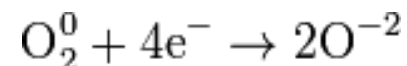
Процес віддачі електронів - окислення.

При окисленні ступінь окислення підвищується:



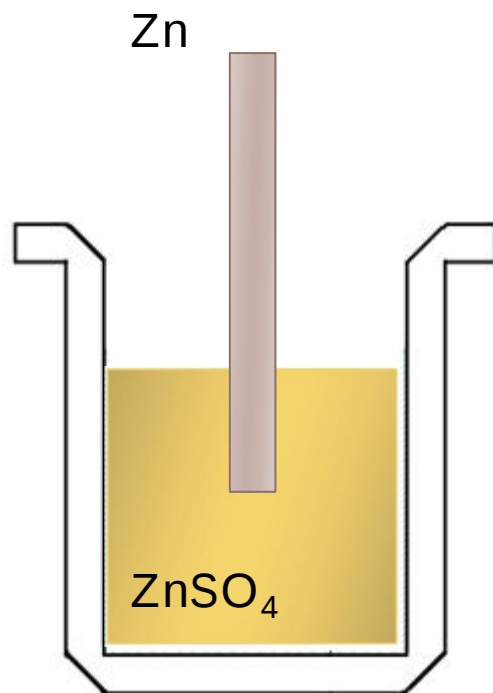
Процес приєднання електронів - відновлення.

При відновленні ступінь окислення знижується:



Електроди I-ого роду

метал, занурений у розчин солі, що містить іони цього ж металу:



- Умовний запис



- Електродна реакція:

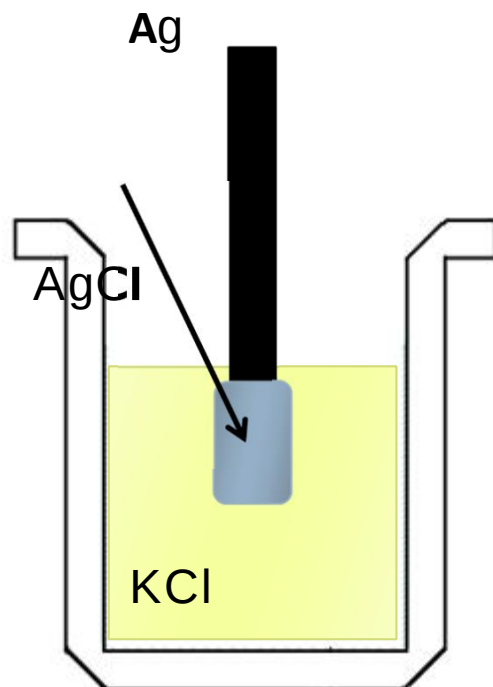


- Рівняння Нернста:

$$\phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}} = \phi_{\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a(\text{Zn}^{2+})$$

Електроди 2-ого роду

система, в якій метал покритий шаром важкорозчинної солі і занурений в розчин, що містить аніони цієї солі:



- Умовний запис



- Електродна реакція:

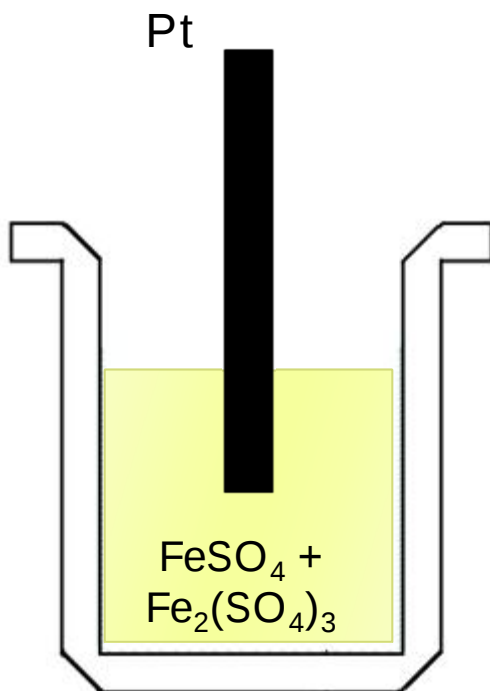


- Рівняння Нернста:

$$\phi_{\text{Ag, AgCl/KCl}} = \phi_{\text{Ag, AgCl/KCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg c(\text{Cl}^-)$$

Окислювально-відновний електрод

система, в якій інертний метал (Pt, Au) занурений в розчин, що містить іони в різних ступенях окислення:



- Умовний запис
 $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
- Електродна реакція:
 $\text{Fe}^{3+} + \bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

- Рівняння Нернста:

$$\phi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \phi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(\text{ок.})}{c(\text{восст.})}$$

$\frac{C(\text{Fe}^{3+})}{C(\text{Fe}^{2+})}$

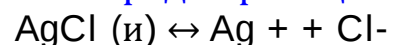
Електроди порівняння

Хлорсрібний електрод

-це срібна пластинка (дротик), покритий шаром малорозчинної солі срібла (типово хлориду) і занурена в насичений розчин хлориду калію. Схематично записується : $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl} \mid \text{Cl}^-$.

Потенціаловизначальними є аніони хлориду

Електродна реакція:

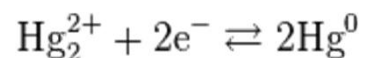


У насиченому розчині KCl при температурі 25°C потенціал хлорсрібного електрода $\varphi = 0,22234 \text{ В}$

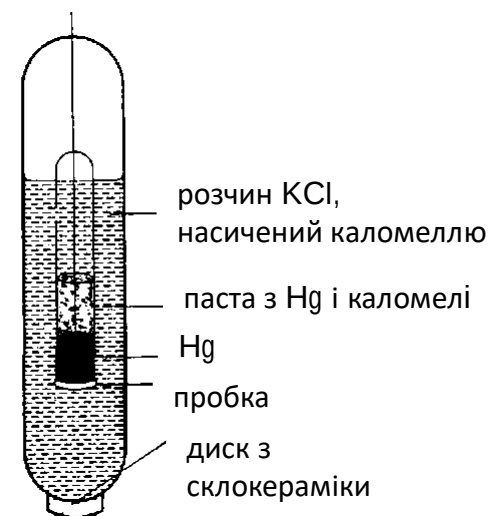
Каломельний електрод

складається з платиного дроту, зануреного в краплю ртуті, вміщену в насичений хлоридом ртуті (каломеллю) розчин хлориду калію. Схематично записується : $\text{Pt} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg}_2^{2+} \mid \text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^-$.

Електродна реакція:



У насиченому розчині KCl при температурі 25°C потенціал каломельного електрода $\varphi = 0,2412 \text{ В}$



Гальванічний елемент

Гальванічний елемент - електрохімічна система, що складається з двох електродів будь-якого типу, в якій протікає самовільна **окисно-відновна реакція**, енергія якої перетворюється в електричну енергію.

Гальванічні елементи - хімічні джерела струму

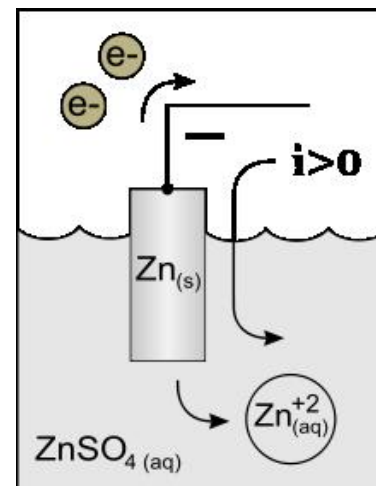
Типи гальванічних елементів

1. **електрохімічні** – джерелом електричної енергії є хімічна реакція.
2. **концентраційні** – джерелом електричної енергії є процеси вирівнювання концентрацій розчинів.

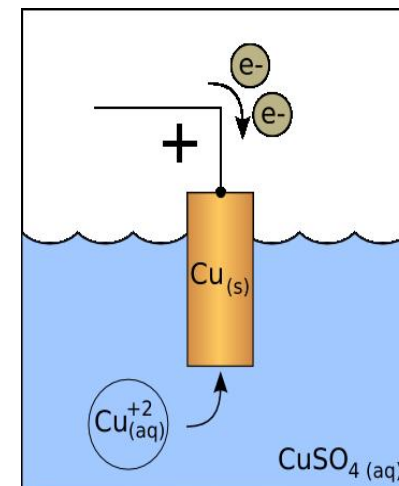
Правило запису гальванічного елемента:

Зліва завжди пишеться **електрод з меншим стандартним потенціалом**, цей електрод називається **АНОДОМ** (А), на ньому відбувається процес **окислення** ($-e$).

Праворуч пишеться **електрод з більшим стандартним потенціалом**, цей електрод називається **КАТОДОМ** (К), на ньому відбувається процес **відновлення** ($+e$).

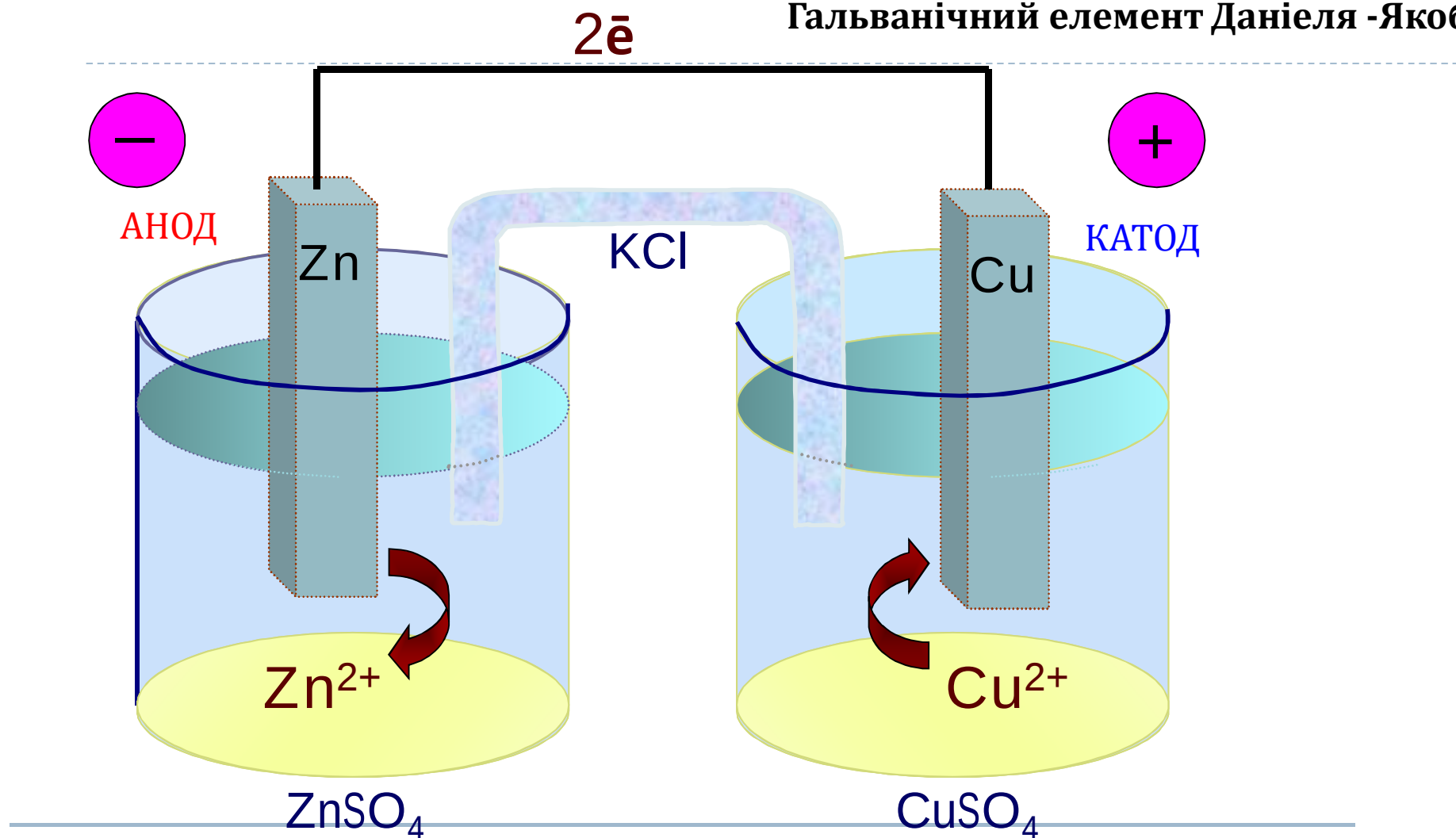


Анод - електрод, на якому відбувається процес окислення



Катод - електрод, на якому відбувається процес відновлення,

Гальванічний елемент Даніеля -Якобі



Складається из двох електродів I роду: цинкового і мідного

Zn | ZnSO₄;

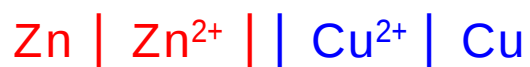
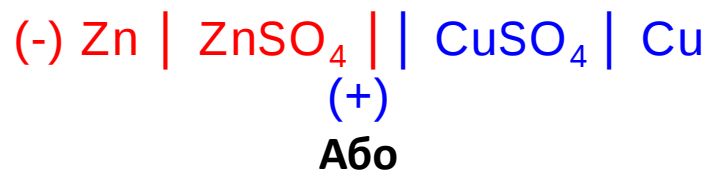
$\varphi^0 = -0,76 \text{ В}$

Cu | CuSO₄;

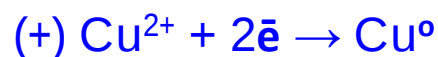
$\varphi^0 = 0,34 \text{ В}$

Гальванічний елемент Даніеля -Якобі

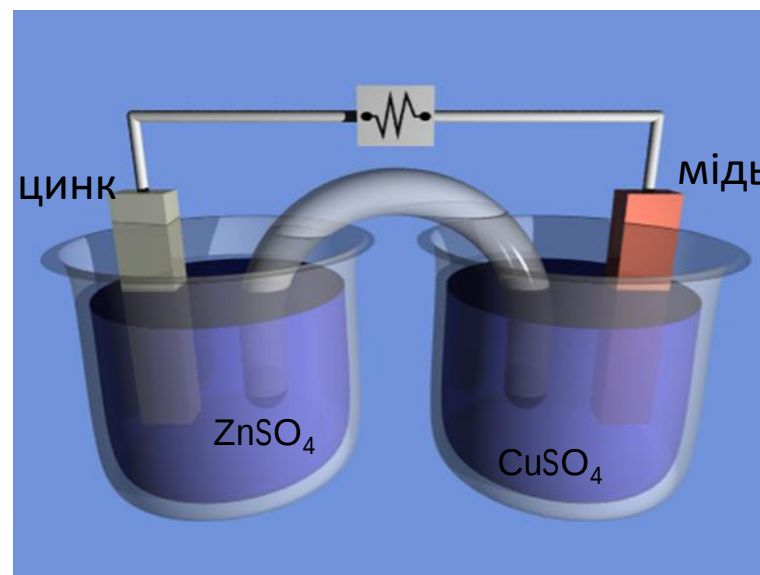
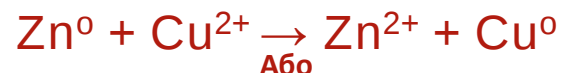
Умовний запис гальванічного елемента



Реакції, що протікають на електродах:



Сумарна струмоутворююча реакція:



$$\varphi^0 = -0,76 \text{ В}$$

$$\varphi^0 = 0,34 \text{ В}$$

Електрорушійна сила (ЕРС) - це різниця електродних потенціалів катода і анода в розімкненому колі гальванічного елемента

$$E = \Phi_{(+)} - \Phi_{(-)}$$

$$E > 0$$

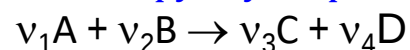
Розрахунок ЕРС гальванічного елемента

Два шляхи

1. Розрахувати за рівнянням Нернста електродні потенціали кожного електрода, що входить до ГЕ. Потім обчислити ЕРС за формулою: $E = \phi_{(+)} - \phi_{(-)}$
2. Розрахувати ЕРС за рівнянням Нернста для сумарної струмоутворюючої реакції, що протікає при роботі ГЕ.



Нехай у ГЕ протікає струмоутворююча реакція:



рівняння Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}}$$

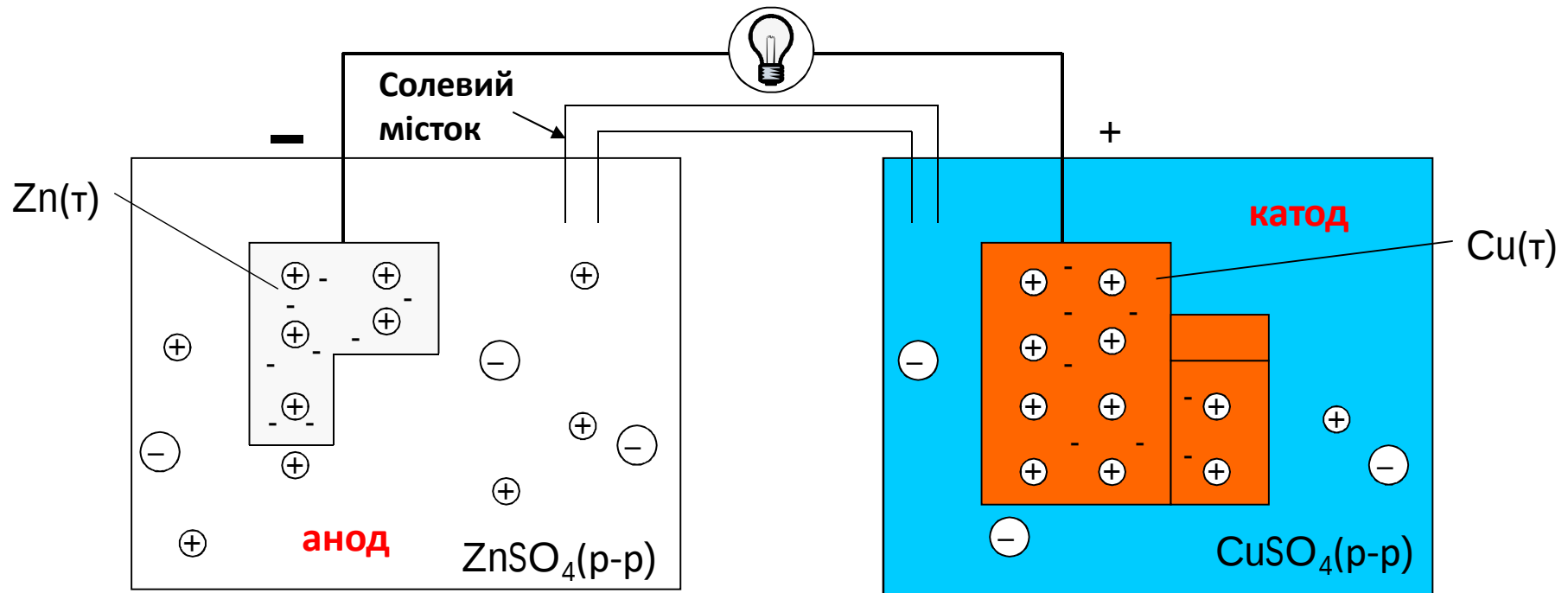
де n - число електронів, що беруть участь в роботі ГЕ

E^0 - стандартна ЕРС гальванічного елемента

$$E^0 = \phi_{(+)}^0 - \phi_{(-)}^0$$



Гальванічний елемент Даніеля-Якобі



Різниця потенціалів 1,1 В

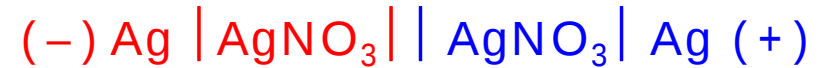


Концентраційні гальванічні елементи

Система з двох однакових електродів з різними активностями (концентраціями) розчинів.

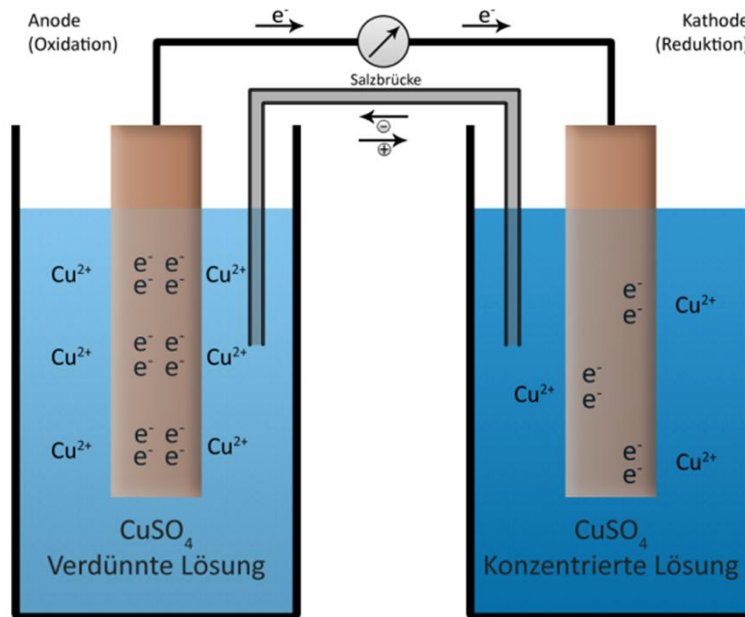
$$E^0 = 0$$

ЕРС залежить від різниці активностей розчинів:



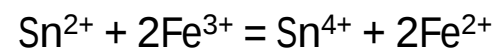
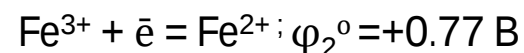
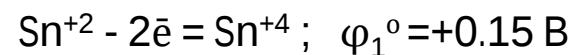
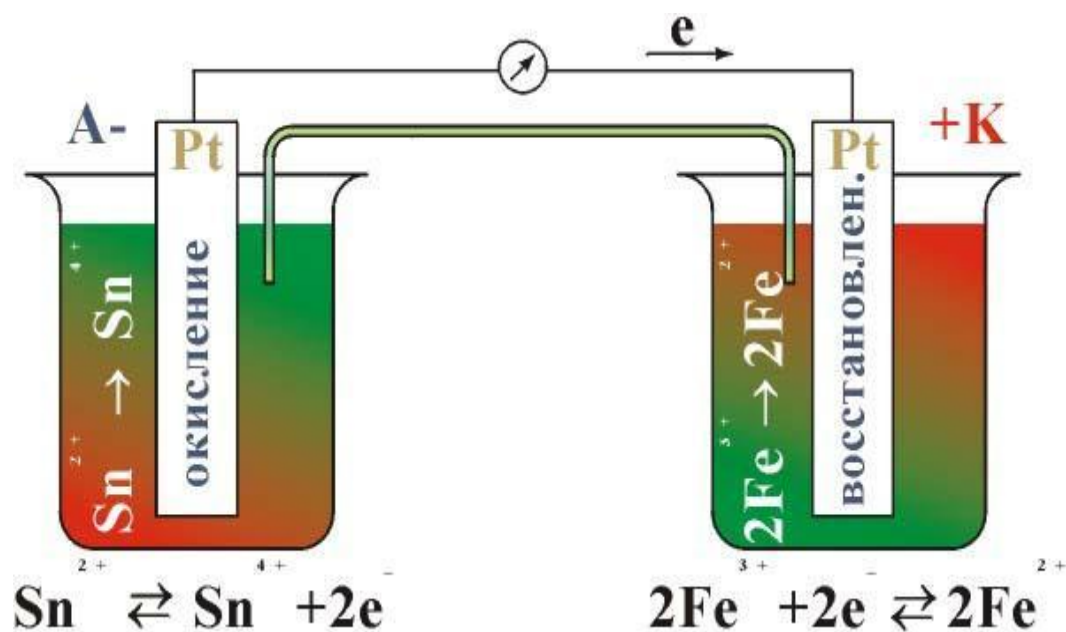
$$a_1 \quad a_2$$
$$a_1 < a_2$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

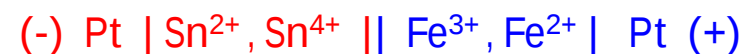


Гальванічні елементи на основі окисно-відновних реакцій в розчинах

Окислювально-відновні реакції в розчинах відбуваються на поверхні інертних електродів.
Електроди є лише передавачами електронів між іонами, які у розчині.



$$\varepsilon^0 = \varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 0.77 - 0.15 = 0.62 \text{ В}$$



Характеристики гальванічних елементів

1. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента - залежить від матеріалу електродів і складу електроліту.

ЕРС описується термодинамічними функціями електрохімічних процесів, що протікають у вигляді рівняння Нернста.

2. Їмність елемента - це кількість електрики, яку джерело струму віддає при розряді. *Їмність залежить від маси накопичених у джерелі реагентів і ступеня їх перетворення, зменшується з пониженням температури або збільшенням розрядного струму.*

Розрядна їмність джерела - це електричний заряд, який можна отримати від джерела за конкретних умов його експлуатації.

Розрядна їмність залежить від сили струму розряду.

Приклад : батарейка має розрядну їмність $0,5 \text{ А} \times \text{год}$
($1 \text{ кл} = 1 \text{ А} \times 1 \text{ с}$, тоді $1 \text{ А} \times \text{год} = 3600 \text{ Кл}$)

При струмі розряду 100 мА батарейка працює 5 годин,

При струмі розряду 250 мА батарейка працює 2 години.

3. Енергія гальванічного елемента чисельно дорівнює добутку його їмності на напругу. *Із збільшенням кількості речовини реагентів в елементі до певної межі, із збільшенням температури, енергія зростає. Енергію зменшує збільшення розрядного струму.*



Характеристики гальванічних елементів

Характеристики реальних електрохімічних систем і конкретних типів джерел струму
потужність P , питома потужність $P_{\text{пит}}$,
ємність Q , питома ємність $Q_{\text{пит}}$,
енергія W , питома енергія $W_{\text{уд}}$.

Потужність дорівнює добутку сили струму на напругу і вимірюється в Ватах:

$$1 \text{ Ватт} = 1 \text{ Ампер} \times 1 \text{ Вольт} = 1 \text{ Кулон} \times 1 \text{ Вольт} / 1 \text{ сек} = 1 \text{ Джоуль} / 1 \text{ сек}$$

Для вимірювання Q і W застосовуються позасистемні одиниці:

- ємність вимірюють у Ампер · годинах (А · год). $1 \text{ А} \cdot \text{год} = 1 \text{ А} \times 3600 \text{ сек} = 3600 \text{ Кл}$;
- енергію вимірюють у Ват · годинах (Вт · год). $1 \text{ Вт} \cdot \text{год} = 1 \text{ Вт} \times 3600 \text{ сек} = 3600 \text{ Дж}$.

Питома потужність визначається формулами

$$P_{\text{пит}} = \frac{UI}{m} \quad [\text{Вт/кг}] \qquad P_{\text{пит}} = \frac{UI}{V} \quad [\text{Вт/л}]$$



Термодинаміка гальванічного елемента

ЕРС (**напруга відкритого кола**) - це теоретична різниця потенціалів між позитивним і негативним електродами при відсутності струму (елемент розімкнутий).

ЕРС однозначно пов'язана зі зміною енергії Гіббса струмоутворюючої реакції

$F = 96485$ Кл / моль - число Фарадея,

n - число електронів, що беруть участь в струмоутворюючій реакції

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Фізична величина, що визначається роботою, яку виконують сторонні сили при переміщенні одиничного позитивного заряду, називається електрорушійною силою (ЕРС), що діє в електричному колі

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\frac{\Delta S}{nF}$$

ЕРС дорівнює різниці рівноважних електродних потенціалів двох електродів

$$E = E_+ - E_-$$

Рівноважний електродний потенціал залежить від природи електродної реакції, температури і активностей розчинених або газоподібних речовин відповідно до рівняння Нернста для окислювально-відновної реакції

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Ox}^{v_{Ox}}}{\prod a_{Red}^{v_{Red}}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$$

Температурний коефіцієнт ЕРС пов'язаний із зміною ентропії реакції

Реальна напруга розімкнутого кола (НРК), може дорівнювати ЕРС, а може відрізнятись на $\Delta \varepsilon$.

Причина : на електродах не встановлюються рівноважні потенціали через протікання крім основної реакції побічних

Побічні реакції шкідливі, оскільки викликають додаткову витрату реагентів і знижують напругу.



Елемент в колі

При підключенні елемента до навантаження
(при його замиканні)

$$I = \frac{\varepsilon}{R + r}.$$

Внутрішній опір джерела - визначає спад напруги на ньому.

Чим менше внутрішній опір джерела струму, тим більший струм розряду при заданій напрузі на затискачах джерела .

Фізичний зміст внутрішнього опору джерела струму – визначає його **ККД**, тобто ефективність перетворення енергії механічного, магнітного чи хімічного походження в енергію електричного поля

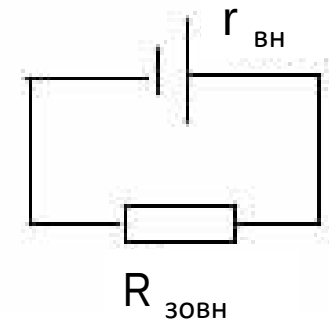
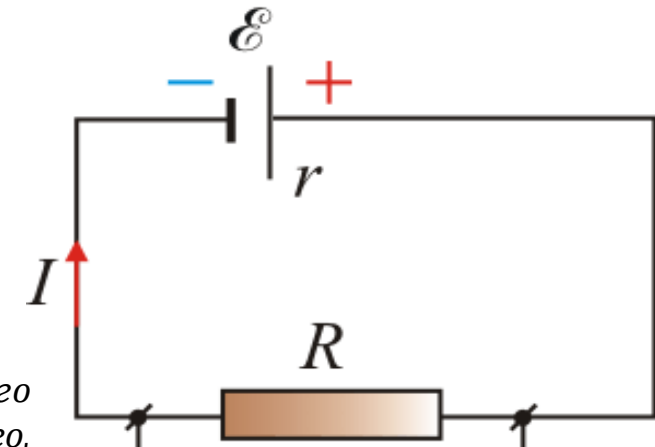
$$\text{ККД} = \frac{R}{R + r}.$$

Спад напруги на опорі навантаження змінюється тим більше, чим більша сила струму протікає через елемент

$$U = IR = E - \Delta\varepsilon - Ir_{\text{внутр}}$$

U - напруга елемента, $\Delta\varepsilon$ - поляризація елемента,

I - сила струму, $r_{\text{внутр}}$ - внутрішній опір елемента.



Поляризація гальванічного елемента

Поляризація $\Delta\varepsilon$ може складатися з електрохімічної, хімічної та концентраційної складових:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{\text{ел}} + \varepsilon_{\text{хім}} + \varepsilon_{\text{конц}}$$

Електрохімічна поляризація $\Delta\varepsilon_{\text{ел}}$ обумовлена сповільненістю електрохімічної реакції. Концентраційна поляризація $\Delta\varepsilon_{\text{конц}}$ викликається сповільненістю стадій підведення реагентів до електродів і відведення продуктів реакції.

Хімічна поляризація $\varepsilon_{\text{хім}}$ виникає, якщо електродний процес складний і включає хімічні стадії.

Загальний шлях зниження всіх складових поляризації та підвищення таким чином напруги-

збільшення питомої поверхні електродів

збільшення температури і концентрації реагентів

застосування каталітично-активних електродів

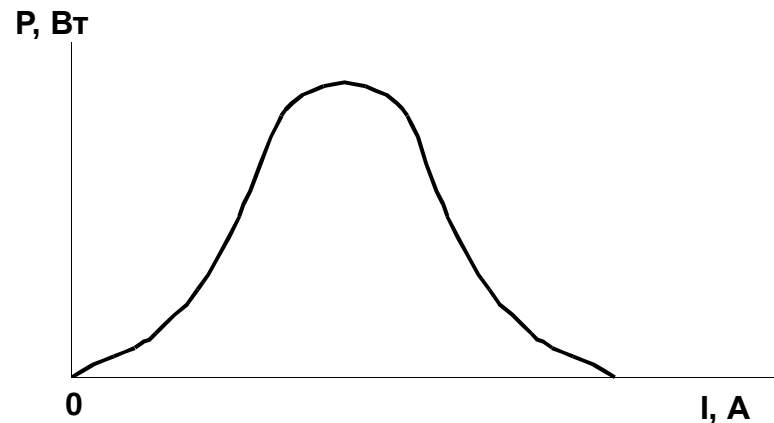
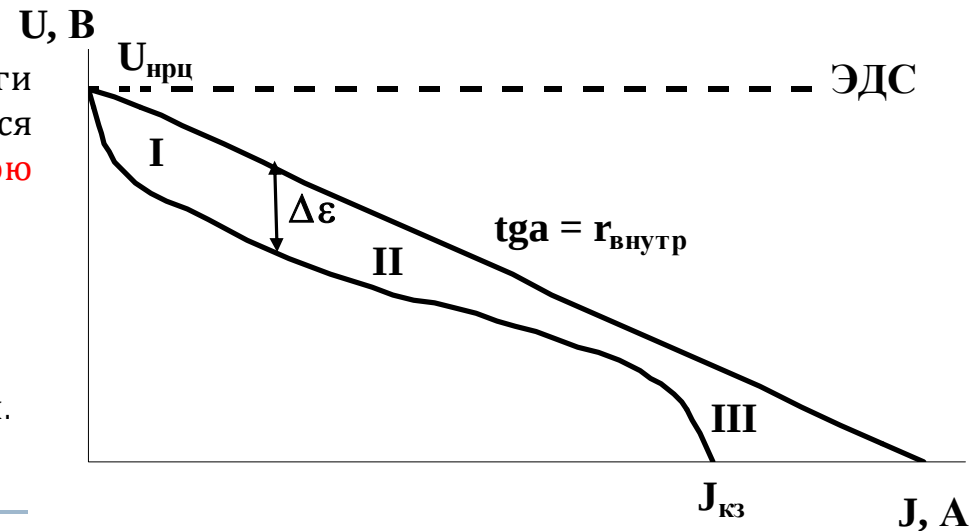


Вольт-амперна характеристика

Графічне зображення залежності напруги джерела від сили струму називається **вольтамперною кривою** або **вольтамперною характеристикою** (ВАХ).

Крива має три ділянки:

I і III - ділянки різкої зміни напруги ,
II - ділянка приблизно лінійної зміни напруги.



Всі фактори, що збільшують напругу, призводять до підвищення потужності джерела струму.

Оскільки із збільшенням струму напруга елемента зменшується аж до нуля, потужність проходить через максимум при деякому середньому значенні сили струму.

Розрядна крива

У процесі роботи джерела струму (в процесі його розряду зростає поляризація елемента) і зменшується ЕРС (не завжди) через зменшення концентрації вихідних речовин і збільшення концентрації продуктів реакції (за рівнянням Нернста) та зростає внутрішній опір .

Спостерігається спад напруги відкритого кола на джерелі струму з часом (типова поведінка)

Винятки: початковий етап розряду може супроводжуватися зростанням напруги через перерозподіл складових поляризації та / або нагрівання.

Крива зміни напруги - розрядна крива (розрядна характеристика) .

Загальноприйнятих теоретичних рівнянь розрядної кривої немає.

Характерні форми РК

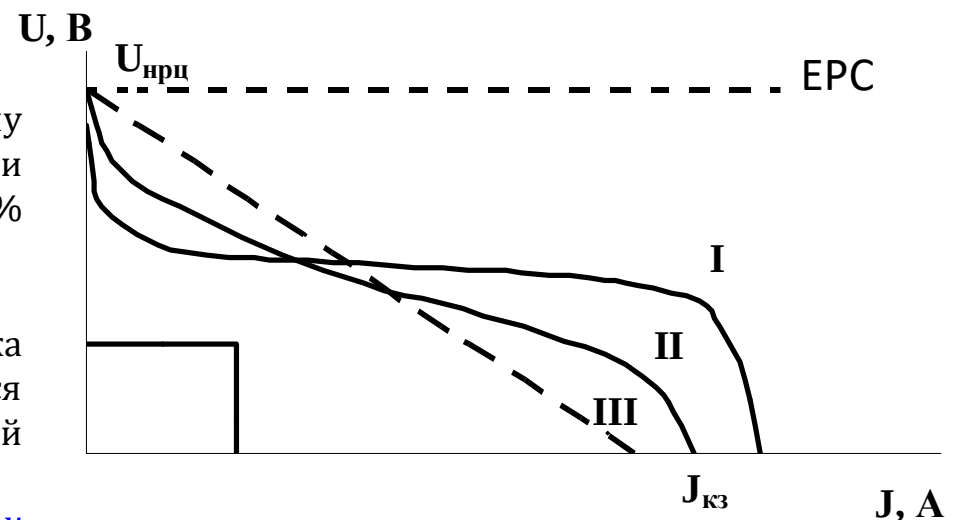
I - плоска , II - полого , III - лінійна.

Ідеальна розрядна характеристика має форму прямокутника - розряд відбувається строго при постійній напрузі і різко закінчується при 100% вичерпанні активних речовин в електродах .

Сталість напруги – основна вимога.

Найбільш близька до такої форми плоска розрядна крива, яка характеризується вираженням плато - **робочою напругою**, при якій відбувається основна фаза розряду.

Робоча напруга завжди менша ЕРС і може бути невизначеною (коли розрядна характеристика близька до лінійної) .



Ємність джерела струму

Ємність джерела струму - найбільш широко використовувана характеристика ХДС.

Ємністю називають кількість електрики (заряд), яке ХДС здатний виробити при розряді.

Теоретична ємність визначається за законом Фарадея

$$Q_{\text{теор}} = \frac{nFm}{M} \quad [\text{Кл}] \text{ чи } [\text{А} \cdot \text{год}]$$

Реальна ємність рівна теоретичній або нижча за неї при неповному використанні активних речовин і витрати їх на побічні процеси.

Фактична ємність може бути виміряна шляхом повного розряду джерела струм постійним струмом I протягом часу t і розрахована за формулою:

$$Q_{\text{факт}} = I \cdot t \quad [\text{А} \cdot \text{год}]$$

Питома ємність вимірюється в $\text{А} \cdot \text{год} / \text{г}$ або в $\text{А} \cdot \text{год} / \text{л}$.

При розряді ХДС на постійне навантаження (на постійний зовнішній опір R) струм безперервно змінюється в часі. У цьому випадку ємність (заряд) визначається інтегралом добутку $I \cdot t$ і є площею під розрядною кривою

$$Q = \int_0^t I dt = \frac{1}{R} \int_0^t U dt = \frac{U_{\text{ср}}}{R} t$$

де $U_{\text{ср}}$ - середня розрядна напруга, що визначається усередненням усіх точок розрядної кривої.

На гальванічному елементі або акумуляторі вказується його робоча напруга і ємність.

Приклад - ємність стартерних свинцевих акумуляторів найчастіше становить 55 - 65 $\text{А} \cdot \text{год}$.



Енергія джерела струму

Енергія W , яку виробляє джерело струму (енергія, яка передається в зовнішнє навантаження, корисна енергія, енергозапас) - добуток ємності джерела струму на робочу напругу.

Якби електрохімічні реакції в джерелі струму протікали б термодинамічно оборотно, то теоретична енергія була б рівна корисній роботі ΔG .

Фактично, енергія менша ΔG . **Енергія визначається площею під розрядною кривою.**

При розряді постійним струмом I

$$W = I \int_0^t U dt \approx U_{cp} I t = U_{cp} Q \quad [\text{Дж}] \text{ чи } [\text{Вт}\cdot\text{год}]$$

При розряді на постійне зовнішнє навантаження R струм неперервно змінюється в часі.

$$I = \frac{U}{R} \quad W = \int_0^t I U dt = \frac{1}{R} \int_0^t U^2 dt \approx \frac{U_{cp}^2 t}{R} \approx U_{cp} Q \quad [\text{Дж}] \text{ чи } [\text{Вт}\cdot\text{год}]$$



Питомі характеристики джерела струму

Напруга і ЕРС - - інтенсивні характеристики джерела струму

(залежать від внутрішніх властивостей речовин, від їхньої природи, але не від їх кількості).

Джерела струму однієї електрохімічної системи мають однакову напругу, незалежно від маси і геометричних розмірів.

Потужність, енергія, ємність - екстенсивні характеристики, пропорційні кількості реагентів, (приблизно пропорційні масі або об'єму джерела).

Для порівняння різних електрохімічних систем використовують

Питому ємність

$$Q_{\text{пит}} = \frac{Q}{m} \quad [\text{А} \cdot \text{год} / \text{кг}] \quad Q_{\text{пит}} = \frac{Q}{V} \quad [\text{А} \cdot \text{год} / \text{Л}]$$

Питому енергію

$$W_{\text{уд}} = \frac{W}{m} \quad [\text{Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}] \quad W_{\text{уд}} = \frac{W}{V} \quad [\text{Вт} \cdot \text{год} / \text{Л}]$$

Хоча енергія джерела струму виражена у Вт важливіша, ніж ємність (заряд) Q

Параметр "ємність" вживається частіше, оскільки

- 1) ємність легше виміряти;
- 2) енергія залежить від режиму розряду, ємність залежить від цього в певній мірі.



Розрядна крива як функція ємності

Розрядну криву можна представити як залежність напруги U від часу розряду (обов'язково вказуючи струм розряду I), а можна представляти в координатах $U - Q$.

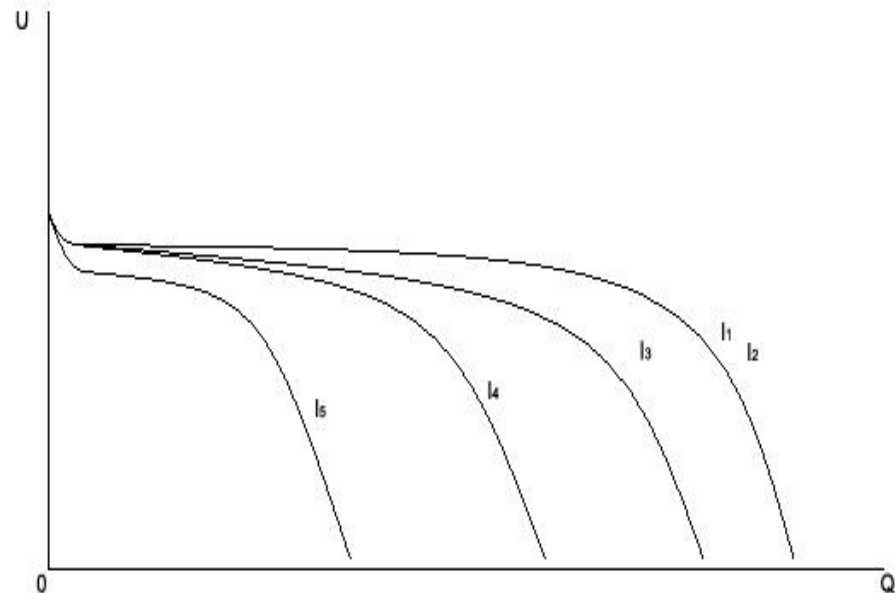
У цьому випадку розрядна крива більш універсальна.

Проте - ємність теж залежить від струму, типовий характер залежності показаний на малюнку.

Чим ближче режим розряду до рівноважного, чим менший струм і чим довший розряд, тим вищими є ємність і енергія.

При збільшенні сили розрядного струму зменшується напруга та ємність джерела.

Ємність, зазначена в характеристиках (маркуванні на корпусі) – **номінальна** (Анод), відноситься до конкретного рекомендованого режиму розряду



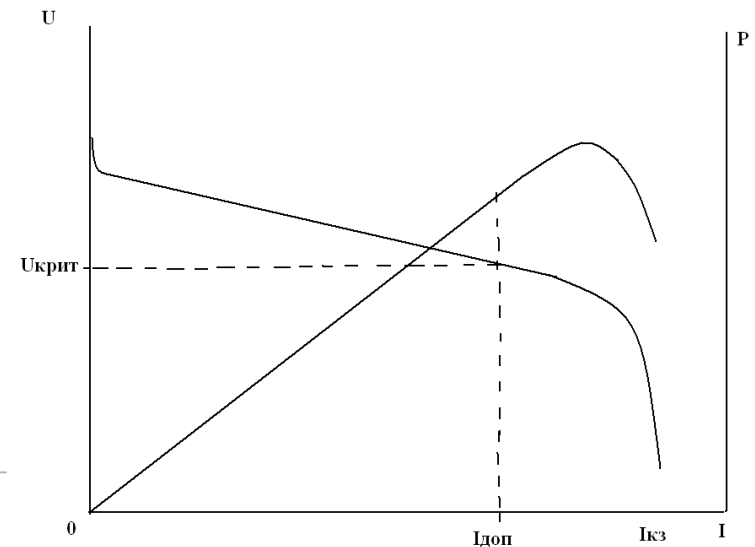
Струм короткого замикання

Важлива характеристика джерела струму - **максимально допустимий струм розряду** , **максимально допустима потужність** і **критичне напруження** .

Експлуатація хімічних джерел струму в більшості випадків при великих струмах неможлива або **недоцільна** (через сильний спад напруги або розігрів).

Струм короткого замикання – максимальний струм, який здатний генерувати гальванічний елемент (коли зовнішній опір дорівнює нулю).

Оскільки струму короткого замикання відповідає нульова напруга $U = 0$, отже, йому відповідає також нульова потужність $P = 0$. У цьому режимі вся хімічна енергія струмоутворюючої реакції перетворюється в тепло.



Характеристики оборотних джерел струму

Для вторинних джерел струму (аккумуляторів) важливими характеристиками є **номінальне число зарядно-розрядних циклів** і **віддача по ємності M_Q** .

$$M_Q = \frac{C}{Q_{\text{заряд}}} \leq 1$$

За означенням реакції окислення називають **анодними реакціями**, реакції відновлення - **катодними реакціями**.

При розряді джерела струму

анодом є негативний електрод «-», а катодом позитивний електрод «+».

При заряді аккумулятора анод і катод міняються місцями - терміни «анод» і «катод» прив'язані не до полярності електродів, а до напрямку струму.

Прийнято користуватися термінами «негативний електрод» і «позитивний електрод».

Батарея (елемент живлення) - назва джерела струму для автономного живлення портативного пристрою.

Представляє собою одиночний гальванічний елемент, аккумулятор або їх об'єднання у батарею для збільшення напруги.



Електроліз води

Електроліз води є одним з основних побічних процесів в гальванічних джерелах струму

Схема електролізу води

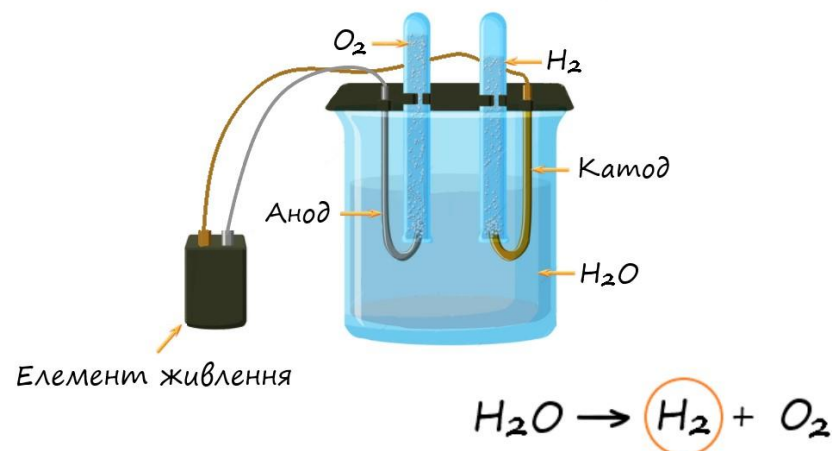
Процес	Стандартний електродний потенціал
На позитивному електроді : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,5 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^{\circ}_{+} = 1,229 \text{ В}$
На негативному електроді : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^{\circ}_{-} = 0,000 \text{ В}$
Сумарна реакція: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0,5 \text{O}_2 + \text{H}_2$	$E^{\circ} = 1,229 \text{ В}$

Реакції протікають паралельно з основною струмоутворюючою реакцією, Тому може йти і тільки одна з цих напівреакцій (катодна або анодна).

Дисоціація H_2O обмежує можливу напругу джерела струму з водним електролітом значеннями приблизно 1,5 - 1,9 В.

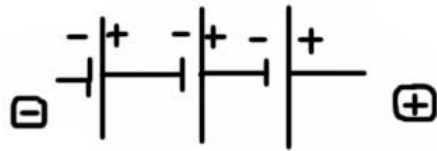
Більшість електрохімічних систем з водним електролітом мають напругу нижче 2 В.
За рахунок електродної поляризації цей діапазон може розширюватися

(Приклад - свинцевий акумулятор , робоча напруга якого більше 2 В).



Комутація джерел струму

Послідовне з'єднання



$$U_{\text{бат}} = \sum_i U_i$$

$$E = \sum_i E_i$$

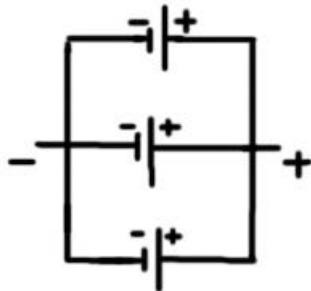
Різниця потенціалів виникає на межі розділу «електрод | електроліт». В одиничному джерелі таких границь дві, їх напруги сумуються.

При послідовному включенні сумуються напруги на всіх межах розділу «електрод | електроліт»

Загальна ємність батареї з n елементів дорівнює ємності одного елемента: $Q_{\text{заг}} = Q$

Енергія зростає в n разів: $W = U_{\text{бат}} Q_{\text{бат}} = nUQ = nW$

Паралельне з'єднання



Паралельне з'єднання застосовуються для збільшення сили струму, що рідше.

При паралельному з'єднанні допустимо з'єднувати лише однакові полюси (плюс до плюса, мінус до мінуса)+ всі елементи повинні бути однаковими.

Сумуються ємність і енергія, а загальна напруга дорівнює напрузі одиничного елемента

$$U_{\text{бат}} = U_{\text{э}}$$

$$Q_{\text{заг}} = nQ$$

$$W_{\text{заг}} = nW$$

Лекція 5

Гальванічні джерела енергії

1. Класифікація гальванічних елементів
2. Напрями розвитку електрохімічних систем
3. Солевий марганцево -цинковий елемент
4. Лужний марганцево -цинковий елемент
5. Ртутно-цинковий елемент
6. Свинцево-кислотний акумулятор
7. Нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори
8. Нікель-металгідридні акумулятори
9. Літієві джерела струму: принципи роботи
10. Система літій-вода
11. Літієві джерела струму: Електроліти
12. Солі для електролітів літієвих джерел струму
13. Літій в електроліті
14. Літій-полімерні джерела струму



Класифікація гальванічних елементів

Первинні гальванічні елементи - це пристрої для прямого перетворення хімічної енергії, реагентів (окислювача і відновника) в електричну.

Реагенти, що входять до складу джерела, витрачаються в процесі його роботи, і дія припиняється після витрати реагентів.

Приклад гальванічного елемента є елемент Даніеля-Якобі

Вторинні джерела струму (акумулятори) - пристрої, в яких електрична енергія зовнішнього джерела струму перетворюється на хімічну енергію і накопичується (**етап заряду**), хімічна енергія - знову перетворюється в електричну (**етап розряду**).

Загальні вимоги до хімічних джерел струму

- Максимально можливі значення питомих параметрів ,
 - Якомога ширший температурний інтервал працездатності ,
 - Якомога більшу напругу ,
 - По можливості невисоку вартість одиниці енергії ,
 - Для акумуляторів високий ресурс (велике число циклів) ,
 - Стабільність напруги ,
 - Збереження заряду ,
 - Безпека ,
 - Відсутність необхідності обслуговування або простота обслуговування.
-



Напрями розвитку електрохімічних систем

Джерело струму можна побудувати на основі будь окислювально- відновної реакції.

На практиці набір вимог обмежує коло використовуваних речовин.

Перспективними для можливого застосування в джерелах струму є 40 - 50 систем.

Найбільш відомі **традиційні** джерела струму з **водним електролітом** створені на основі систем

Pb - H₂SO₄ - PbO₂ (свинцевий кислотний акумулятор) ,

Cd- KOH- NiOOH (нікель- кадмієвий лужний акумулятор) ,

Fe -KOH - NiOOH (нікель- залізний лужний акумулятор)

Zn - H₂O – MnO₂,

Zn - H₂O – Ag₂O,

Zn - H₂O – HgO.

Якщо врахувати вимоги високої напруги і високих питомих характеристик , то

необхідно вибирати окислювач з якомога більш позитивним електродним потенціалом , а відновник - з якомога більш негативним.

Найбільш негативні значення потенціалів мають лужні та лужноземельні метали .

№	Реакція	E ⁰ , В	Q _{шт.} ^{теор.} А·год/кг	Відносна ціна за 1 А·год
1	Li – e = Li ⁺	-3.04	3850	20
2	Mg – 2e = Mg ²⁺	-2.37	2100	1
3	Al – 3e = Al ³⁺	-1.66	2980	0.5
4	Cd – 2e + 2OH ⁻ = Cd(OH) ₂	-0.81	440	20
5	Zn – 2e = Zn ²⁺	-0.76	830	1
6	Pb + SO ₄ ²⁻ – 2e = PbSO ₄	-0.36	260	2

Солевий марганцево -цинковий елемент

Марганцево -цинковий елемент (елемент Лекланше, солевий елемент)

катод - двоокис марганцю MnO_2 (піролюзит) в суміші з графітом (9,5 %) ,

електроліт - розчин хлориду амонію NH_4Cl загущений крохмалом до сухого стану,

анод - металевий цинк Zn .

Перший марганцево-цинковий елемент був зібраний Ж. Лекланше в 1865 р

Питома енергоємність: 67-99 Вт · год / кг (теоретична)

10-30 Вт · год / кг (реальна)

Питома густина енергії : 122-263 Вт · год / $дм^3$.

ЕРС: 1,51 В. **Робоча температура:** від -40 до +55 ° С

Недоліки

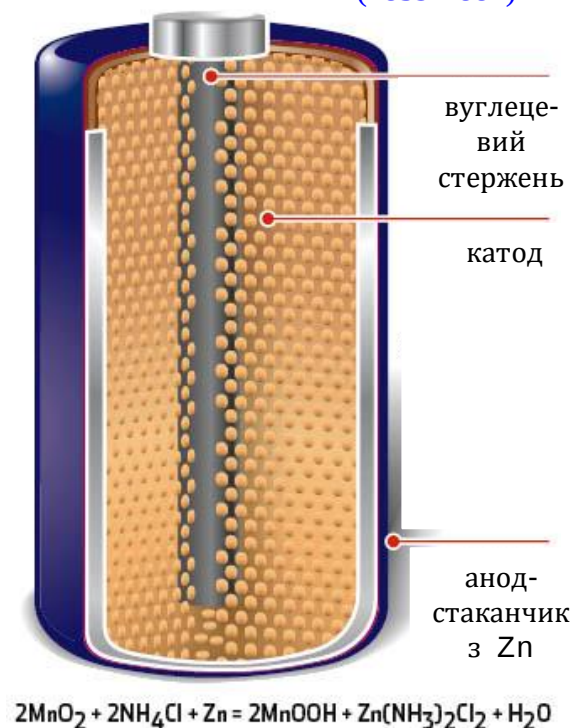
- 1) різке зниження напруги при розряді, що призводить до майже лінійно падаючої розрядної характеристики;
- 2) різке погіршення параметрів при негативній температурі і при збільшенні струмового навантаження;
- 3) не витримують імпульсних режимів розряду.

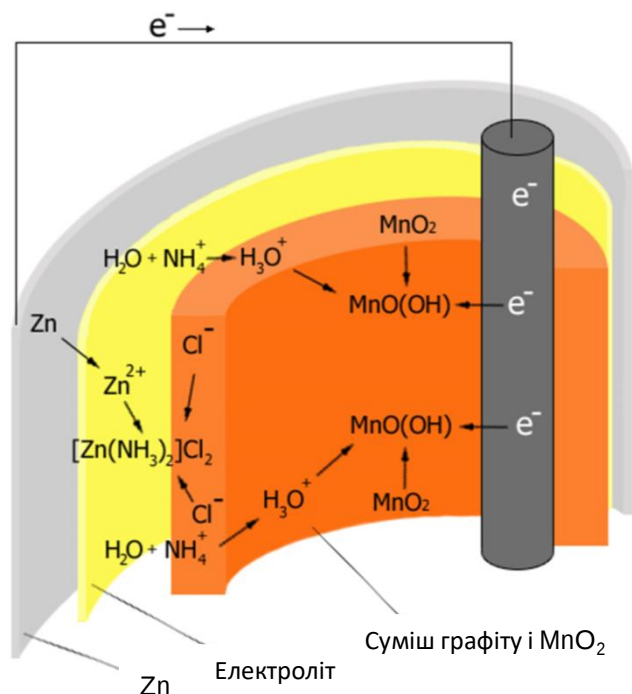


анод-
стаканчик
з Zn



Жорж Лекланше
(1839-1882)

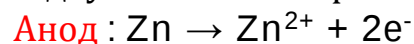




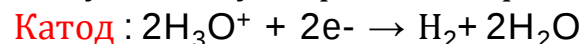
Солевий марганцево -цинковий елемент

При проходженні струму електрони проходять через зовнішнє навантаження з цинкового електрода на вугільний стержень.

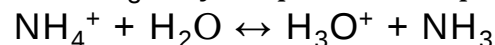
Відбуваються такі реакції:



На вугільному стержні електрони відновлюють H_3O^+ - іонів :

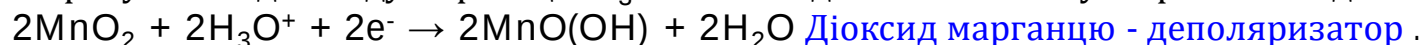


Іони H_3O^+ утворюються при розкладі NH_4^+ -іонів електроліту:



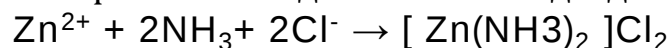
При відновленні H_3O^+ - іонів утворюється водень, який не може віддалитися (корпус герметичний) і утворює навколо вугільного стержня прошарок газу. **Результат** - поляризація вугільного електрода). Струм згасає. Щоб уникнути утворення водню вугільний електрод оточують шаром діоксиду марганцю (MnO_2) .

У присутності діоксиду марганцю H_3O^+ - іони відновлюються з утворенням води:

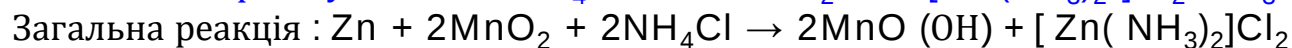
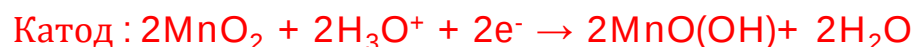


Електроліт NH_4Cl дисоціює : $2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{Cl}^-$

Утворені на катоді іони Zn^{2+} надходять в розчин і утворюють важкорозчинні солі :



Загалом :



Під час розрядки цинковий стакан розчиняється. Щоб уникнути витікання електроліту або продуктів реакції цинковий стакан має запас по товщині або оточений залізною захисною оболонкою .-----

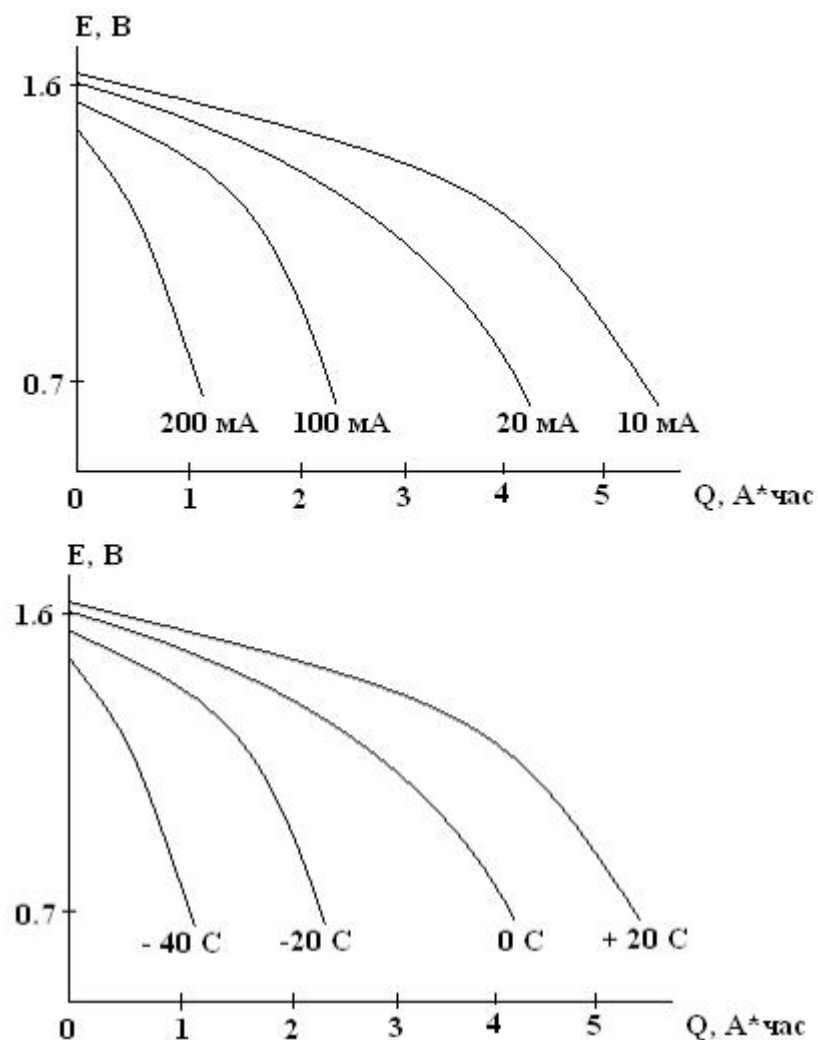
Солевий марганцево -цинковий елемент

Для солевих Zn - MnO_2 елементів характерна сильна залежність розрядної ємності від струму.

Тому поняттями «номінальна ємність» і «номінальний струм» користуються рідко.

Температурна межа працездатності елементів Лекланше близько -20°C (нижче не працюють). Збереження заряду (ємності) - від декількох місяців до 1 - 3 років. Збереження сильно залежить від температури зберігання (2 - 3 місяці при 45°C прирівнюються до 1 року при 25°C).

При температурі -20°C можуть зберігатися роками без істотного зниження показників.



Лужний марганцево -цинковий елемент

Катод - діоксид марганцю,

Анод - порошкоподібний цинк

Електроліт - розчин лугу (гідроксид калію).

По конструкції подібний на сольовий, але основні частини в ньому розташовані у зворотному порядку.

Анодна паста (3) у вигляді цинкового порошку, просоченого загущеним лужним електролітом, розташовується у внутрішній частині елемента і має негативний потенціал , який знімається латунним стержнем (2).

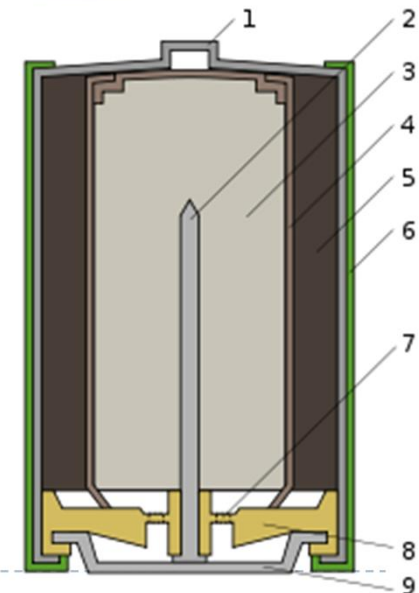
Від активної маси (діоксиду марганцю змішаного з графітом або сажею) (5) анодна паста відділена сепаратором (4) , також просоченим електролітом. Додатний вивід виконаний у вигляді сталевого нікельованого стакана (1) , а відємний - у вигляді сталеві тарілки (9).

Оболонка (6) ізолювана від стакана і запобігає короткому замиканню, яке може виникнути при встановленні декількох елементів в батарейний відсік. Прокладка (8) компенсує тиск газів, що утворюються при роботі.

Виділення газів в лужному елементі значно менше , ніж у сольовому , тому об'єм камери для їх збору також є меншим.

Для запобігання вибуху батареї при неправильному використанні (наприклад , короткому замиканні), в ній є запобіжна мембрана (7) .

При перевищенні тиску газів відбувається розрив мембрани і розгерметизація елемента – **результат** - протікання електроліту.



Лужний марганцево -цинковий елемент

Типові характеристики лужного елемента струму

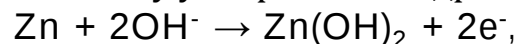
ЕРС елемента: 1,5 В;

Питома енергоємність : 65-90 Вт · год / кг;

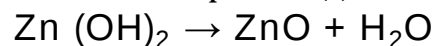
Принцип роботи

На аноді проходять реакції окислення цинку.

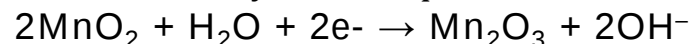
Спочатку утворюється гідроксид цинку :



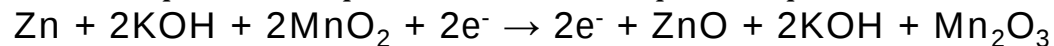
який потім розкладається на оксид цинку і воду.



На катоді відбуваються реакції відновлення оксиду марганцю (IV) в (III):



Хімічні процеси всередині елемента при використанні KOH як електроліту можна описати рівнянням:



На відміну від сольового елемента , в лужному електроліті в процесі розрядки батареї електроліт не витрачається, тобто достатньо його малої кількості.



Лужний елемент має ту ж робочу напругу, що і звичайний марганцево-цинковий, але має більші характеристики: ємність, струм розряду, термін зберігання і робочий діапазон температур.

Переваги

Ємність - в 2-10 разів більша, ніж у сольових елементів (залежно від режиму роботи).

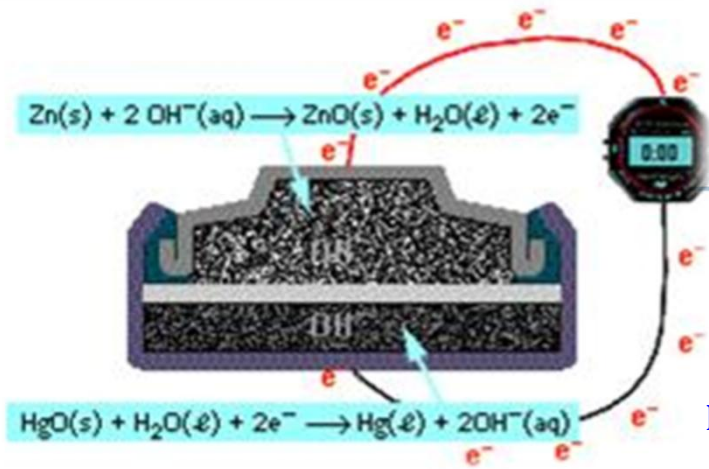
Менший саморозряд, тривалий термін зберігання

Краща робота при низьких температурах

Краща робота при великих струмах навантаження



Ртутно-цинковий елемент

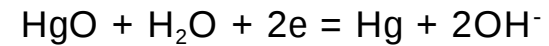


Катод – оксид ртуті,

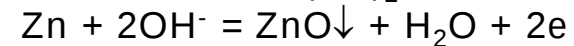
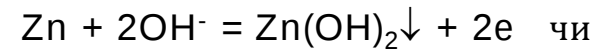
Анод - цинк

Електроліт - розчин лугу (гідроксид калію).

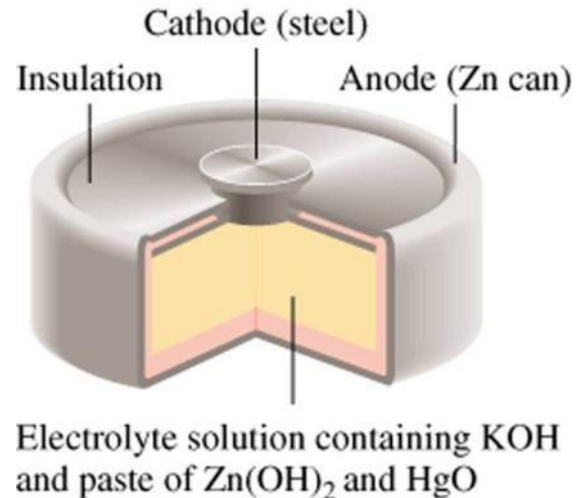
Катодна півреакція



Анодна півреакція

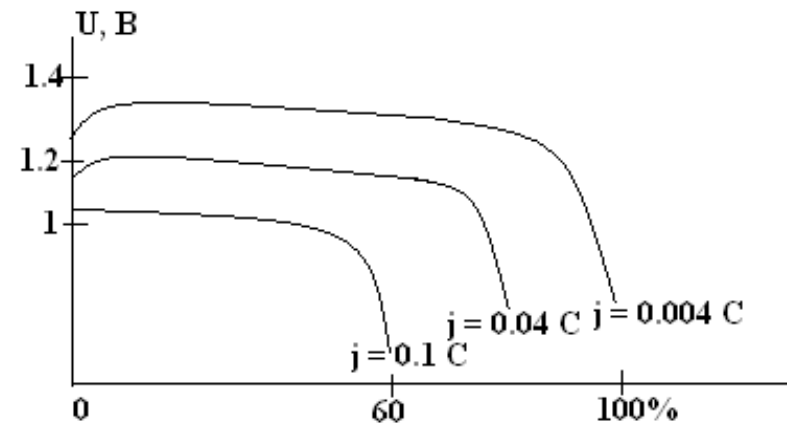


Сумарна струмоутворююча реакція $\text{Zn} + \text{HgO} = \text{ZnO} + \text{Hg}$



Ртутно- цинкові елементи мають, як стабільну
 $\text{EPC} = 1.352 \pm 0.002 \text{ В}$, що не залежить від ступеня розряду
 і температури.

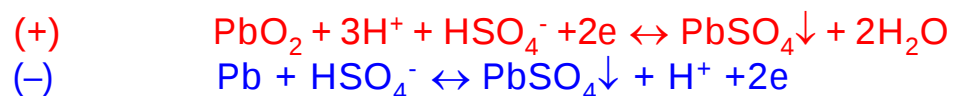
Елементи застосовуються також як еталони напруги.
 Виготовляються у вигляді герметичних дискових
 елементів малої ємності - від 0.05 А год до 15 А год.



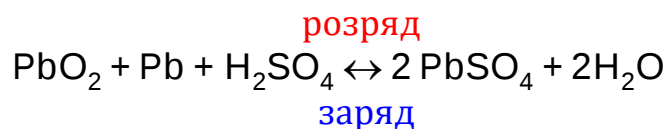
Свинцево-кислотний акумулятор

Свинцево-кислотний акумулятор - найбільш поширений на сьогоднішній день тип акумуляторів, винайдений в 1859 році французьким фізиком Гастоном Планте.

Основні області застосування: акумуляторні батареї в автомобільному транспорті.



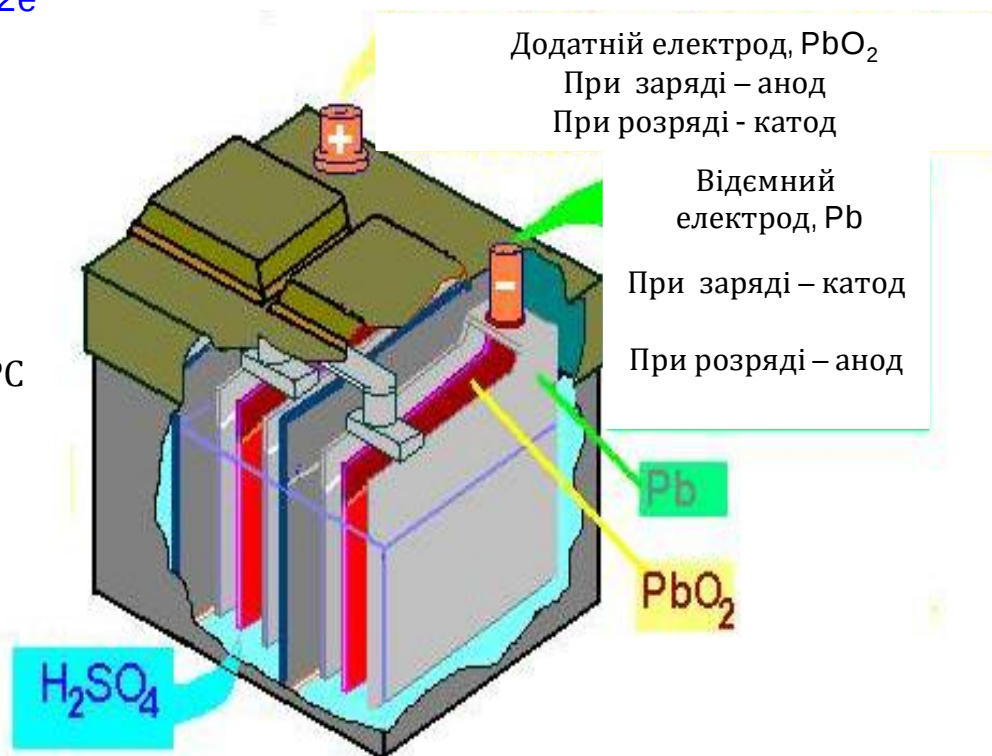
Сумарна струмоутворююча реакція



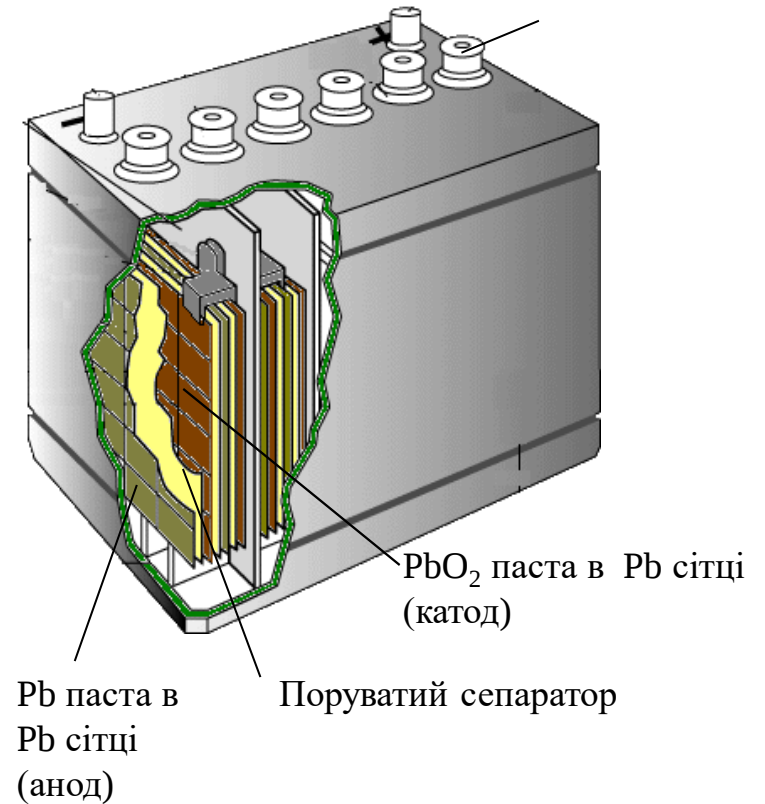
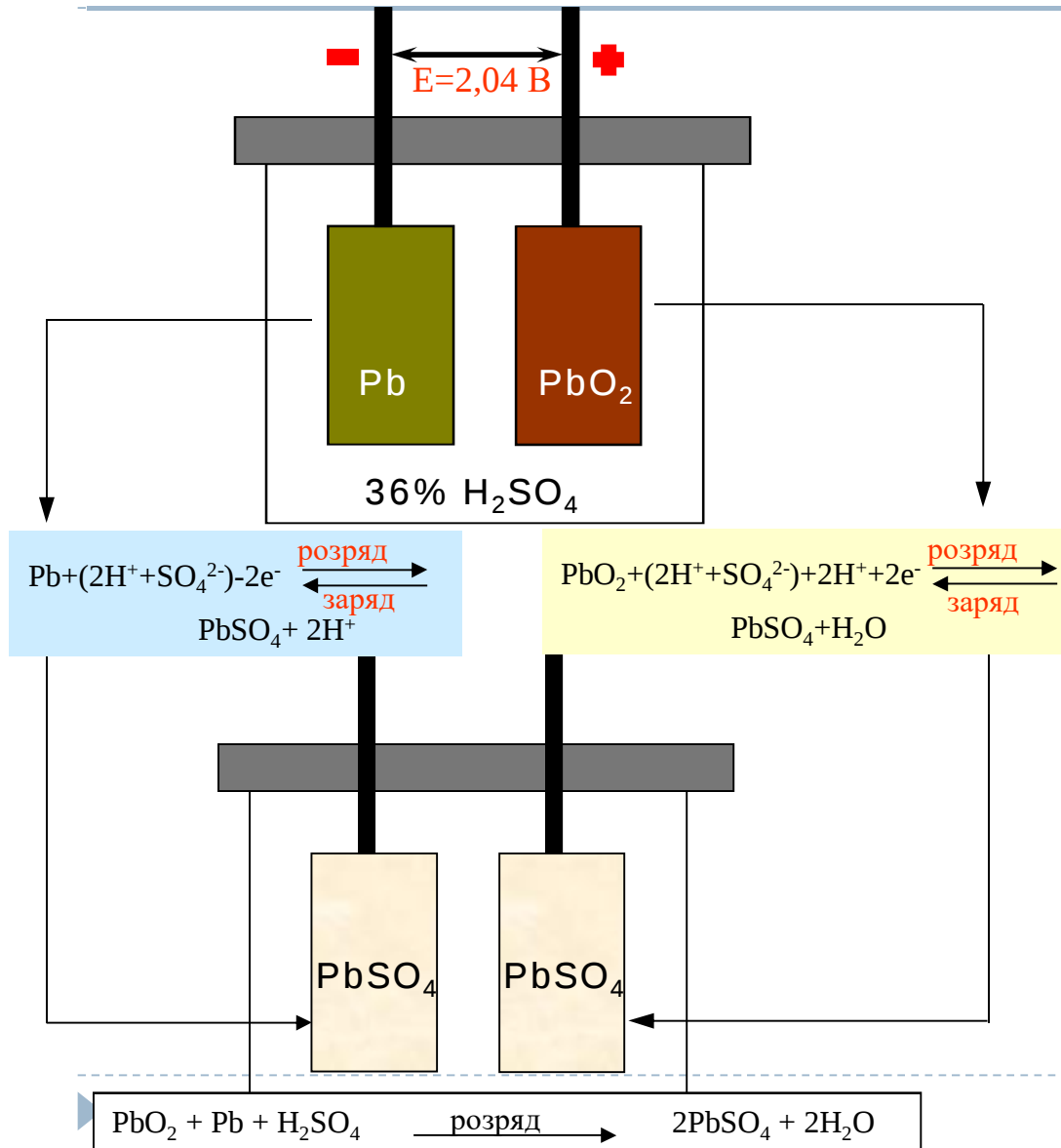
Напруга відкритого кола = ЕРС = 2.047 В при 25°C

$$E = 2.041 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

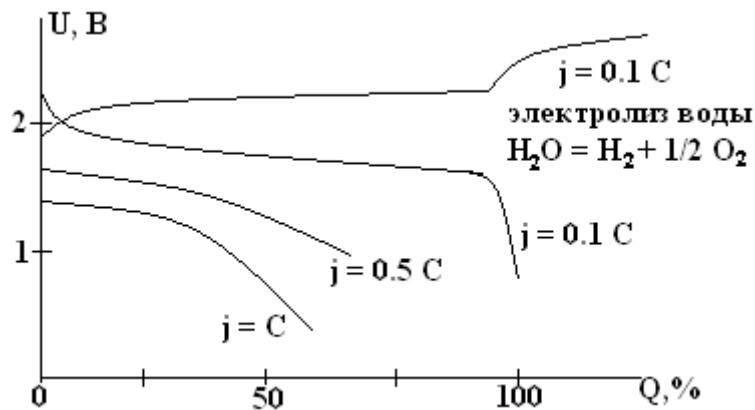
ρ , г/см ³	H_2SO_4 , мас. %	C, M	$a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	ЕРС, В
1.20	28	3.43	1.14	0.78	2.059
1.30	40	5.31	34.6	0.57	2.154



Свинцево-кислотний акумулятор



Свинцево-кислотный аккумулятор



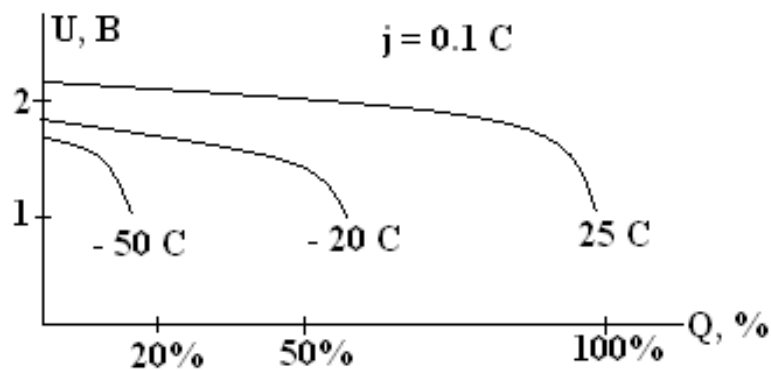
Кінцева напруга розряду нижче початкової на 0.2 В і складає 1.8 В для малих струмів та 1.2 - 1.5 В для великих. Друга половина заряду може супроводжуватися виділенням O_2 на позитивному електроді.

Для досягнення повного заряду його продовжують після стрибка напруги до 2.6 - 2.7 В при виділенні H_2 і O_2 на обох електродах.

Недоліки : ємність сильно залежить від струму.

Зміна ємності помітна при $I = 0.05 - 0.2 C$.

Ємність залежить від температури.



Питома енергія : 10 - 40 Вт год / кг або 50 - 90 Вт год / л.

Ресурс стартерних СА становить 3 - 5 років (200 - 400 циклів),

Ресурс тягових і стаціонарних СА - до 1000 - 2000 циклів .

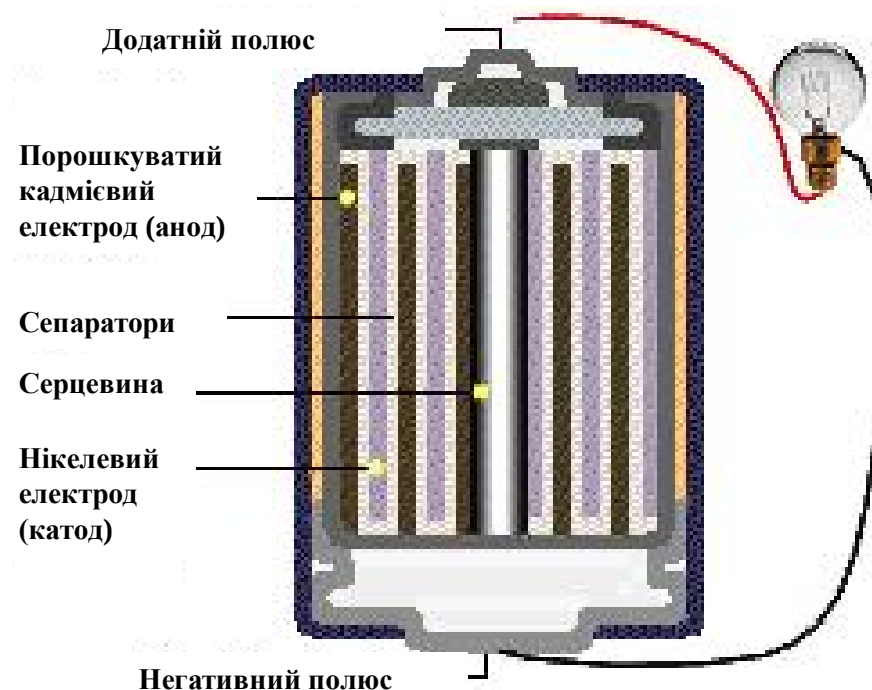
Нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори

Питома енергія НК і НЗ акумуляторів така ж, як у свинцевих - 20 - 35 Вт год / кг або 40 - 70 Вт год / л , **але вони мають набагато більший ресурс** - до 2000 циклів , можуть розряджатися великими струмами (до 10С) і можуть виготовлятися в повністю герметичній оболонці.

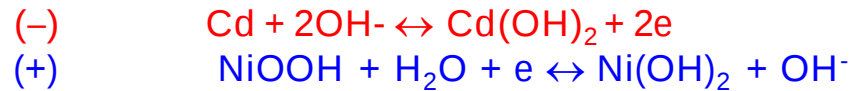
Герметичні - тільки НК акумулятори , для них енергія 30 - 50 Вт год / кг або 60 - 150 Вт год / л. НК мають кращі характеристики ніж НЗ, але в них є дорогий і токсичний кадмій.

Fe має незначно більший негативний рівноважний електродний потенціал ($E^0 = -0.05$ V), ніж водневий електрод, а Cd більш позитивний ($E^0 = +0.02$ V).

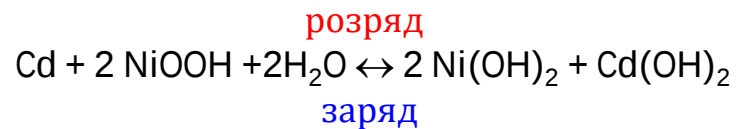
Наслідок - Fe розташований в ряду напруг лівіше H, а Cd – правіше. Тобто, для Cd процес корозії за рахунок витіснення H_2 з води неможливий, а Fe може повільно кородувати.



Нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори



Сумарна струмоутворююча реакція



На позитивному електроді протікають складні процеси, оскільки оксиди нікелю існують у декількох модифікаціях, що відрізняються ступенем гідратації ($\text{NiOx} \cdot y\text{H}_2\text{O}$).

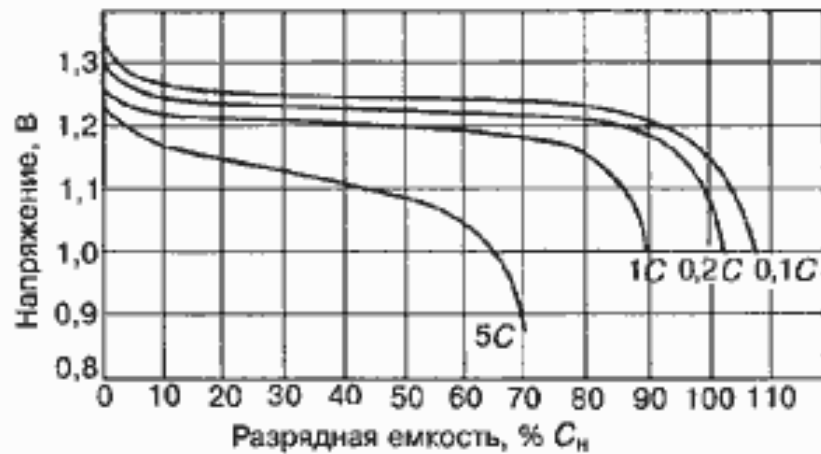
Через утворення при заряді оксидів чотирьохвалентного нікелю НВК акумулятора досягає 1.45 - 1.7 В, що перевищує теоретичне значення ЕРС - 1.30 В для НК і 1.37 В для НЗ.

Поступово вищі оксиди розпадаються і НВК стає рівною 1.30 - 1.34 В для НК і 1.37 - 1.41 В для НЗ. Електролітом є 20 - 28 мас. % КОН. Луг не бере участі в струмотворчій реакції.

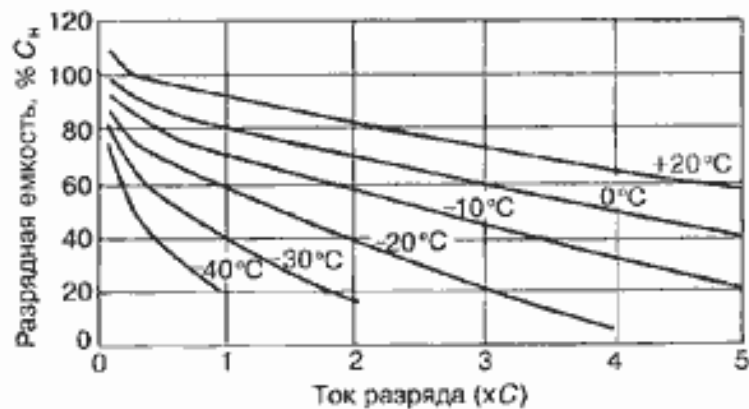
При роботі до -15°C використовують 20 % КОН з додаванням 10 г / л LiOH, до -40°C - 28 % КОН для збільшення електропровідності та зменшення температури замерзання.



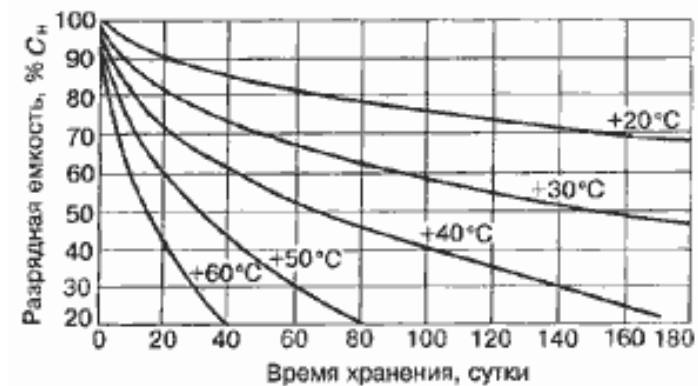
Нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори



Розрядні характеристики нікель-кадмієвого акумулятора при різних струмах розряду



Розрядні характеристики нікель-кадмієвого акумулятора при різних температурах



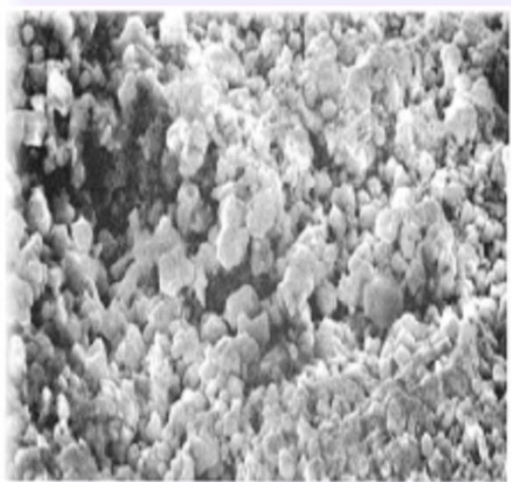
Саморозряд герметичного нікель-кадмієвого акумулятора при різних температурах зберігання

Нікель-кадмієві та нікель-залізні акумулятори

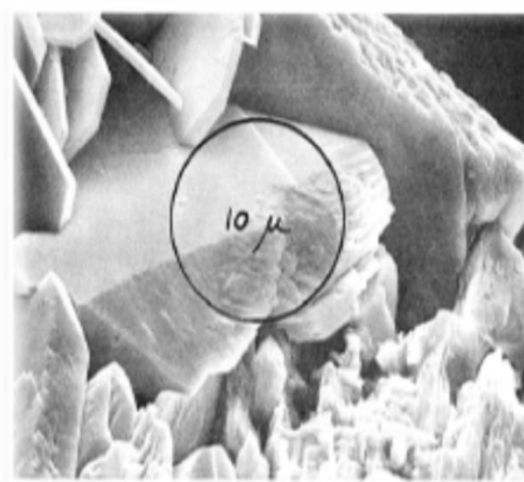
Ефект пам'яті

Робоча речовина в акумуляторах присутня у вигляді кристалічних форм. Кристали в новій комірці малі та їх структура неоднорідна.

Пам'яттю називається формування крупних кристалічних неоднорідностей. Певна область комірки стає непридатною для використання, тому її ємність зменшується (зменшення площі поверхні активної речовини).



Нова NiCd комірка



Комірка з крупними кристалічними утвореннями



Нікель-металгідридні акумулятори

Нікель-металгідридний (Ni-MH) акумулятор з'явився як еволюційний НК системи в результаті заміни кадмієвого електрода на водневий електрод.

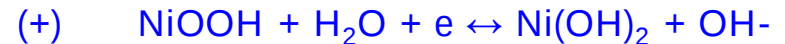
Причини

- 1) недостатньо висока щільність енергії СА, НК і НЗ систем;
- 2) екологічна небезпека свинцю і кадмію та їх сполук.

Перший герметичний нікель-водневий (Ni-H₂) акумулятор СРСР, 1964:

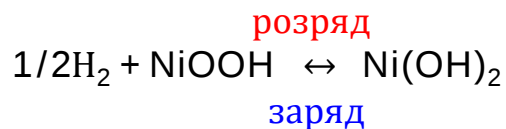


При заряді акумулятора негативний електрод генерує газоподібний водень H₂, що накопичується під тиском у всьому вільному об'ємі всередині герметичного корпусу. Струмоутворююча півреакція:



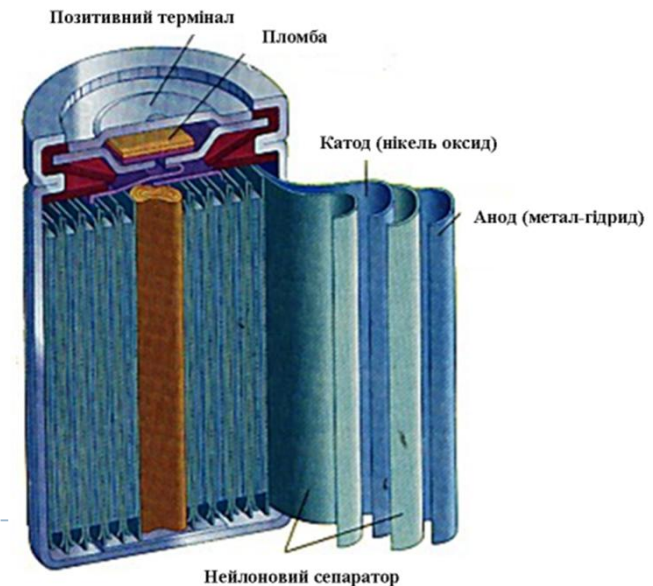
Позитивним електродом є оксидно-нікелевий електрод, як і в НК і НЗ системах:

Сумарна струмоутворююча реакція



Проблема :

Тиск H₂ зростає пропорційно заряду і досягає 100 атм при повному заряді, тому акумулятори були небезпечними



Нікель-металгідридні акумулятори

Розв'язок проблеми

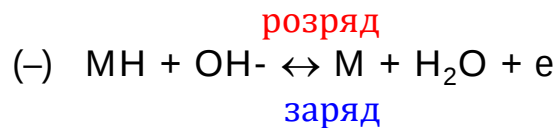
Металеві сплави, здатні оборотно поглинати великі кількості водню, утворюючи гідриди металів.

Приклади:

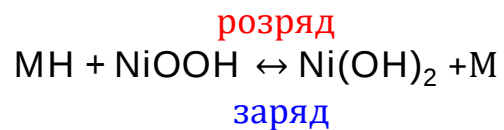
Сплав LaNi_5 (поглинає 6 атомів Н на формульну одиницю сплаву) і його похідні LaNi_2 , MnNi_5 , Ti_2Ni .

Промислове використання Ni-МН акумулятора почалося в середині 1980-х років після створення сплаву La-Ni-Co, що дозволив електрохімічно оборотно абсорбувати водень протягом >100 циклів.

Струмоутворююча півреакція на негативному електроді



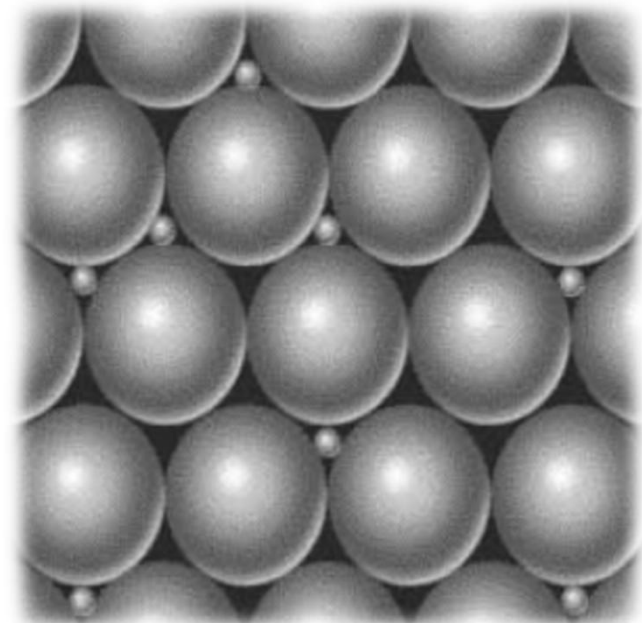
Сумарна струмоутворююча реакція



Символом М позначений сплав, МН - металогідриди.

Струмотворчий процес полягає в переході атома Н від одного електрода до іншого електроду без витрати електроліту і утворення води.

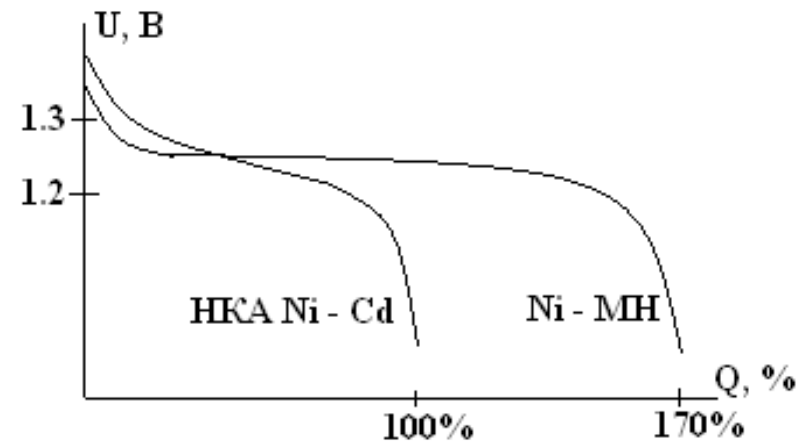
Тому в електроліті Ni-МН акумулятора, на відміну від НК і НЗ систем, змін не відбувається.



Інтеркалація атомів водню

Нікель-металгідридні акумулятори

Розрядна крива нікель-металгідридного акумулятора майже така ж, як у НК акумулятора, оскільки кадмій і водень дуже близькі за величиною електродного потенціалу.



Ni- MH акумулятори мають ту ж напругу , що й НК, і випускаються в таких же корпусах. Заміна кадмію на водень дозволила в 1,5 - 2 рази збільшити питомі характеристики . Питома енергія системи Ni- MH складає 40 - 80 Вт год / кг або 100 - 250 Вт год / л.

Переваги:

1. Здатність витримувати високі швидкості розряду : до 5С постійним струмом, до 10С імпульсним .
2. Можливість досягнення високої потужності - до 400 Вт / кг.
3. Великий ресурс (400 - 1500 циклів при 100 % глибині циклювання), термін служби - 5 років.
4. Здатність до швидкого заряду - Ni- MH акумулятори дозволяють заряд струмом 1С за 1 годину.
Стандартним режимом заряду акумуляторів НК і СА вважається заряд струмом $C/10$.
5. Перехід до екологічно чистіших виробництв. Відсутність токсичних матеріалів.

Нікель-металгідридні акумулятори

Недоліки:

- 1) Вища ціна через застосування РЗЕ або інших рідкісних металів.
- 2) Температурний діапазон не такий широкий, як у нікель-кадмієвих елементів .
Велика частина Ni-MH акумуляторів непрацездатна нижче -10°C і вище $+40^{\circ}\text{C}$.
- 3) Саморазряд вищий, ніж у НК (Ni-MH типowo втрачає 40% ємності за півроку зберігання при 20°C).

Ni- MH акумулятори почали серійно виробляти з 1987 року.

Випускаються всіма провідними світовими електротехнічними фірмами - SAFT (Франція) , PANASONIC (Японія) , SANYO (Японія) , SONY (Японія) , VARTA (Німеччина)

З початку 1990 -х років вони почали витісняти НК акумулятори , виробництво яких росло все XX століття , але з 1991 року почало скорочуватися.

З часом Ni- MH повинні витіснити НК акумулятори



Літійові джерела струму: принципи роботи

Літій володіє максимально негативним електродним потенціалом серед всіх металів : - 3.055 В у воді.
Причини - малий радіус іона Li^+ і його сильна гідратація .

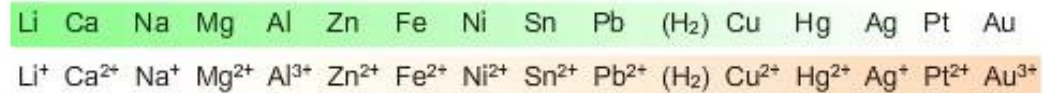
У неводних розчинниках потенціал літію нижчий : -2.887 В в пропіленкарбонаті.

Літій володіє найвищою питомою енергією : 11760 Вт год / кг.

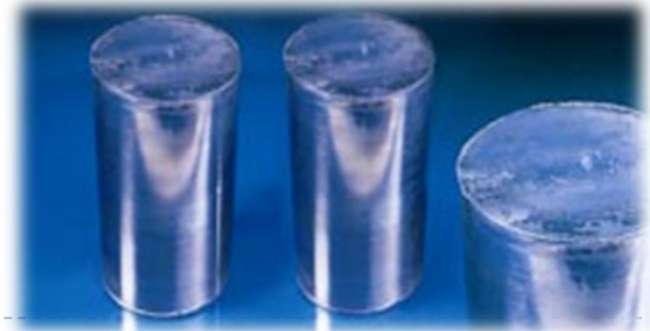
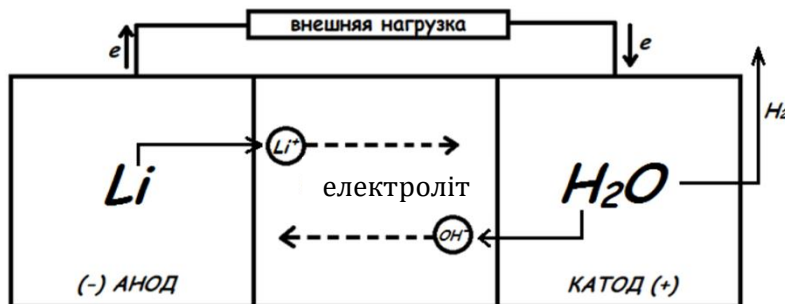
Роботи спрямовані на розробку джерел струму з використанням металевого літію як негативного електрода почалися у 1960 -их роках.



збільшення відновлювальних властивостей іонів



збільшення окисних властивостей іонів



Система літій-вода

Електрохімічна система може бути представлена у вигляді $(-) \text{ Li} | \text{LiOH} | \text{H}_2\text{O} (\text{Me}) (+)$

де Me - інертний катод, що не бере участь у струмоутворюючій реакції (залізо, сталь, нікель).

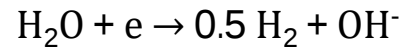
Струмоутворюючі реакції

на аноді



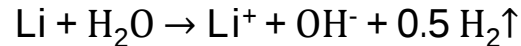
$$E_-^0 = -3.056 \text{ В}$$

на катоді



$$E_+^0 = -0.836 \text{ В}$$

сумарна



$$E^0 = +2.22 \text{ В}$$

Електроліт - лужний розчин гідроксиду літію, який утворюється за рахунок реакції літію з водою.

Такі ЛДС виготовляють без електроліту. У неактивному стані джерело може зберігатися більше 10 років.

Приводиться в дію заповненням водою.

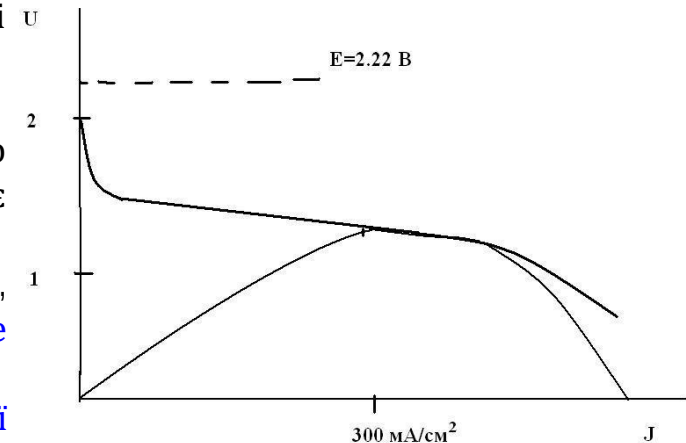
Генерація електроенергії протікає паралельно з прямою хімічною реакцією літію з водою, ця реакція в концентрованому лузі протікає повільно, так що втрати літію за рахунок розчинення невеликі.

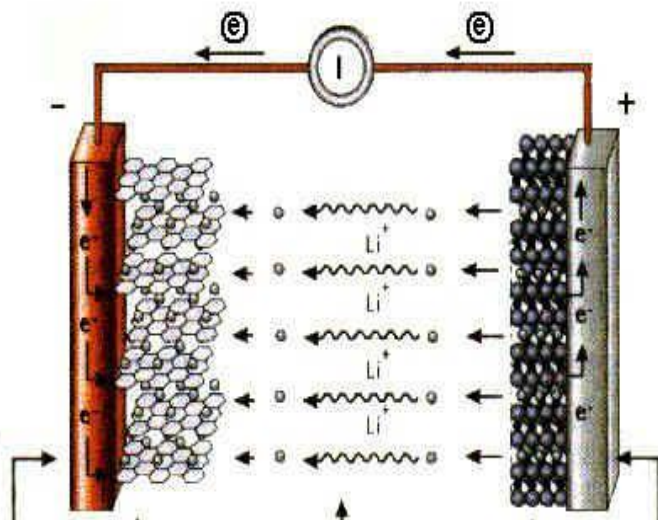
У результаті джерело $\text{Li}/\text{H}_2\text{O}$ може працювати кілька годин, забезпечуючи дуже високі густини струму (до 0.5 А/см^2) і дуже велику питому енергію (до 3000 Вт год / кг).

Система $\text{Li}-\text{H}_2\text{O}$ - одна з найбільш енергоємних, але короткочасної дії.

Основне застосування - гідроакустичні буї, підводні апарати, торпеди

Максимальна потужність при напрузі 1.2 В і густині струму 0.3 А/см^2





Літієві джерела струму: принципи роботи

Принципова схема ЛДС включає :

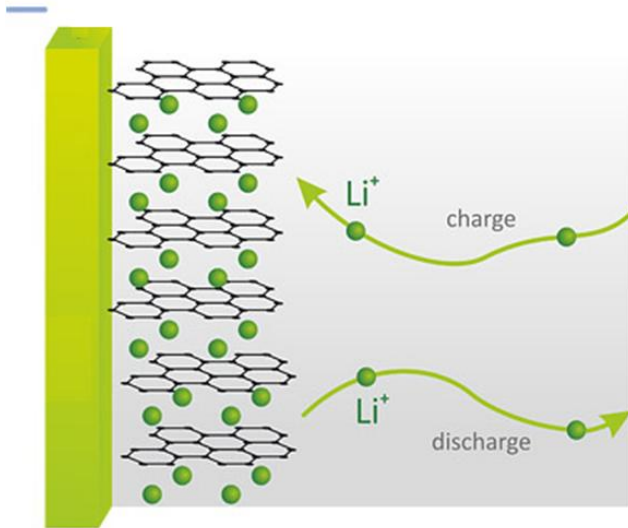
анод (металічний літій), або вуглецевий матеріал (графіт, кокс), пори (канали структури), якого містять іони літію
катод (матеріал, в канали кристалічної структури якого здійснюється впровадження іонів літію);
 електроліт (рідкий, твердотільний чи гелеподібний матеріал з іонним типом провідності).

Коли коло катод/анод замикається через зовнішнє навантаження під дією різниці потенціалів між анодом (високий потенціал) та катодом (низький потенціал) відбувається процес **розряду** елемента – іони літію покидають анод і переміщуються на катод – інтеркалюють (проникають та впроваджуються) в канали його структури.

Заряд – процес повернення іонів літію на анод (деінтеркаляція) під дією електричного поля.

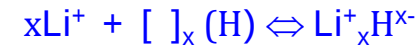
При виготовленні ЛДС з інтеркаляційним типом роботи в більшості випадків необхідним є збільшення електричної провідності катодної композиції шляхом застосування струмопровідних добавок, що дозволяє досягнути вищих струмів розряду.





Літієві джерела струму: інтеркаляція

Інтеркаляція - оборотна топотактична реакція впровадження іонів в тверде тіло, за умови незмінності його кристалохімічних характеристик



[]_x - кількість доступних позицій в структурі матеріалу-господаря (Host-матеріалу).

Види інтеркаляції - термічна, хімічна та електрохімічна

Електрохімічною інтеркаляцією називають впровадження іонів в Host-матеріали з шаровим, тунельним чи розупорядкованим типом структури, яке відбувається під дією електричного поля.

В загальному випадку матеріал-«господар» можна представити як MA_m , де М - метал із змінною ступінню окислення, А - халькоген (O, S, Se, Te)

катодний процес в ЛДС описується як: $x\text{Li}^+ + \text{MA}_m + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{MA}_m$.

В результаті окисно - відновної реакції $\text{M}^{m+} + ne^- \rightarrow \text{M}^{(m-n)+}$ утворюється аніон MA_m^{n-} , заряд якого компенсується зарядом впровадженого катіона. Таким чином, реакція інтеркалювання супроводжується перенесенням заряду між впровадженими частинками та їх ближнім оточенням, причому в першу чергу збільшується електронна густина на вільних або частково заповнених d-оболонках перехідного металу.



Літієві джерела струму: напруга відкритого кола

Напруга відкритого кола визначається енергетичним станом системи Li^+/H -матеріал

Проблема - низькі значення коефіцієнта дифузії літію в H-матеріалі можуть стати перешкодою встановлення рівноважних конфігурацій.

$$x = (zF)^{-1} \frac{M_H}{m_H} \cdot q \quad \text{Ступінь впровадження}$$

$$E(x) = - \frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{катод}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{анод}}(x)}{zF} \quad \text{Рівноважна НВК гальванічного елемента визначається різницею хімічних потенціалів літію на катоді та аноді}$$

$$W = \int_0^{q_{\text{заг}}} V(x) dq = - \int_0^{q_{\text{заг}}} \frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{катод}}(x) - \mu_{\text{Li}}^0}{e} dq \quad \text{Енергія отримана в результаті розряду в розрахунку на молярну одиницю катодного активного матеріалу}$$

$$q_{\text{заг}} = ex \quad \text{Повний заряд, перенесений через електроліт в процесі розряду джерела}$$

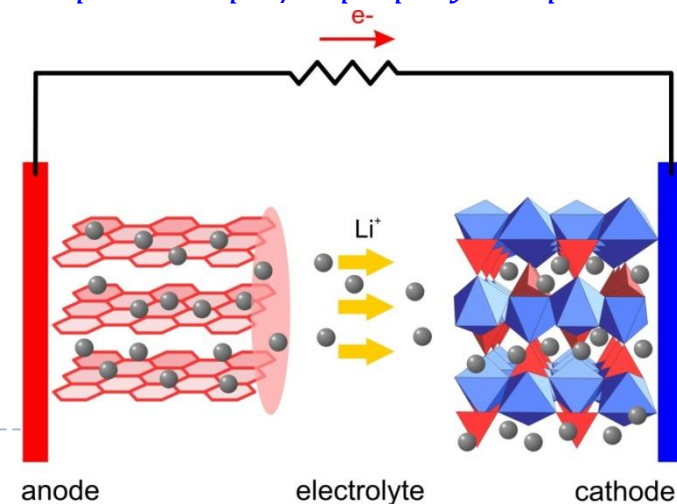
$$W = - \int_0^x (\mu_{\text{Li}}^{\text{катод}}(x) - \mu_{\text{Li}}^0) dx = - [G_{\text{Li}_x\text{H}} - G_H - xG_{\text{Li}}]$$

$G_{\text{Li}_x\text{H}}$ вільні енергії Гібса інтеркальованого матеріалу H,

G_H вихідного матеріалу

G_{Li} та металічного літію

$$\bar{E}(x) = - \frac{[G_{\text{Li}_x\text{H}} - G_H - xG_{\text{Li}}]}{xF}$$



Термодинаміка поверхні та поверхні розділу фаз

Ізобарний потенціал

$$-A_{\text{вн}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

Частина внутрішньої енергії, яку можна перетворити в роботу при сталому тиску і температурі - **вільна енергія Гібса** G (ізобарно-ізотермічний потенціал).

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad \text{вільна енергія Гібса}$$

Характер зміни вільної енергії Гібса залежить від степені перетворення речовини і визначає оборотність процесу

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS - T\Delta S \quad \text{зміна енергії Гібса}$$

Ізохорний потенціал

Для характеристики процесів при незмінному об'ємі системи використовується **енергія Гельмгольца**:

$$F = U - TS$$

Ізобарний і ізохорний потенціали є функціями стану системи і їх використовують для визначення напрямку процесу в умовах термодинамічної рівноваги

Перебіг **самовільного процесу** в неізолюваній системі можливий лише в напрямку, при якому за умов $T=\text{const}$, $P=\text{const}$ **зменшується енергія Гібса** і за умов $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ **зменшується енергія Гельмгольца**, тобто $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$.

Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$ - зміна стану системи відбувається тільки при виконанні зовнішньої роботи.

Якщо ΔG і ΔF дорівнюють нулю, то система перебуває у рівновазі.



Літієві джерела струму: напруга відкритого кола

Модель

$$E(x) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}$$

Умова : відсутність взаємодії частинок інтеркаланта та рівнодоступність для них всіх енергетично вигідних позицій в ґратці Н-матеріалу;

Результат: зміна енергії Гібса системи визначається тільки змінами її ентропії, потенціал E залежатиме від x ($x < 1$)

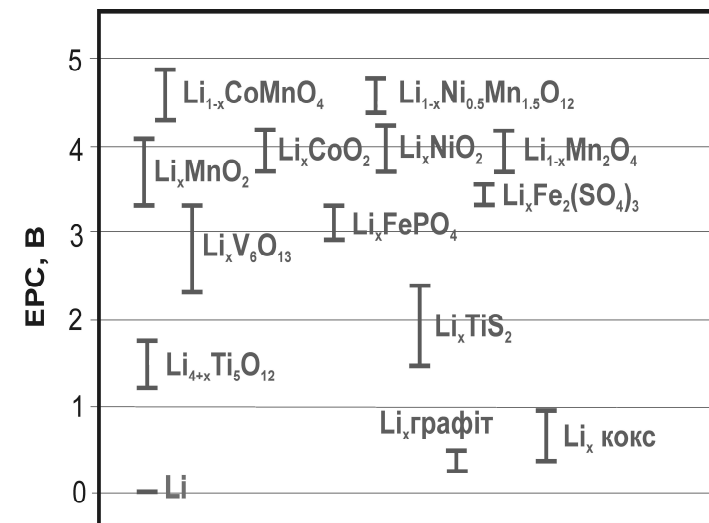
$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{F} = -\left(\frac{1}{x}\right) \int_0^x E(x) dx$$

стандартний електродний потенціал

Реальність

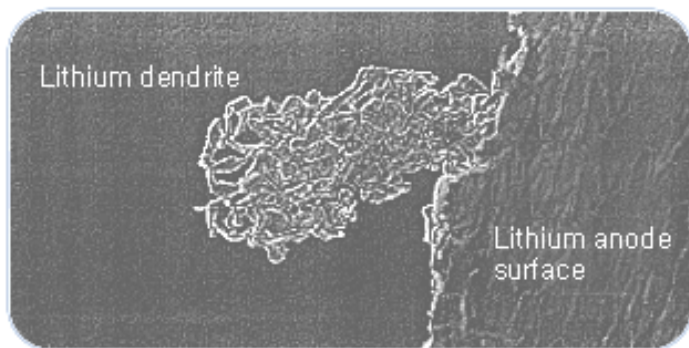
реакція впровадження типово супроводжується зміною вільної енергії та деформаціями кристалічної структури Н-матеріалу, прості моделі малозастосовні, основну роль відіграють трансформації потенціального поля кристалічної ґратки Н-матеріалу, його електронної структури, взаємодія інтеркальованих іонів.

Одним з варіантів розвитку процесу інтеркаляції можна вважати перехід від фізичної до хемосорбції іонів Li^+ , з формуванням хімічних зв'язків **інтеркалант** / Н – матеріал.

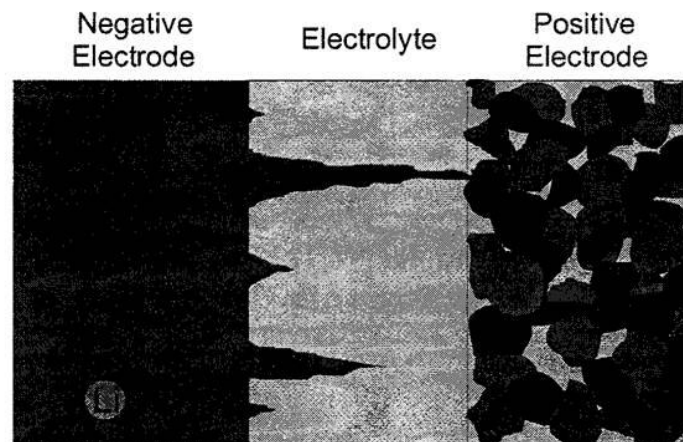


Літієві джерела струму: анод

Проблема літієвого анода

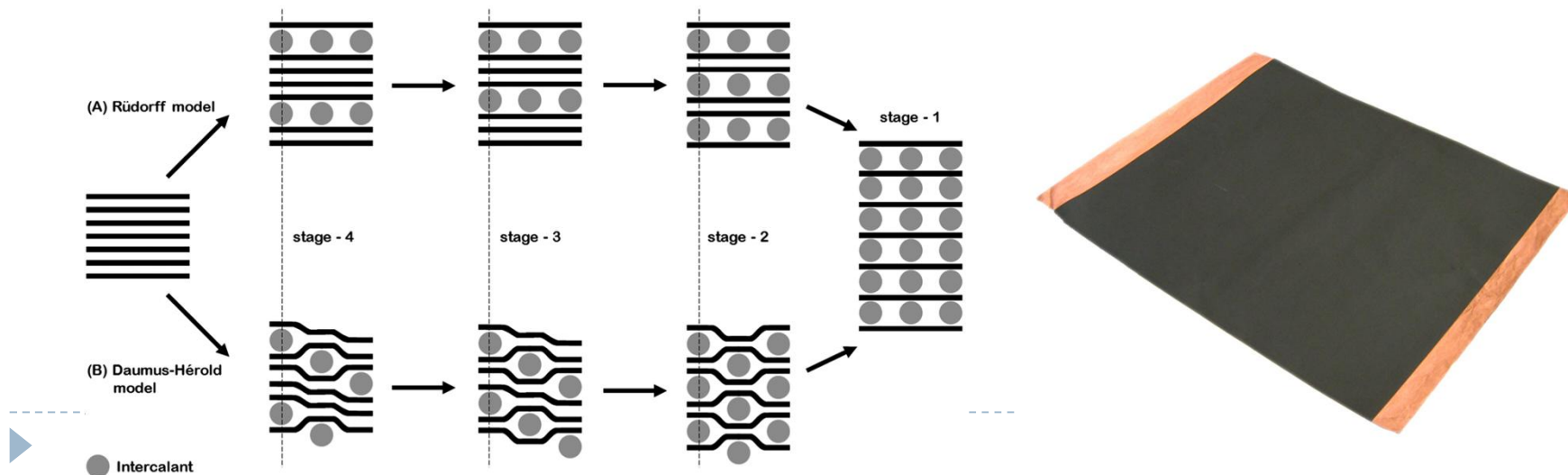


Дендритоутворення



Коротке замикання

Розв'язок – вуглецевий анод, інтеркальований літієм



Літієві джерела струму: Електроліт

Спочатку намагалися застосувати традиційні водні електроліти (луги).

Поява на ринку перших літієвих джерел струму (ЛДС) відноситься до початку 1970 -х років, і воно стало можливим тільки після розробки неводних розчинів електролітів

Причина:

термодинамічні розрахунки показують можливість відновлення літієм будь-яких речовин, які могли б використовуватися замість води як розчинник **ОДНАК збереження літієвого анода - не проблема**

Літій стійкий в наведених розчинниках!

Вимоги до неводних розчинників

1. стійкість літію
2. здатність утворювати розчини літієвих солей з високою провідністю

на поверхні літію утворюється плівка з нерозчинних продуктів взаємодії

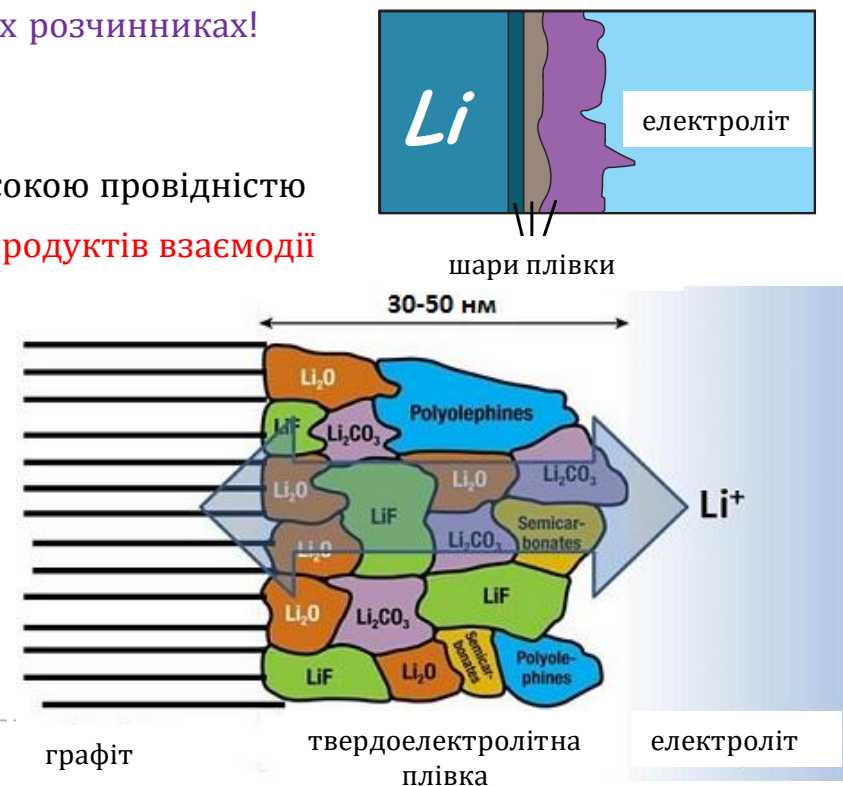
оксид літію Li_2O

карбонат літію Li_2CO_3

галогеніди літію

інші солі літію

плівка нанометрової товщини володіє значною
іонною електропровідністю

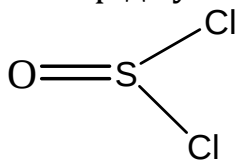


Розчинники для електролітів літєвих джерел струму

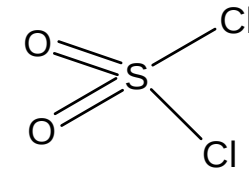
Неорганічні

1) Рідкий діоксид сірки (легко зріджується під тиском) SO_2

2) Тіонілхлорид: SOCl_2



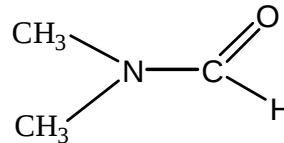
3) Сульфурілхлорид: SO_2Cl_2



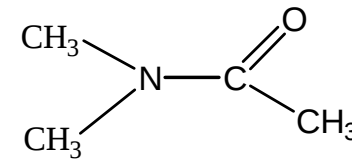
Органічні

1) Ацетонітрил (АН) $\text{CH}_3\text{-CN}$

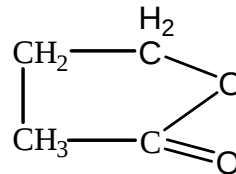
2) Диметилформамід (ДМФА)



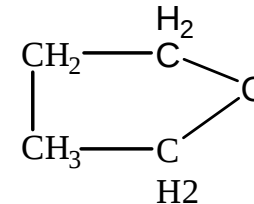
3) Диметилацетамід (ДМАА)



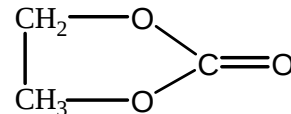
4) γ - бутиролактон (БЛ або ГБЛ)



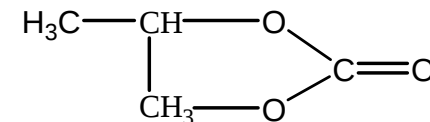
5) Тетрагідрофуран (ТГФ)



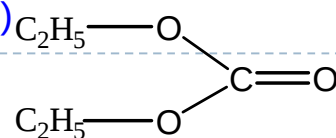
6) Етиленкарбонат (ЕК)



7) Пропіленкарбонат (ПК)



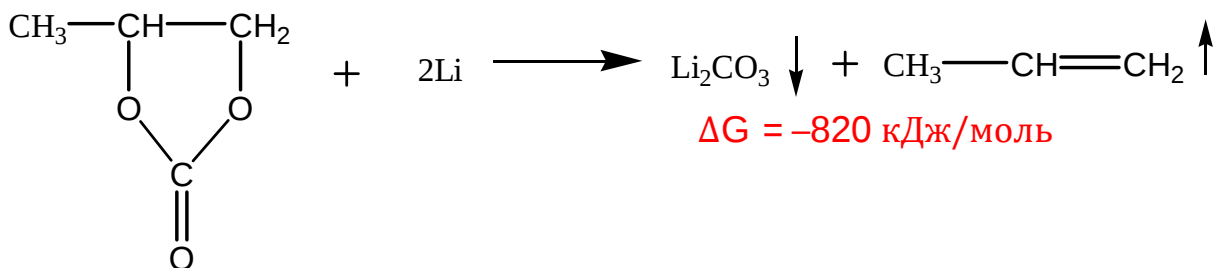
8) Диетилкарбонат (ДЕК)



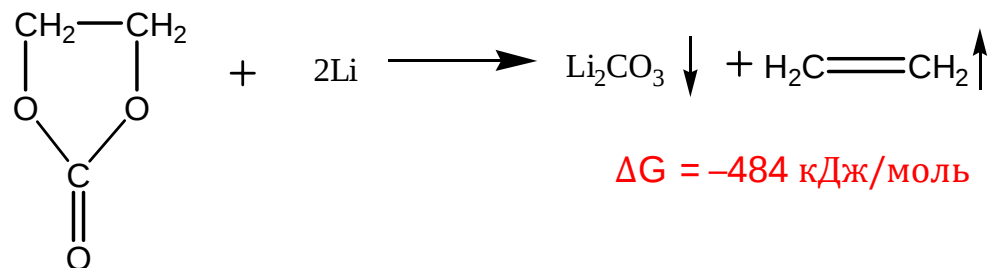
Літій в електроліті

Формування пасивуючих плівок

Пропіленкарбонат



Етиленкарбонат



Величини зміни енергії Гібса ΔG реакцій відновлення розчинників мають величезні негативні значення (як і для води)

Стійкість Li в контакті з газами і розчинниками забезпечується утворенням на поверхні металу захисної плівки з нерозчинних продуктів взаємодії.

У наведених реакціях - карбонат літію Li_2CO_3 .

У різних електролітах можуть утворюватися Li_2O , LiCl , LiF і інші солі літію.



Солі для електролітів літієвих джерел струму

Щоб сіль могла дисоціювати, потрібна висока діелектрична проникність ϵ розчинника.
Цій вимозі задовольняють ПК і ЕК.

Але такі розчинники одночасно і дуже в'язкі, тому електропровідність розчинів низька.
У розчинників з малою в'язкістю низька ϵ , так що в них солі не дисоціюють на іони.
Тому застосовують змішані розчинники (наприклад, ПК + ДМЕ).

Прості літієві солі і основи (наприклад, LiCl , LiNO_3 , LiF , LiOH) не розчиняються у органічних розчинниках, тому застосовують комплексні солі - LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClAl_4 .



Катод

Літійовані оксиди металів

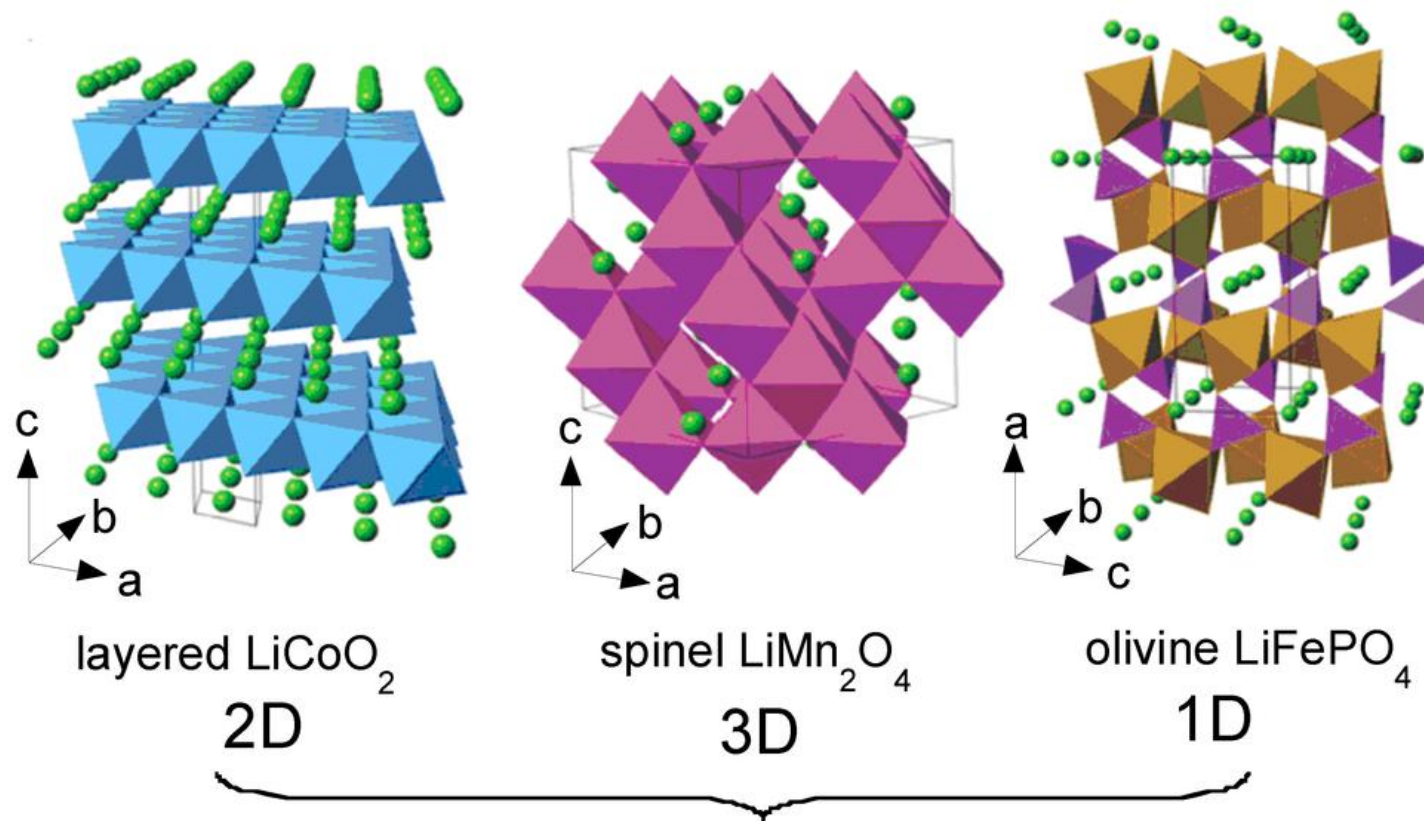
Літієві джерела струму: катод

літій-кобальт-оксид (кобальтат літію) LiCoO_2

літій-нікель-оксид (нікелат літію) LiNiO_2

літій-марганець-оксид (манганіт літію) LiMnO_2 , LiMn_2O_4

літій-фосфат заліза LiFePO_4

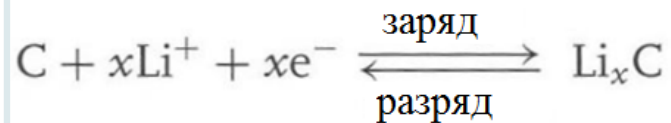


Dimensionality of the Li^+ -ions transport

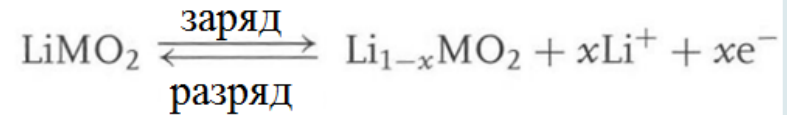
Літієві джерела струму: реальність

(-) Li_xC | неводний електроліт | $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (+)

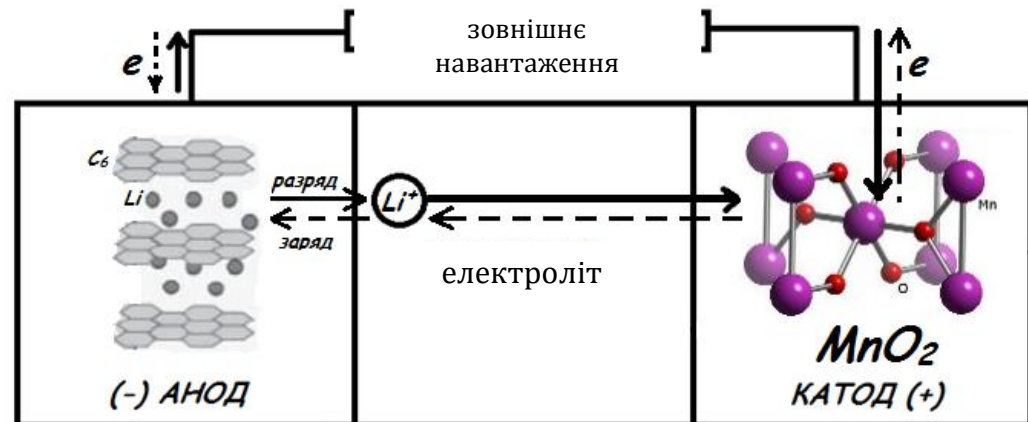
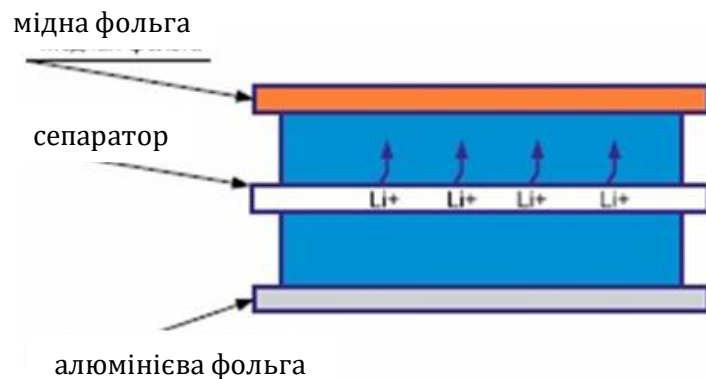
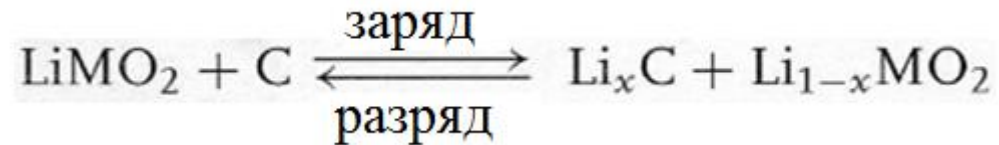
Негативний електрод:



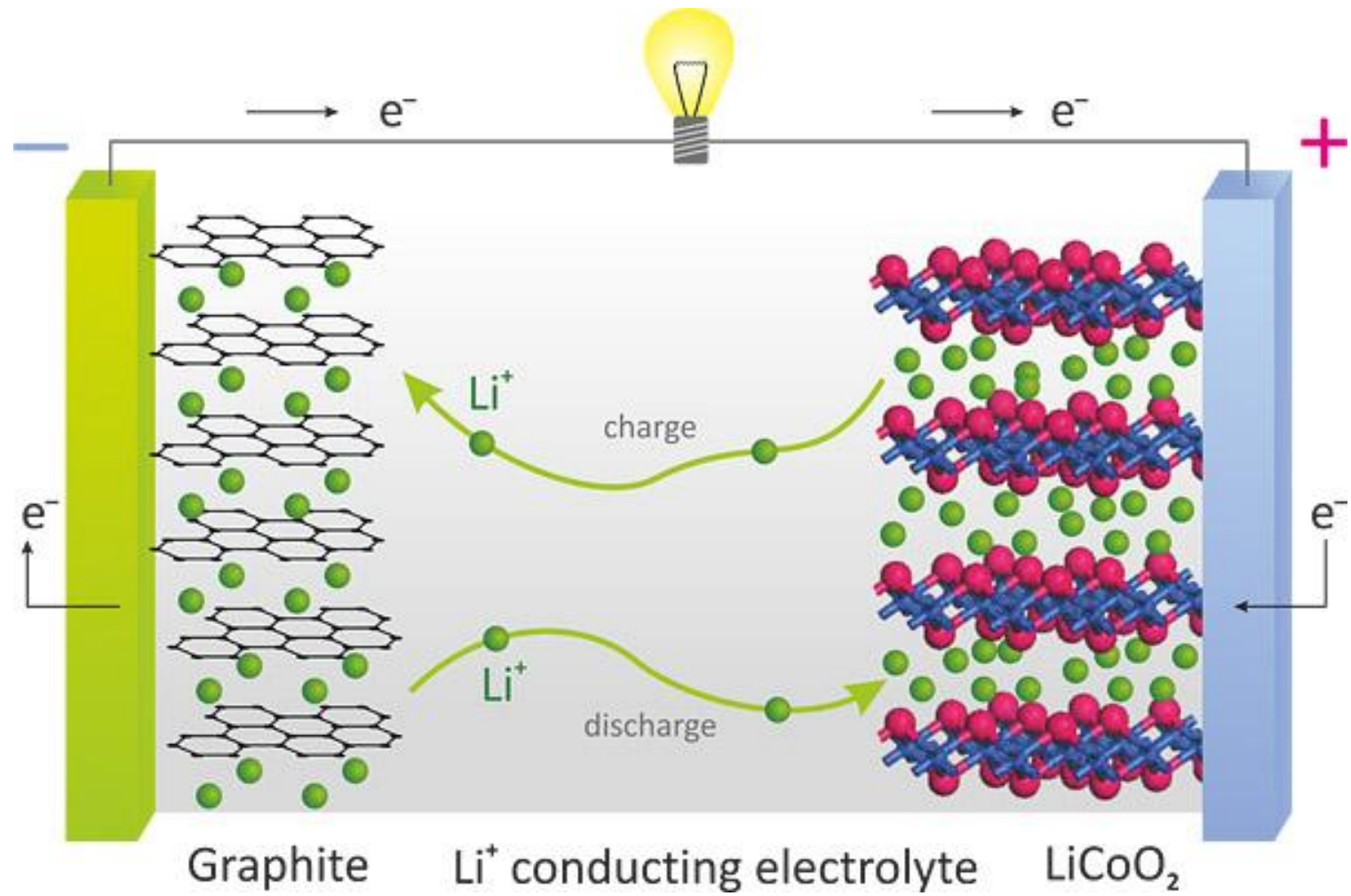
Позитивний електрод:



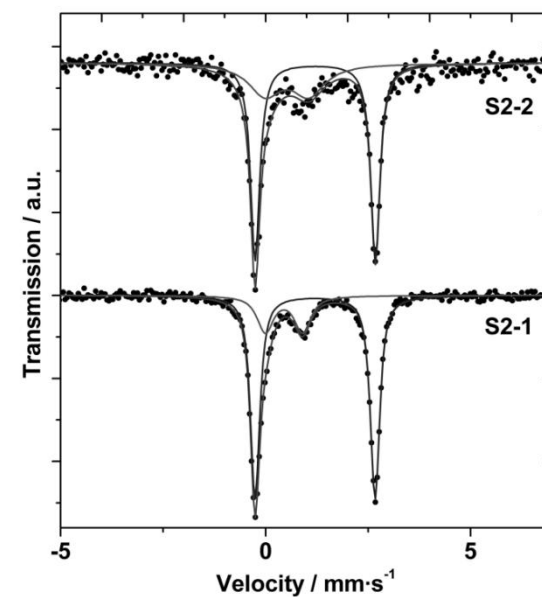
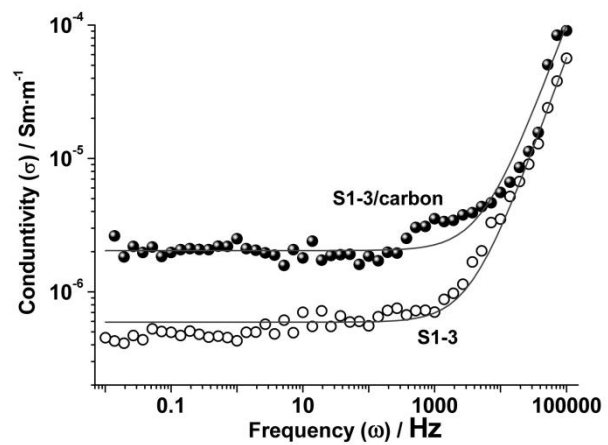
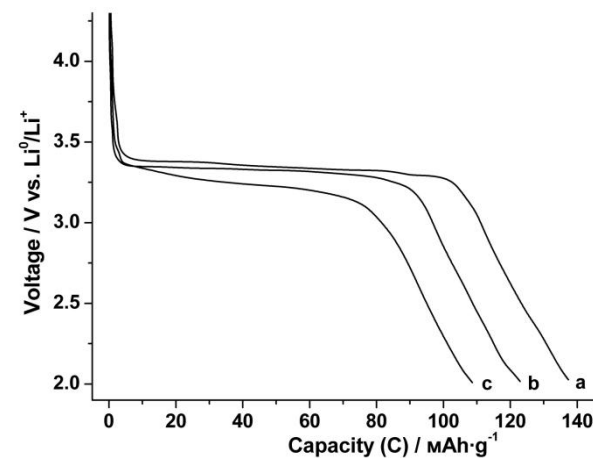
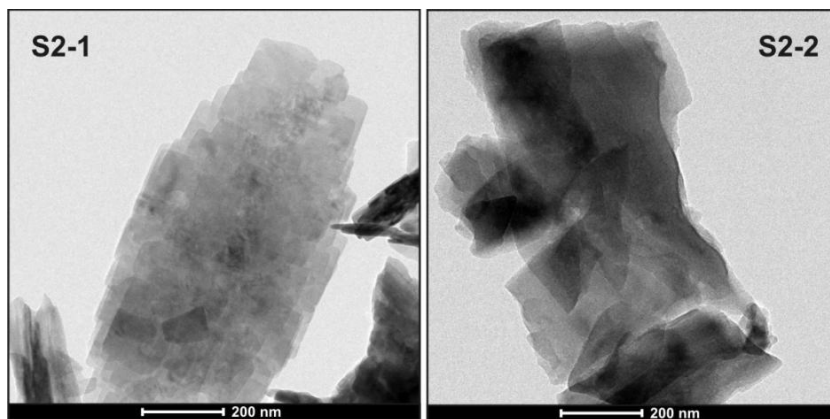
Струмотворча реакція (перекачка йонів Li^+):

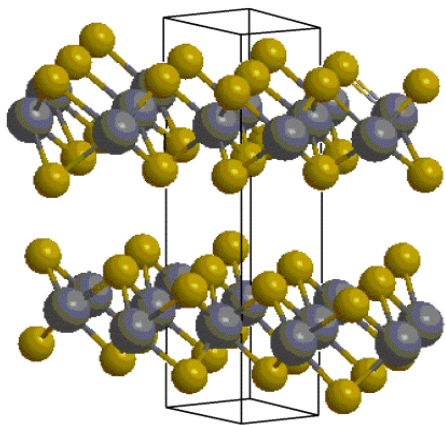


Літієві джерела струму: реальність

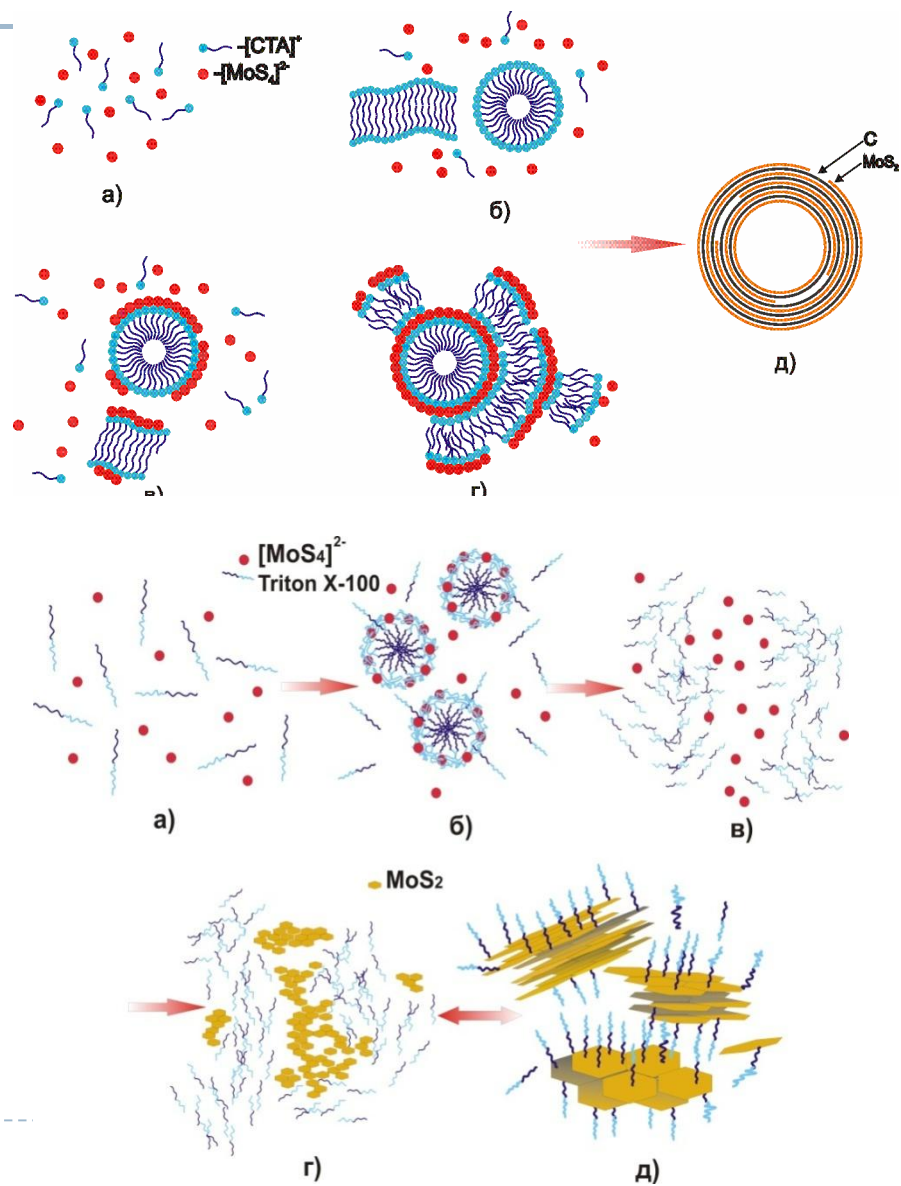
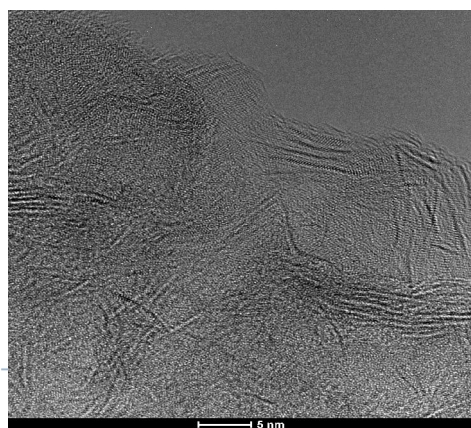
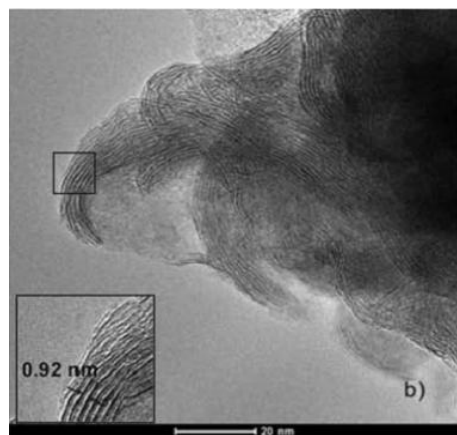
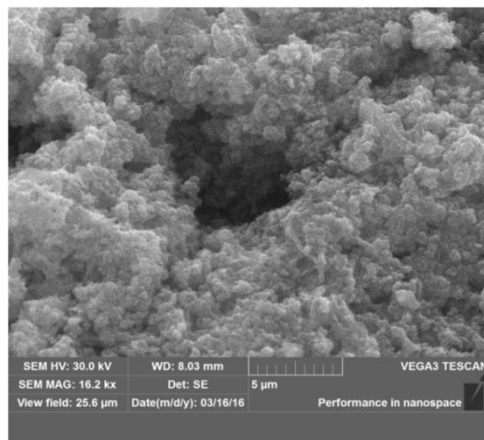
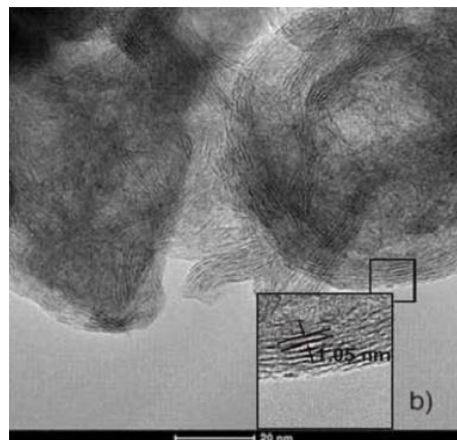


Літійований фосфат заліза





Дисульфід молібдену



Літій-полімерний акумулятор

Літій-полімерний акумулятор (Li-Pol, Li-Poly, LiPo, LIP) - один з двох основних типів літієвих електричних акумуляторів з категорії вторинних електричних батарей, відрізняється від літій - іонного акумулятора типом електроліту – застосовується полімер, насичений літієм

Переваги

- Велика густина енергії на одиницю об'єму і маси (в порівнянні з літій-іонними);
- Низький саморозряд;
- Товщина елементів від 1 мм;
- Можливість отримувати гнучкі форми;
- Відсутність ефекту пам'яті;
- Незначний перепад напруги з розрядом.

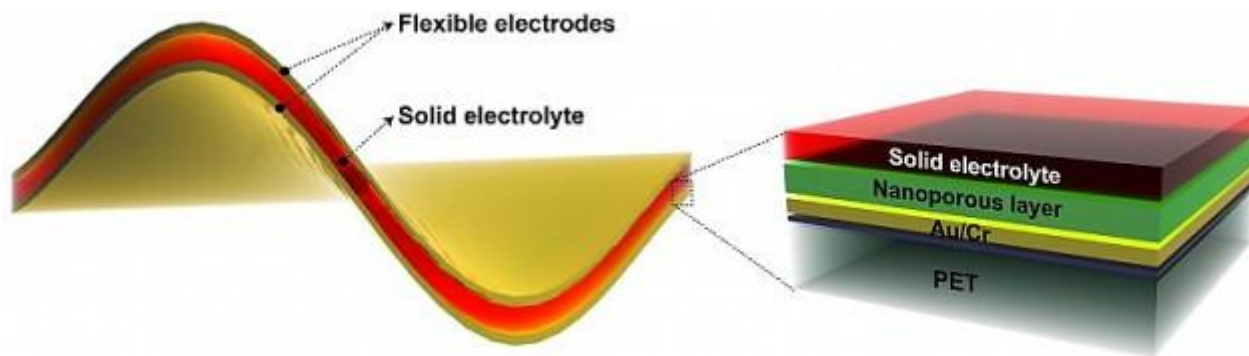
Проблема

Діапазон робочих температур літій-полімерних акумуляторів : від -20 до +40 ° С.



Тонкоплівкові літій-іонні акумулятори

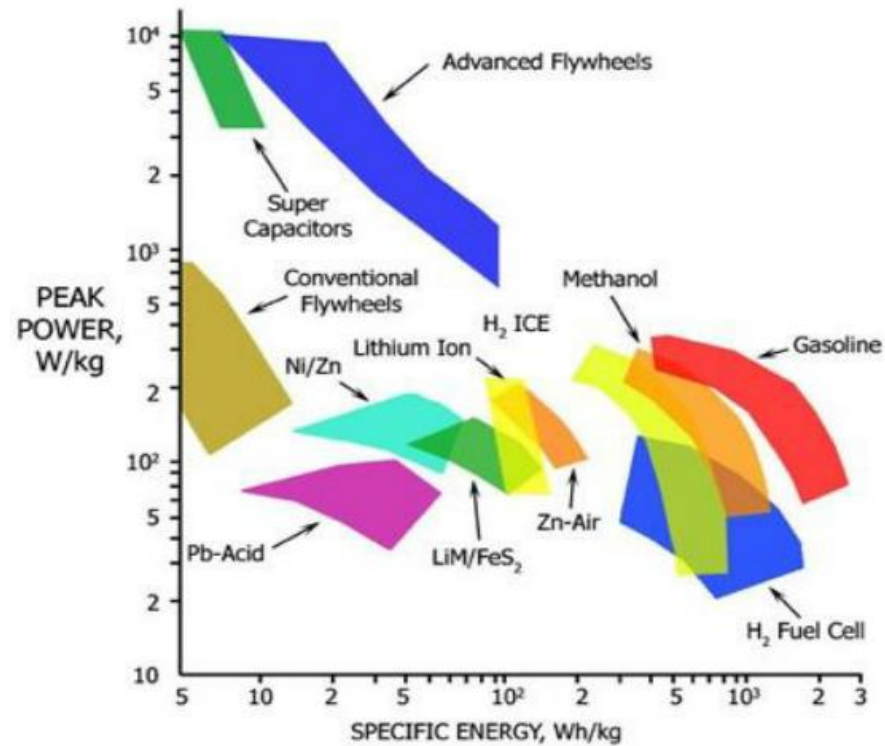
Один з концептів



900-нанометровий шар фториду никелю з рівномірно розміщеними нанометровими отворами



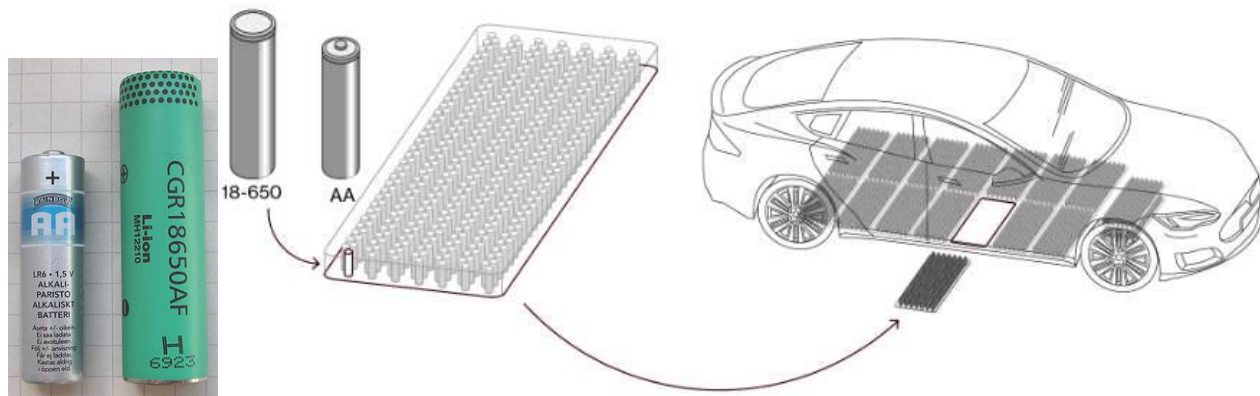
Літієві джерела струму: порівняння



Ragone plot



Nissan Leaf's lithium-ion battery pack.



► An 18-650 size lithium ion battery, with an alkaline AA for scale. 18-650 are used for example in notebooks or Tesla Model S

Personalize Edit Vehicles	2011 Nissan Leaf X  Electric Vehicle  Automatic (A1) MSRP: \$32,780	2013 Nissan Leaf X  Electric Vehicle  Automatic (A1) MSRP: \$28,800 - \$34,840	2014 Nissan Leaf X  Electric Vehicle  Automatic (A1) MSRP: \$28,980 - \$35,020	2015 Nissan Leaf X  Electric Vehicle  Automatic (A1)
	EPA Fuel Economy 1 gallon of gasoline=33.7 kWh Electricity  99 MPGe 106 92 combined city highway 34 kWh/100 mi Electricity  73 miles Total Range	Electricity Electricity  115 MPGe 129 102 combined city highway 29 kWh/100 mi Electricity  75 miles Total Range	Electricity Electricity  114 MPGe 126 101 combined city highway 30 kWh/100 mi Electricity  84 miles Total Range	Electricity Electricity  114 MPGe 126 101 combined city highway 30 kWh/100 mi Electricity  84 miles Total Range
Unofficial MPG Estimates from Vehicle Owners Learn more about "My MPG" Disclaimer	Average based on 7 vehicles 111.6 MPG 75 Lo → 142 Hi View Individual Estimates	Average based on 1 vehicle 140.0 MPG View Individual Estimates	Average based on 1 vehicle 160.0 MPG View Individual Estimates	User MPG estimates are not yet available for this vehicle
You save or spend* Note: The average 2014 vehicle gets 23 MPG	You SAVE \$9,000 in fuel costs over 5 years compared to the average new vehicle	You SAVE \$9,500 in fuel costs over 5 years compared to the average new vehicle	You SAVE \$9,250 in fuel costs over 5 years compared to the average new vehicle	You SAVE \$9,250 in fuel costs over 5 years compared to the average new vehicle
Annual Fuel Cost*	\$600	\$500	\$550	\$550
Cost to Drive 25 Miles	\$1.02	\$0.87	\$0.90	\$0.90
Cost to Fill the Tank				
Tank Size				

*Based on 45% highway, 55% city driving, 15,000 annual miles and current fuel prices. [Personalize](#).

MSRP and tank size data provided by Edmunds.com, Inc.

Range on a tank and refueling costs assume 100% of fuel in tank will be used before refueling.

Tesla Model S Long Range



196" L x 77" W x 57" H

Tesla Model 3 Long Range



185" L x 73" W x 57" H

Tesla Model X Long Range



198" L x 79" W x 66" H

Tesla Model Y Long Range



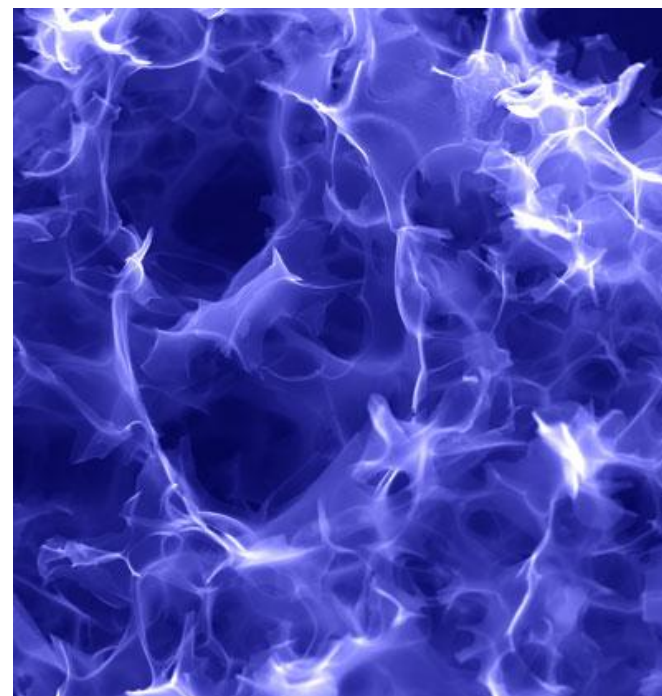
187" L x 76" W x 64" H

3.7 s	4.4 s	 0-60 MPH	4.4 s	4.8 s
155 mph	145 mph	 Top Speed	155 mph	135 mph
391 mi	322 mi	 Range	351 mi	316 mi
100 kWh	74 kWh	 Battery	100 kWh	74 kWh
517 hp	346 hp	 Power	417 hp	346 hp
60 cu ft	44 cu ft	 Cargo Space	88 cu ft	68 cu ft
5	5	 Seats	5 7 seat option available	5 7 seat option available (2021)
200 kW max	250 kW max	 Charging	200 kW max	250 kW max
\$79,990	\$48,990	 MSRP	\$84,990	\$52,990
- Free Supercharging included - Panoramic roof 17" vertical display + driver display	- Split panoramic roof 15" horizontal display	 Notes	- Free Supercharging included - Falcon Wing doors - Panoramic windshield 17" vertical display + driver display	- Panoramic Roof 15" horizontal display

Лекція 6

Вуглецеві наноматеріали: отримання, властивості, застосування в пристроях накопичення енергії

1. Гібридизація орбіталей
2. Електронна структура вуглецю
3. Алмаз. Властивості
4. Графіт. Властивості
5. Терморозширений графіт
6. Графен. Отримання. Кристалічна структура
7. Графен. Зонна структура. Закон дисперсії. Провідність
8. Фулерени
9. Вуглецеві нанотрубки. Хіральність. Властивості
10. Вуглецеві нанотрубки. Синтез
11. Теорії подвійного електричного шару
12. ПЕШ на вуглецевих наноструктурах
13. Конденсатор на основі вуглецевих наноструктур з ПЕШ
14. Максимальна теоретична ємність ПЕШ -конденсатора
15. Питома потужність ПЕШ -конденсатора
16. Шляхи підвищення ємності та потужності
17. Нановуглецеві матеріали суперконденсаторів
18. Конструкція суперконденсаторів
19. Застосування суперконденсаторів



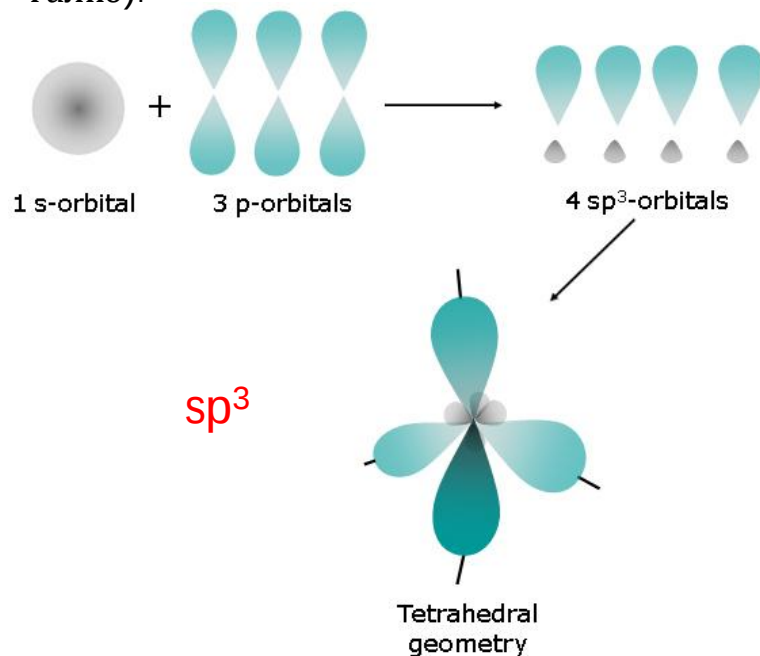
Електронно-мікроскопічне зображення матеріалу органічного походження, що складається зі з'єднаних вуглецевих листків - 2013 -2014 рік, Канада



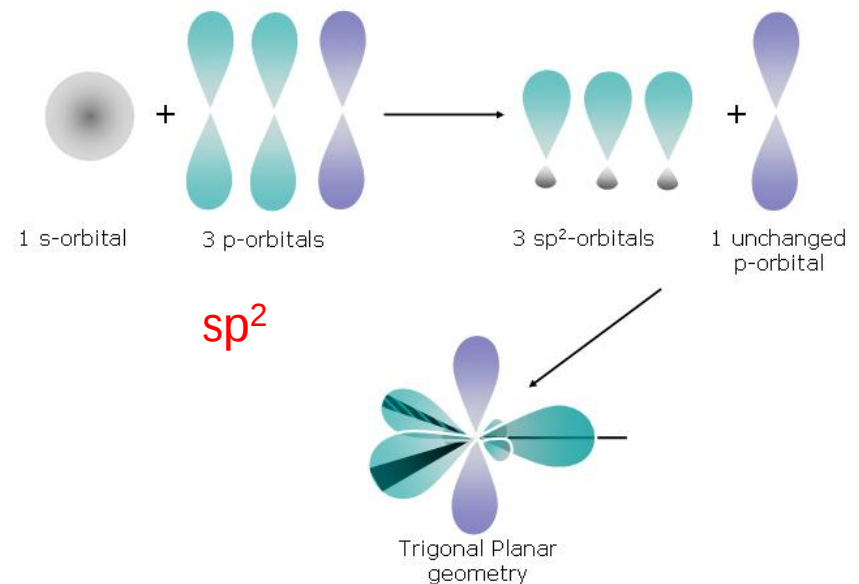
Гібридизація орбіталей

Гібридизація орбіталей – суперпозиція близьких за енергією орбіталей атома з виникненням гібридних орбіталей схожої форми та певної просторової організації.

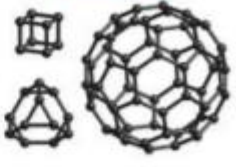
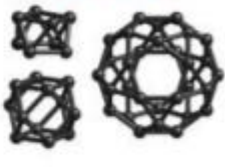
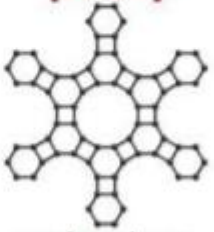
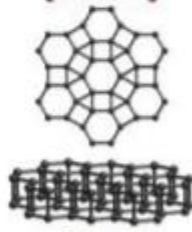
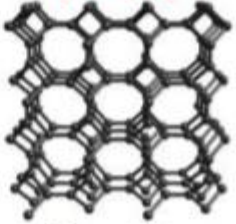
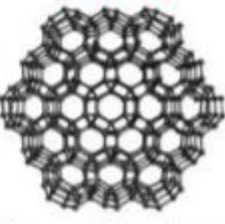
sp^3 -гібридизація – відбувається при змішуванні однієї s- і трьох p- орбіталей, при цьому формується 4 однакові орбіталі, які утворюють тетраедр, кут між орбіталями $109^{\circ}28'$ (алмаз, кремній, германій, арсенід галію).



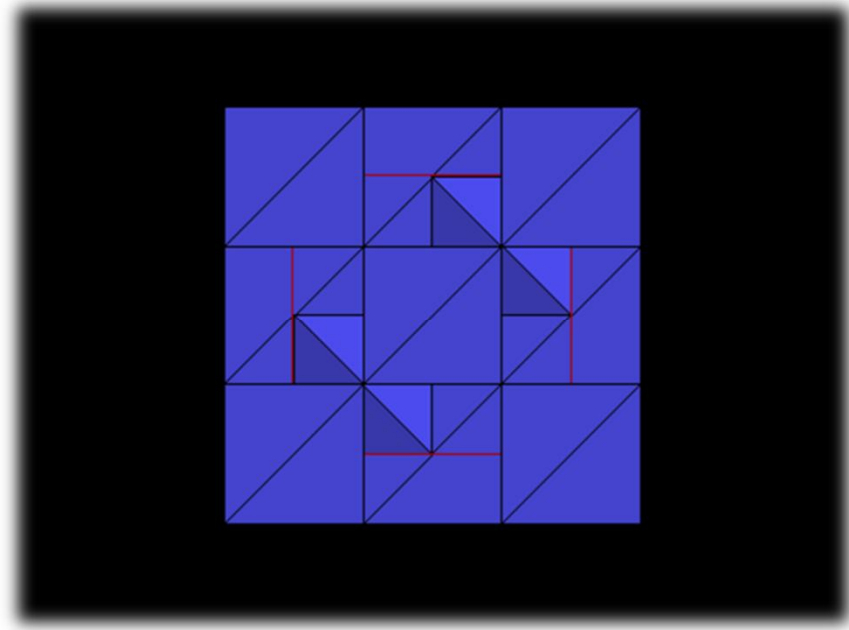
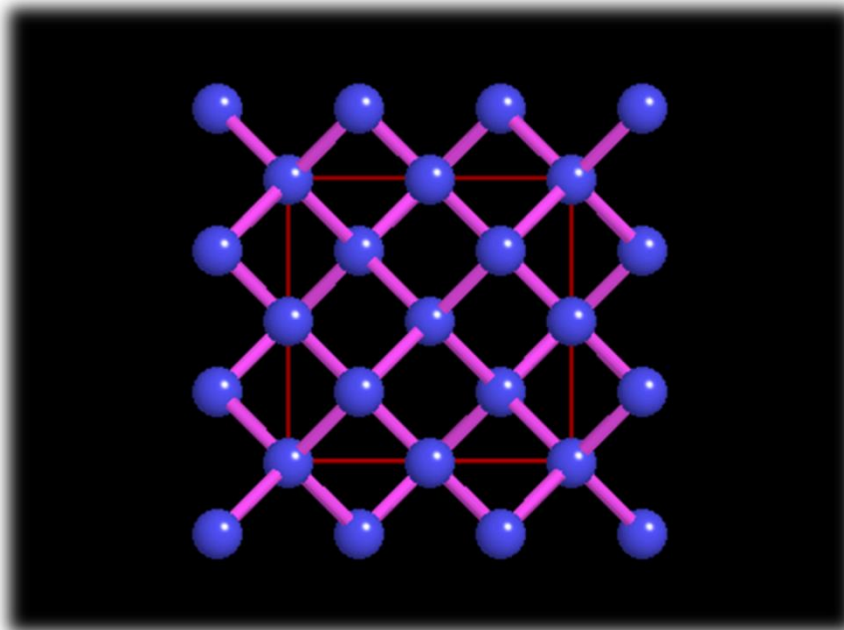
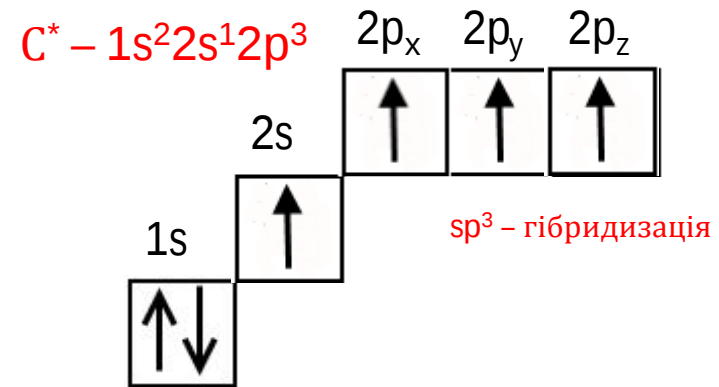
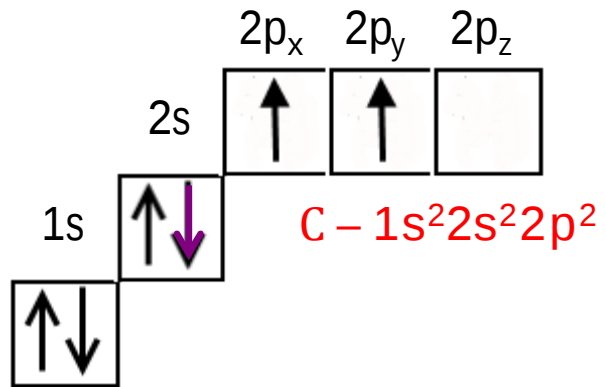
sp^2 -гібридизація - відбувається при змішуванні однієї s- і двох p-орбіталей; утворюються три гібридні орбіталі з осями, розташованими в одній площині і направленими до вершин правильного трикутника під кутом 120° ; негібридна p-орбіталь перпендикулярна до площини і бере участь в утворенні π -зв'язків (бензол, полімери, графіт).



Вуглецеві матеріали

nD_c	N_a				
	0	1	2	3	4
$0D_c$	$[0D_c, 0]$ single atom	$[0D_c, 1]$  atomic pair	$[0D_c, 2]$  nanorings	$[0D_c, 3]$  fullerene-like clusters	$[0D_c, 4]$  frame clusters
$1D_c$			$[1D_c, 2]$  chains, spirals	$[1D_c, 3]$  nanotubes, ribbons	$[1D_c, 4]$  nanotubes, ribbons
$2D_c$					
$3D_c$					
				$[2D_c, 3]$  graphene layers	$[2D_c, 4]$  layers
				$[3D_c, 3]$  3D-graphites	$[3D_c, 4]$  diamond-like phases

Електронна структура вуглецю. Алмаз



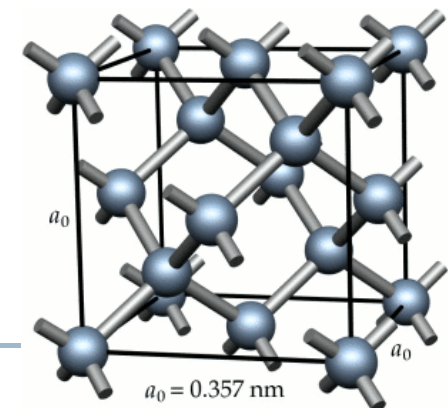
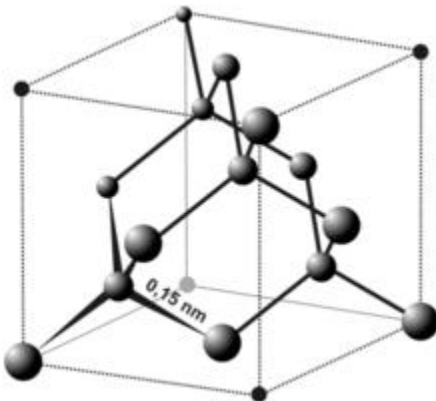
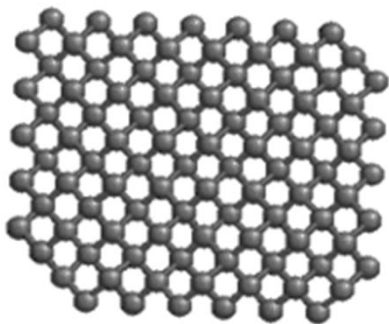


Алмаз. Властивості

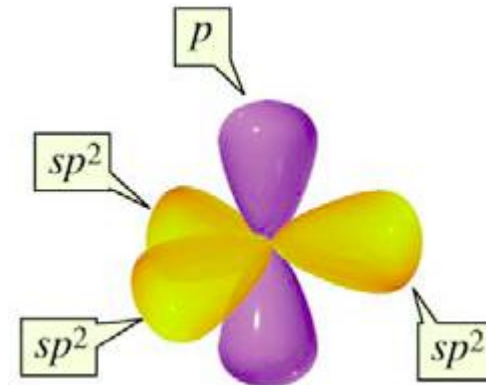
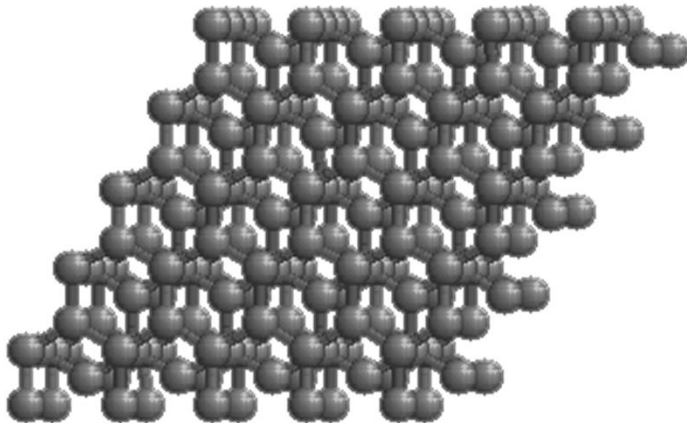
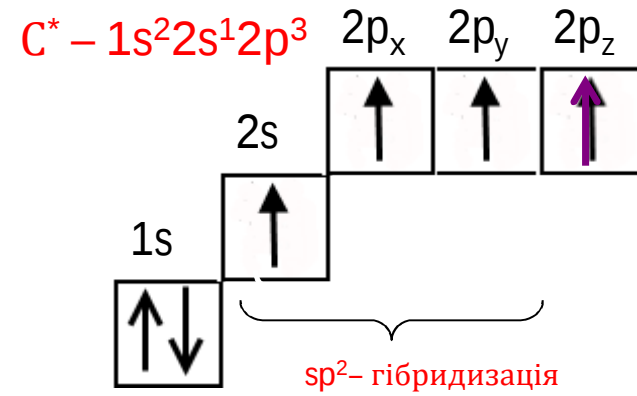
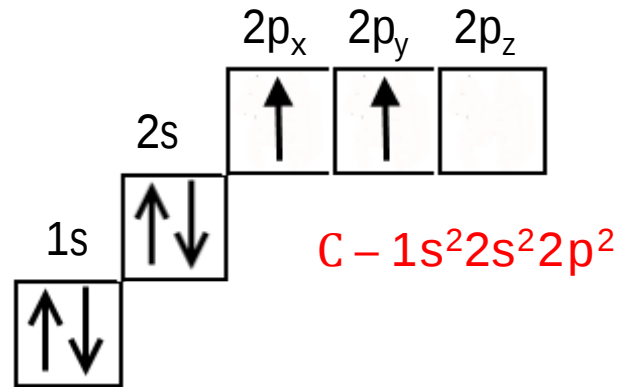
Сингонія кубічна, кристалічна решітка - кубічна гранецентрована, $a = 0,357$ нм
Кожен атом вуглецю в структурі алмазу розташований в центрі тетраедра, вершинами якого служать чотири найближчих атома.

Міцний зв'язок між атомами вуглецю пояснює високу твердість алмазу

- Найвища серед мінералів твердість
- Найбільша теплопровідність серед всіх твердих тіл 900-2300 Вт / (м·К)
- Великий показник заломлення і дисперсія
- Діелектрик
- Дуже низький коефіцієнт тертя по металу на повітрі на поверхні алмазу наявні тонкі плівки адсорбованого газу
- Найвищий модуль пружності і найнижчий коефіцієнт стиснення
- Температура плавлення становить 3700-4000 ° С
- На повітрі згорає при 850-1000 ° С
- При нагріванні до 2000°С без доступу повітря за 15-30 хвилин переходить в графіт



Електронна структура вуглецю. Графіт



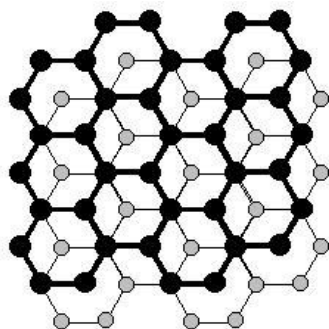
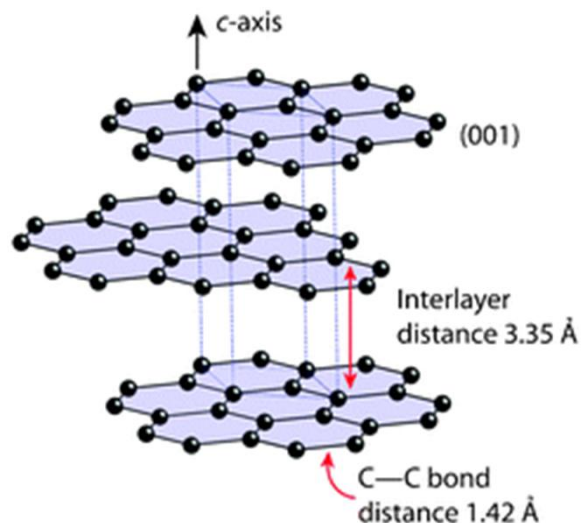


Графіт. Властивості

Кожен атом вуглецю ковалентно зв'язаний з трьома атомами вуглецю.

Дві модифікації графіту:

α-графіт (гексагональний $R\bar{6}3/mmc$) і **β-графіт** (ромбодричний $R-3m$).
(відрізняються упаковкою шарів - у α-графіту половина атомів кожного шару розташовується над і під центрами шестикутника, у β-графіту кожен четвертий шар повторює перший).



Низька твердість, м'який. Після впливу високої температури стає крихким. Неплавкий, стійкий при нагріванні при відсутності повітря. У кислотах розчиняється.

Теплопровідність (278 -2435 Вт/(мК), залежить від напрямку і температури. Електропровідність анізотропна: у напрямку, паралельному базисній площині близька до металевої, в перпендикулярному - в сотні разів менша.

Коефіцієнт теплового розширення графіту до 700K від'ємний у напрямку базисних площин (графіт стискається при нагріванні), з підвищенням температури зменшується. Для $T > 700$ K коефіцієнт теплового розширення стає позитивним.

Діамагнетик, магнітна сприйнятливість незначна в базисній площині і велика в ортогональних базисних площинах.

Терморозширений графіт

Переробка графіту в терморозширений графіт

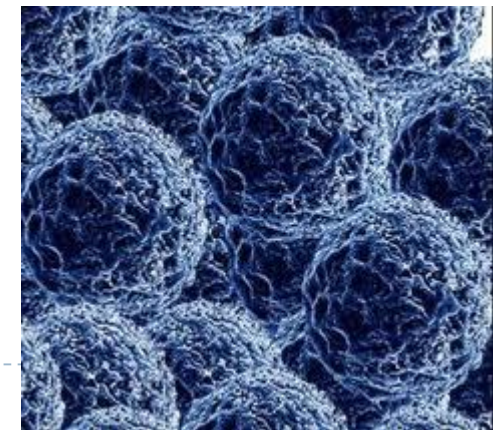
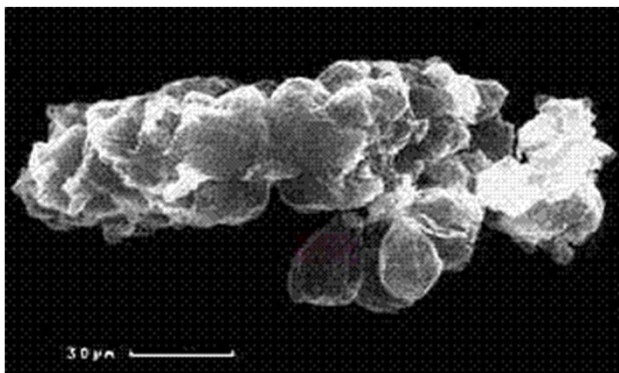
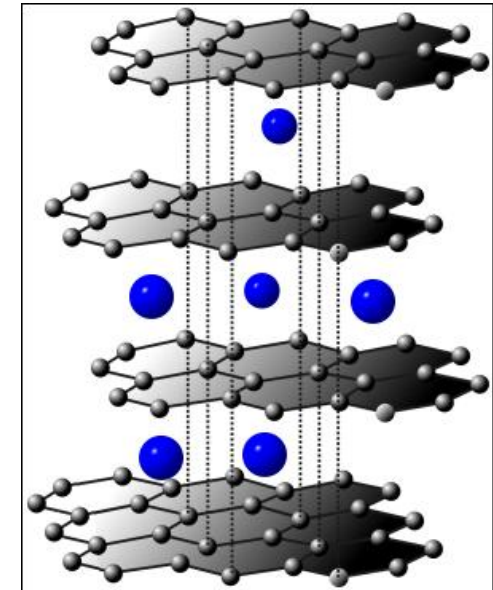
На першому етапі вихідний кристалічний графіт окислюють.

Окислення полягає у впровадженні молекул сірчаної або азотної кислоти у присутності окислювача (перекис водню, перманганат калію та ін) між шари кристалічної ґратки графіту.

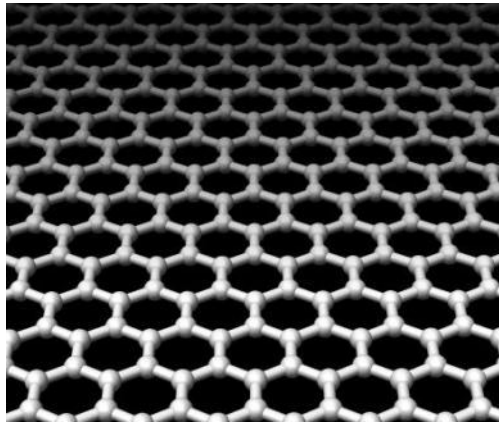
Окислений графіт відмивають і сушать, потім піддають термообробці при температурах до 1000°C з швидкістю $400\text{--}600^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Завдяки високій швидкості нагріву відбувається швидке виділення газоподібних продуктів розкладання впровадженої кислоти з ґратки графіту.

Результат - міжшарова відстань збільшується приблизно в 300 разів, число частинок графіту і об'єм збільшується в 60-400 разів.



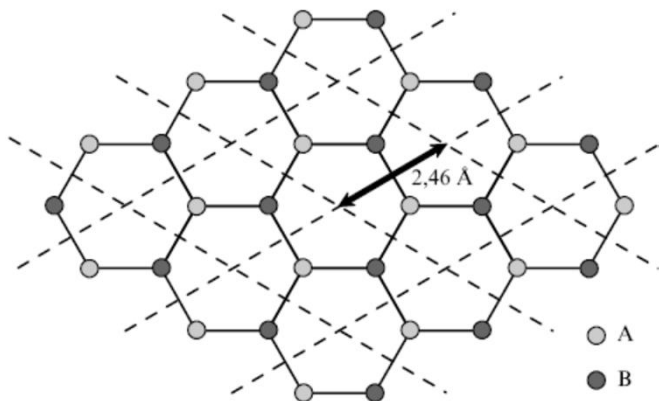
Графен



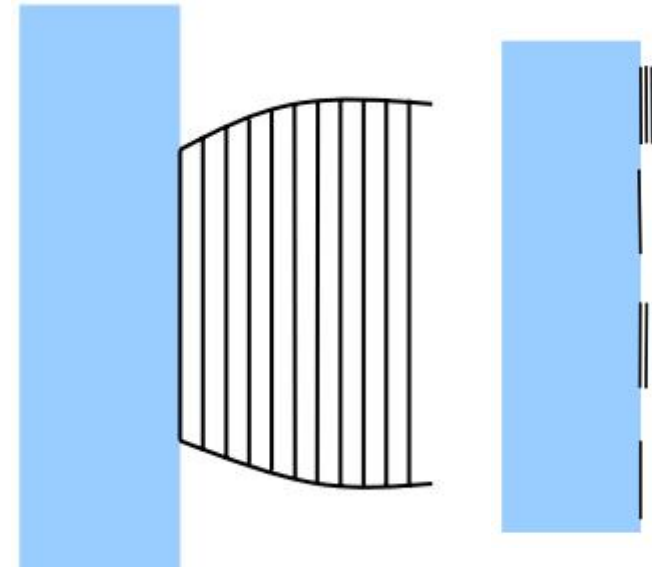
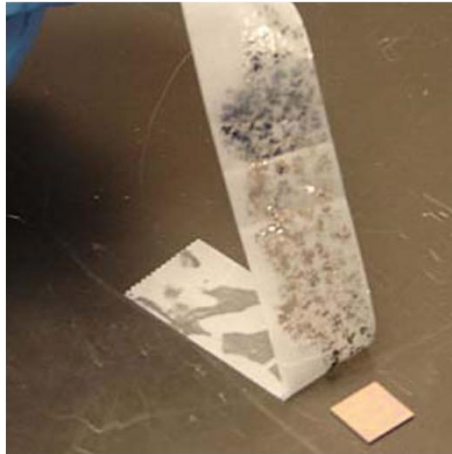
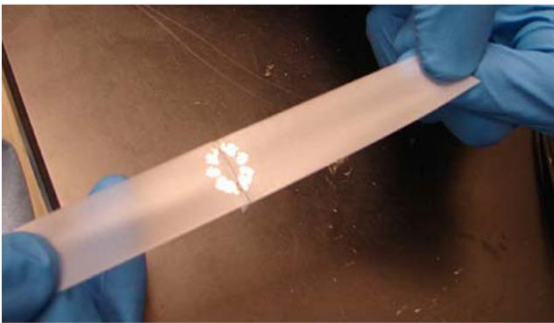
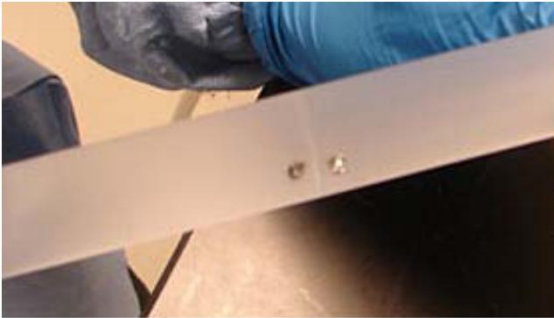
Графен — одна з алотропних форм вуглецю, моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною структурою.

Відкритий в 2004 Андрієм Геймом та Костянтином Новоселовим із Манчестерського університету ([Нобелівська премія 2010 року](#)).

Під час кристалізації зародки графена нестійкі через велике відношення периметру до площі поверхні - відбувається перехід до графіту, алмазу, фулерену, нанотрубки.

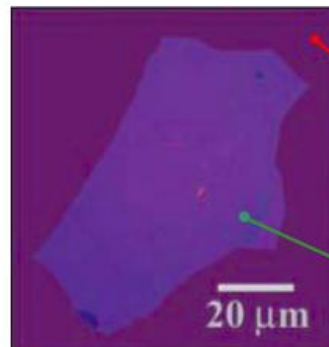


Графен. Отримання

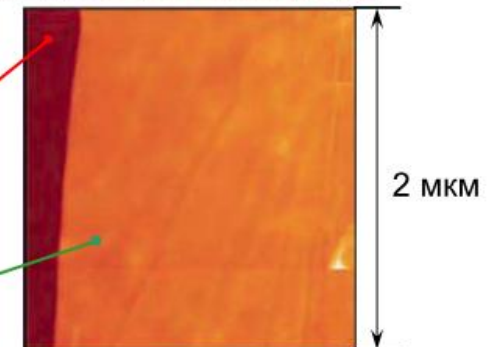


Поверхня графіту притирається до поверхні іншої речовини, залишаючи лусочки різної товщини. За допомогою оптичного і атомного силового мікроскопів шукають лусочки, які мають одноатомну товщину.

оптичний мікроскоп



атомний силовий мікроскоп

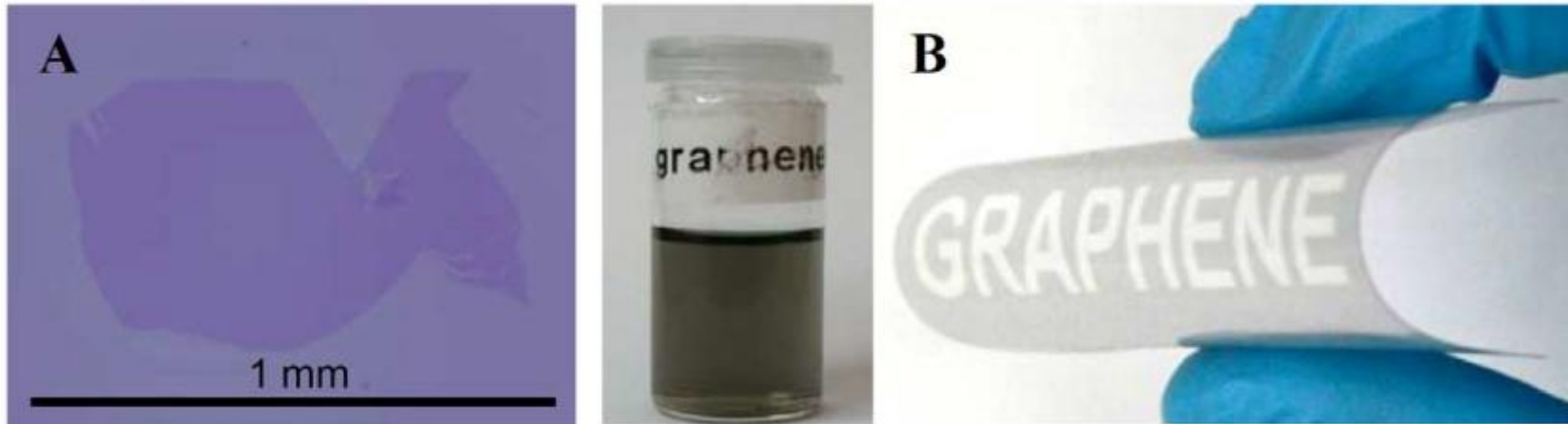


підкладка (SiO_2)

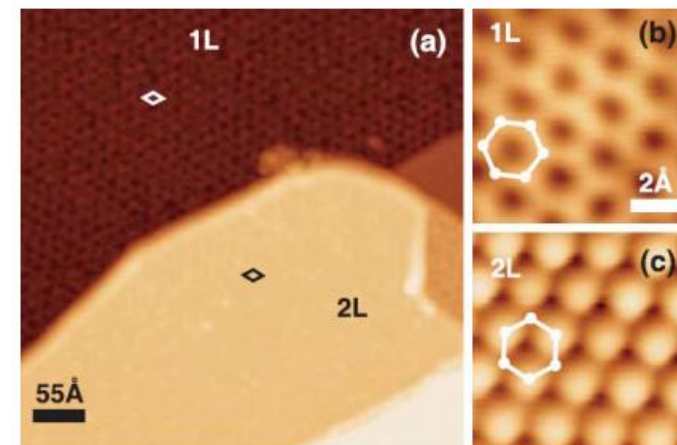
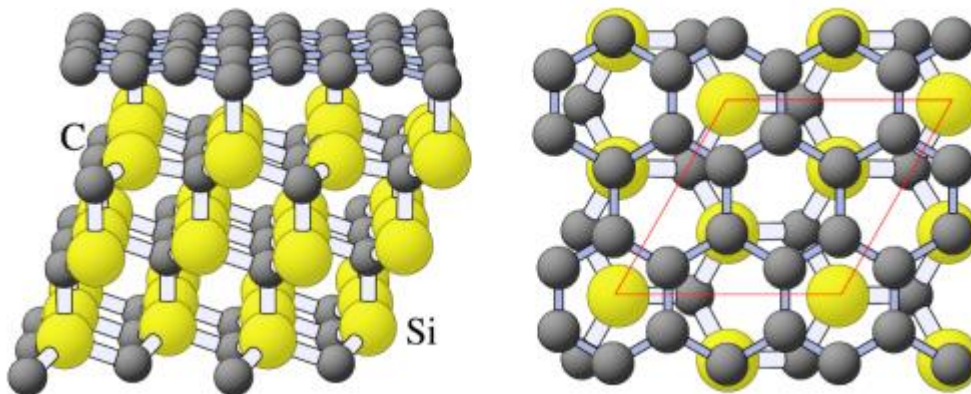
висота 3 нм над підкладкою

Графен. Отримання

Розщеплення графіту ультразвуком



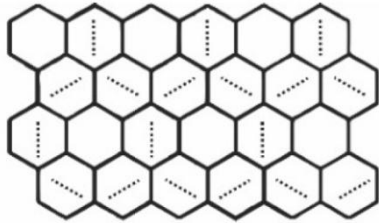
Епітаксійний графен



При нагріванні SiC до 1300°C в надвисокому вакуумі відбувається сублімація кремнію, в результаті чого на поверхні кристала утворюються шари графену

Графен

Графіт



Метод Хамерса

Метод Маркано-Тоура

Графіт + NaNO_3

Графіт

+ H_2SO_4 ↓ 4 год при 0°C

+ H_2SO_4 + H_3PO_4

+ KMnO_4 x2

Перемішування при $5-10^\circ\text{C}$ впродовж 30 хв

+ NaOH

Перемішування при 30°C впродовж 3 годин

+ H_2O

Перемішування при 95°C впродовж 2 годин

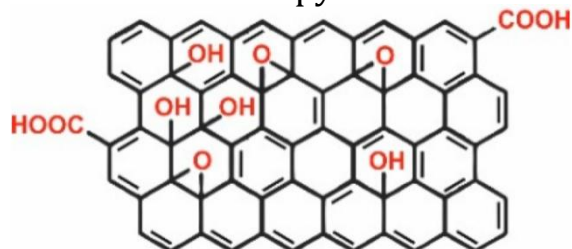
+ H_2O_2

Перемішування при 95°C впродовж 4 годин

Обробка ультразвуком

Центрифугування

Фільтрування



Колоїдний розчин оксиду графену

Колоїдний розчин оксиду графену

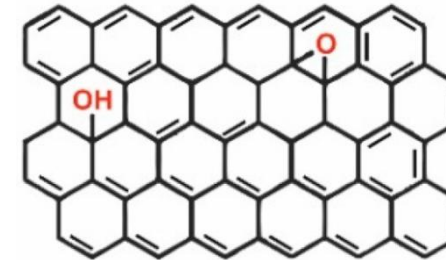
Гідротермальна

обробка

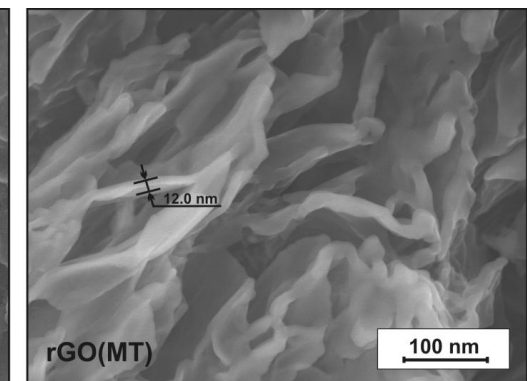
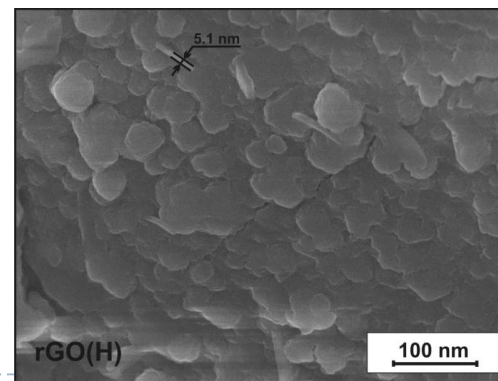
Хімічний
+ $\text{N}_2\text{H}_4\text{H}_2\text{O}$
 80°C

Термічний
 $160-180^\circ\text{C}$

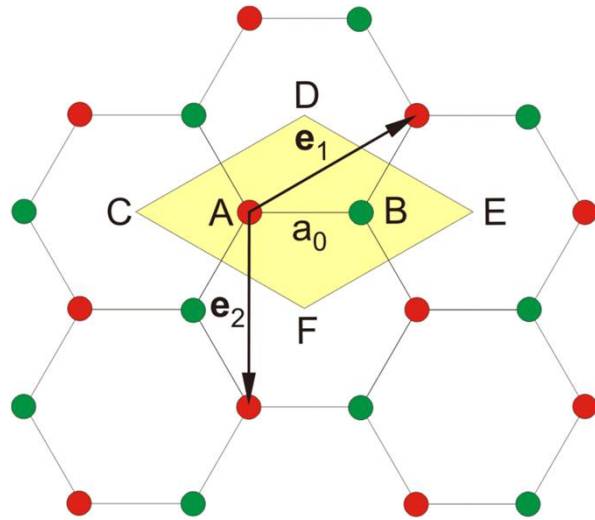
Відновлений оксид графену



Схеми отримання колоїдного розчину оксиду графену та відновленого оксиду графену



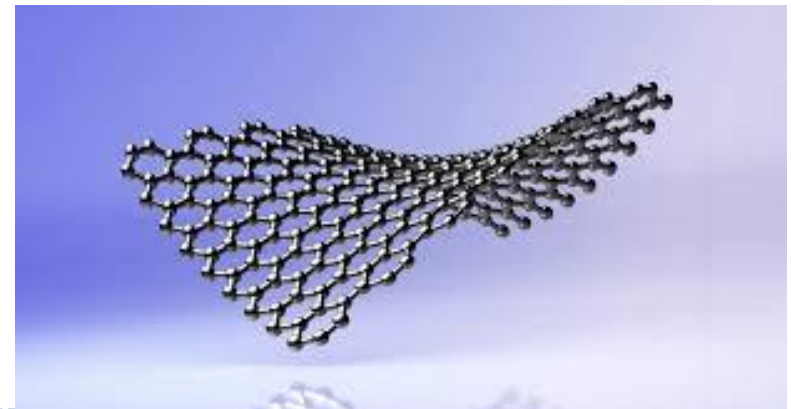
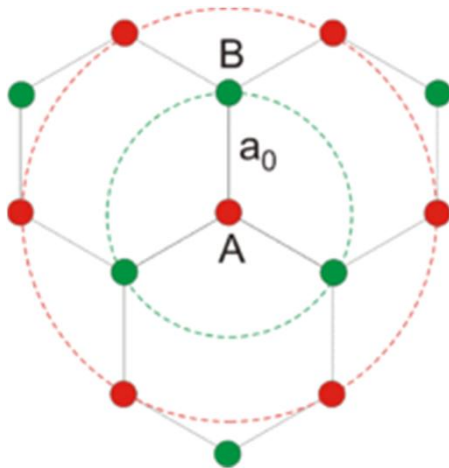
Графен. Кристалічна структура



Кристалічна ґратка графену - двовимірний гексагональний.

В елементарній комірці знаходяться два атоми, позначені А і В. Кожен з цих атомів при зсуві на вектор трансляції утворює підґратку з еквівалентних йому атомів.

Відстань між атомами вуглецю становить 0,142 нм.



Графен. Зонна структура

Від порядку розміщення атомів в кристалічній ґратці, залежить зонна структура кристала.

Зонна структура графену в наближенні сильно зв'язаних електронів.

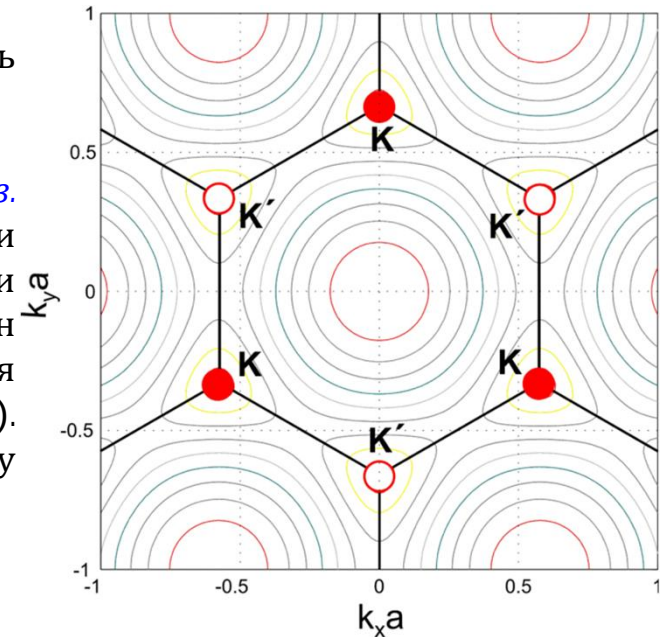
На зовнішній оболонці атома вуглецю знаходяться 4 електрони, три з яких утворюють зв'язки з сусідніми атомами у ґратці при перекриванні sp^2 -гібридизованих орбіталей, а останній електрон знаходиться в $2p_z$ -стані (стан відповідає в графіті за формування міжплощинних зв'язків, в графені - за утворення енергетичних зон). Повна хвильова функція всіх електронів кристала записується у вигляді суми хвильових функцій електронів з підґраток А та В :

$$\psi = \phi_1 + \lambda \phi_2,$$

$$\phi_1 = \sum e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A} X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A), \quad \phi_2 = \sum e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_B} X(\mathbf{r} - \mathbf{r}_B).$$

коефіцієнт λ - варіаційний параметр, визначається за принципом мінімізації енергії ґратки.

Хвильові функції 1 та 2 записуються у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів у різних підґратках кристала



$\mathbf{r}_A$ і $\mathbf{r}_B$ - радіус-вектори, спрямовані на вузли кристалічної ґратки,
 $X(\mathbf{r}-\mathbf{r}_A)$ та $X(\mathbf{r}-\mathbf{r}_B)$ - хвильові функції електронів, локалізованих поблизу цих вузлів.

Енергетичний спектр електронів в графені має вигляд

$$E = \pm \sqrt{\gamma_0^2 (1 + 4 \cos^2 \pi k_y a + 4 \cos \pi k_y a \cos \pi k_x \sqrt{3} a)},$$



Графен. Закон дисперсії

Поблизу точок дотику валентної зони і зони провідності (K і K') закон дисперсії для носіїв (електронів) в графені представляється у вигляді:

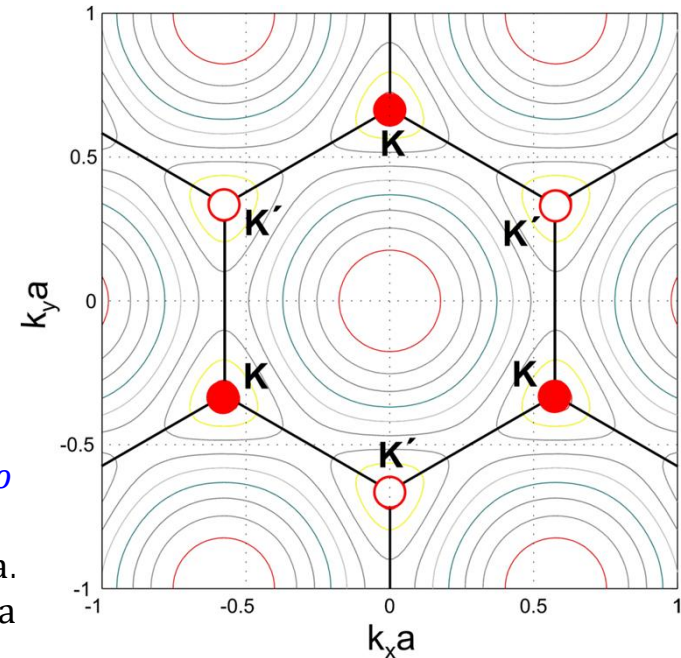
$$E = \hbar v_F k,$$

де V_F - швидкість Фермі, близько 10^6 м/с), k - модуль хвильового вектора в двовимірному просторі з компонентами (k_x , k_y), який відраховується від точок K або K' (точок Дірака)

Спектром такого типу володіє фотон.

В графені електрони і дірки володіють нульовою ефективною масою.

Швидкість Фермі має зміст «ефективної» швидкості світла. Графен - дводолинний напівпровідник - рівняння Дірака описує електрони і дірки з різних долин (K, K').



За електронними властивостями *графен* можна охарактеризувати як *напівпровідник з нульовою шириною забороненої зони.*

Зона провідності та валентна зона графену змикаються, але не в центрі зони Брілюєна, а в особливих точках на її краях. Цих точок шість, вони попарно еквівалентні, їх називають *точками Дірака.*

Як наслідок, зони непараболічні, ефективна маса носіїв заряду дорівнює нулю.

Графен. Провідність

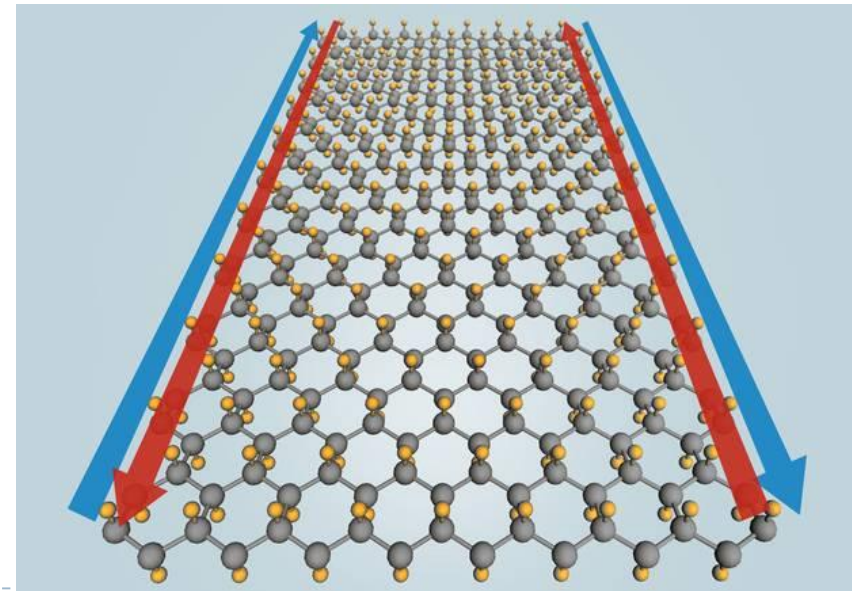
Висока рухливість носіїв заряду графену (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів) робить його перспективним матеріалом для наноелектроніки і можливу заміну кремнію в інтегральних мікросхемах. На сьогодні максимально досягнута рухливість становить $20 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

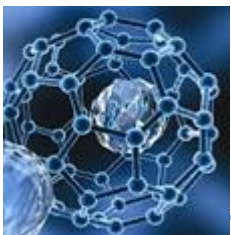
Обмеження на рухливість електронів і дірок в графені (на Si підкладці) виникає через наявність заряджених домішок у діелектрику (SiO_2)

Очікується досягнення рухливості $200 \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Здатність **графену** поглинати світло в оптичному діапазоні не залежить від довжини хвилі

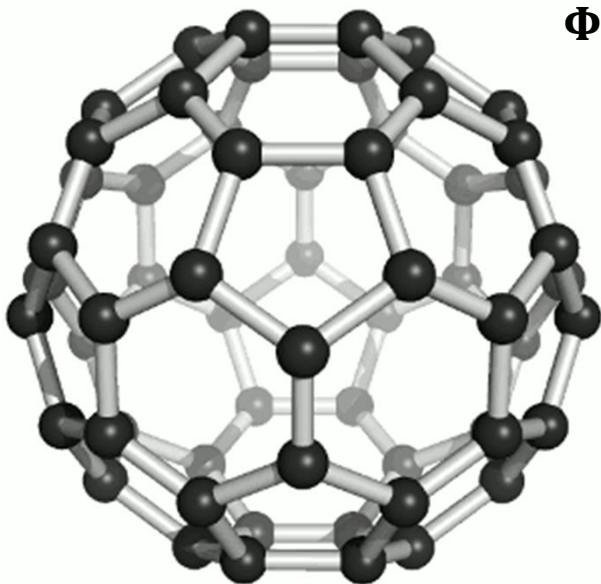
Напівпровідники	Рухливість електронів, $\text{м}^2/(\text{Вс})$	Рухливість дірок, $\text{м}^2/(\text{Вс})$
Ge	0.380	0.180
Si	0.135	0.050
GaAs	0.820	0.040
InAs	3.000	0.020
InSb	7.000	0.400





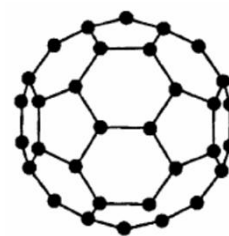
Фулерени

Фулерени

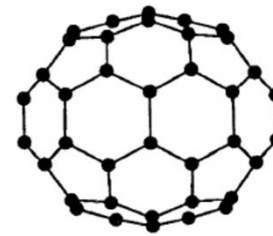


Молекула має внутрішню порожнину діаметром приблизно 0,5 нм.
Зовнішній діаметр молекули 0,71 нм.

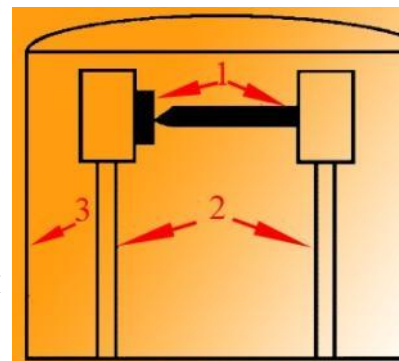
Найбільш ефективний спосіб
отримання фулеренів заснований на термічному
розкладі графіту
при нагріві графітового електрода



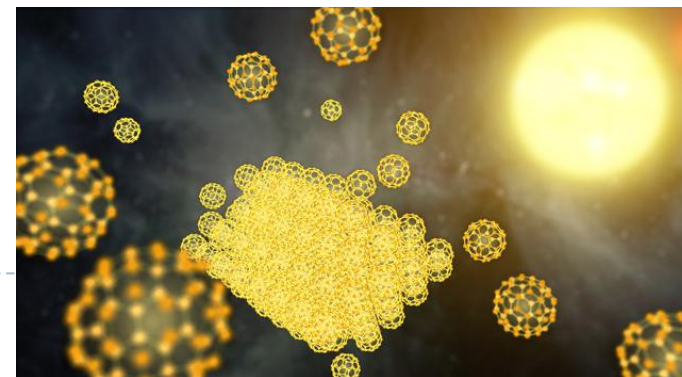
C_{60}



C_{70}



Отримання фулеренів:
1- Графітові електроди;
2-Охолоджувана
мідна шина;
3- Мідний кожух;

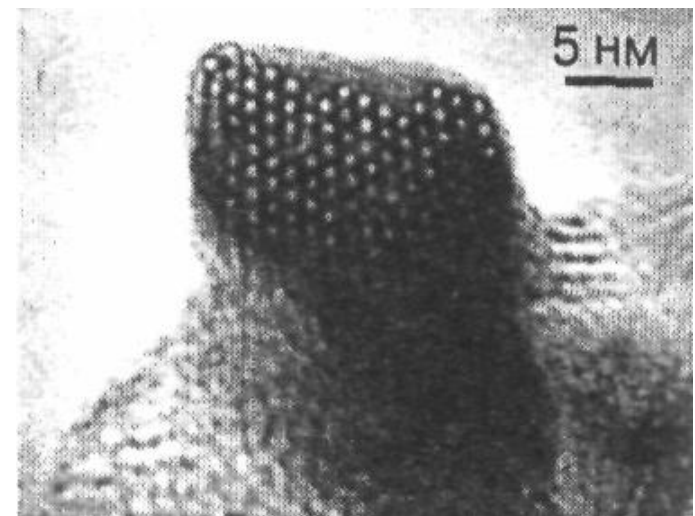
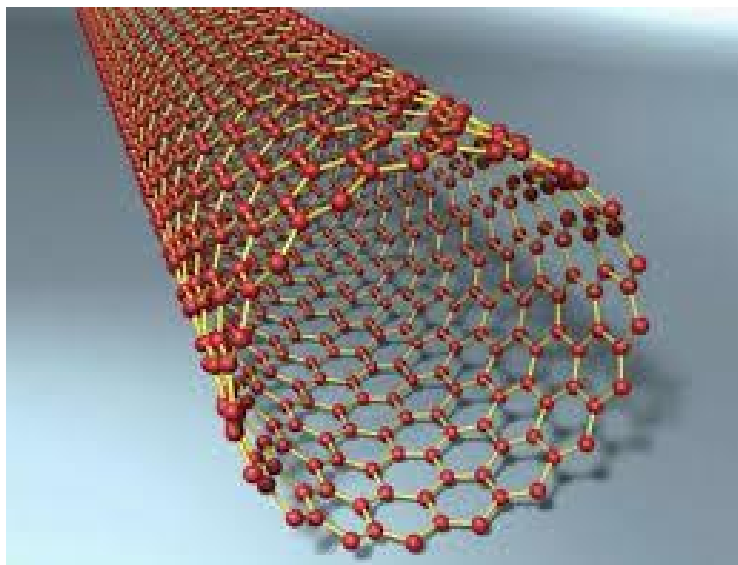
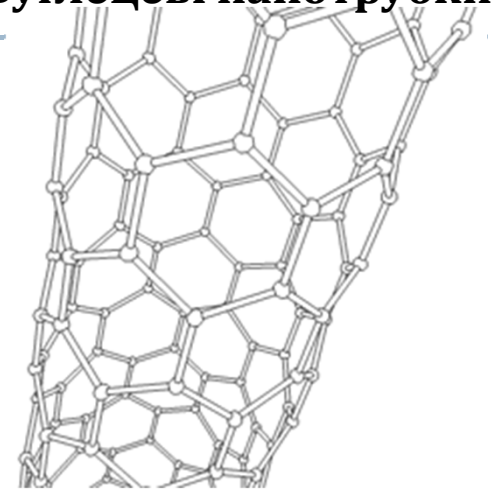


Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки – трубчасті наноутворення вуглецю. Виявлені у 1991 р.

Бувають одно- і багат шарові. Діаметр трубок знаходиться у межах 0,4 – 500 нм, довжина від 1 мкм до 100 мкм.

Утворюються при розкладі вуглець-вмісних газів (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , парів C_6H_6 і т.д.) на каталітично-активних поверхнях металів (Fe , Co , Ni) при температурах 300 – 1500 °C та можуть набувати найрізноманітніших форм – від прямолінійних до скручених волокон.



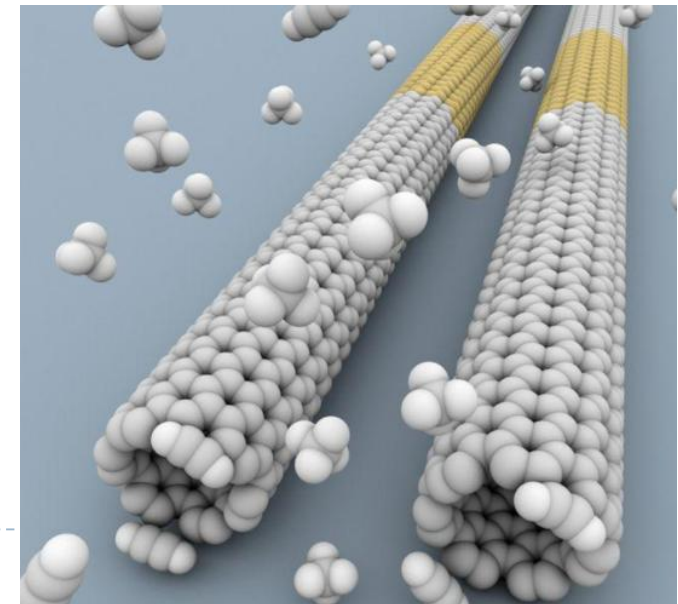
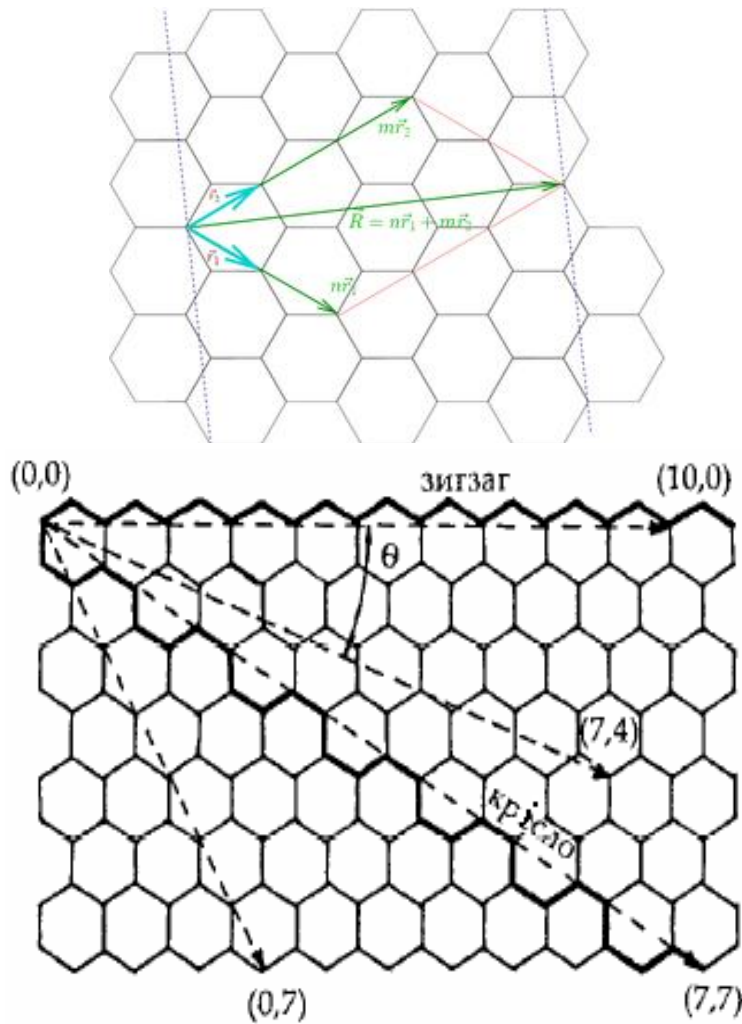
Вуглецеві нанотрубки. Хіральність

Класифікація нанотрубок проводиться за способом згортання графітової площини.

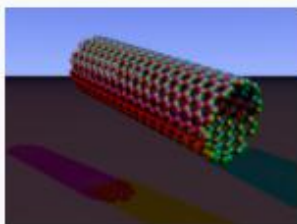
Спосіб згортання визначається двома числами n і m , які задають розкладання напрямку згортання на вектора трансляції графітових ґраток.

За значенням параметрів (n, m) розрізняють:

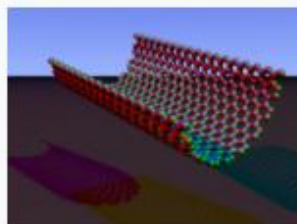
- **прямі** (ахіральні) нанотрубки «крісло» (armchair) $n=m$
- **зигзагоподібні** (zigzag) $m=0$ або $n=0$
- **спіральні** (хіральні) нанотрубки



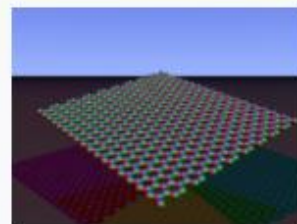
Вуглецеві нанотрубки



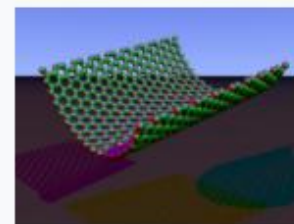
Структура "крісло"
(armchair) - (n, n)



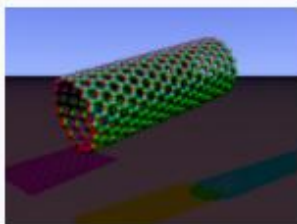
Структура з вигнутим
хіральним вектором
(трансляційний вектор
залишається прямим)



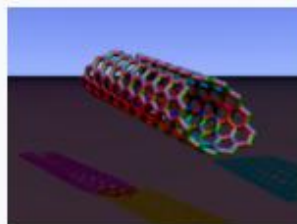
Графенова нанострічка



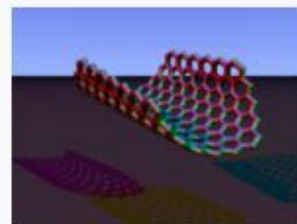
Структура з вигнутим
хіральним вектором
(трансляційний вектор
залишається прямим)



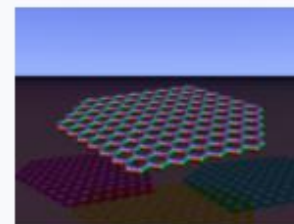
Структура "зигзаг"
(zigzag) - $(n, 0)$



Хіральна структура в
загальному випадку (n, m)



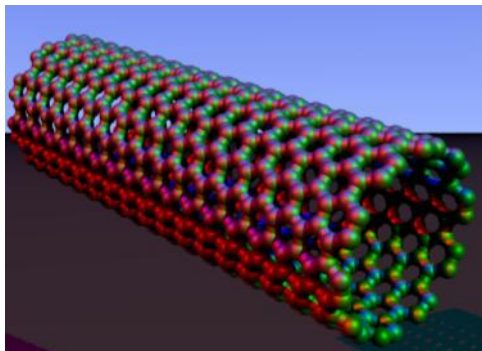
Параметри n та m
можна порахувати на
кінці трубки



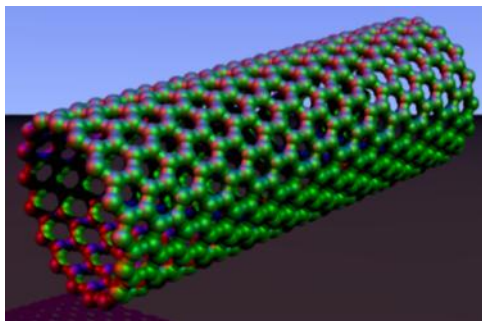
Графенова нанострічка



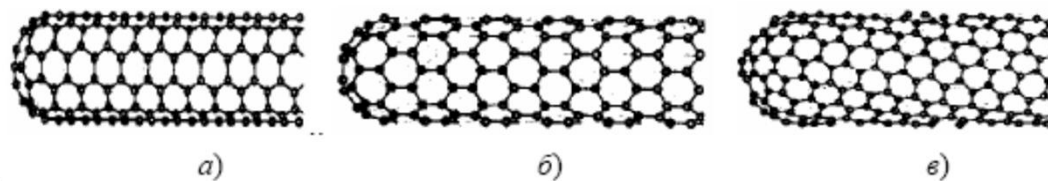
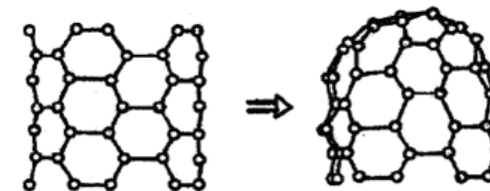
Вуглецеві нанотрубки



Структура "крісло" (armchair) - (n, n)



Структура "зигзаг" (zigzag) - $(n, 0)$



Вуглецеві нанотрубки

Діаметр нанотрубки

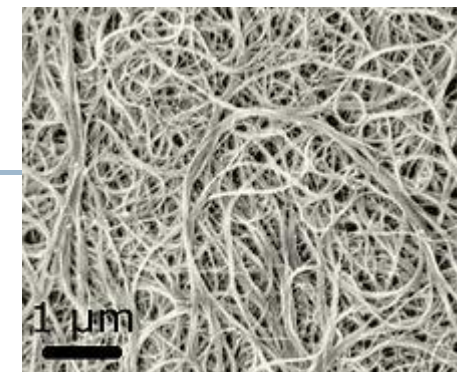
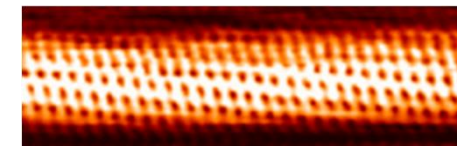
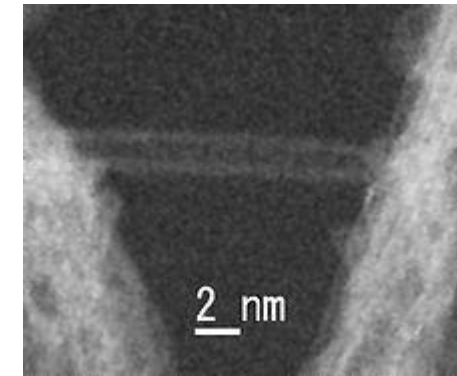
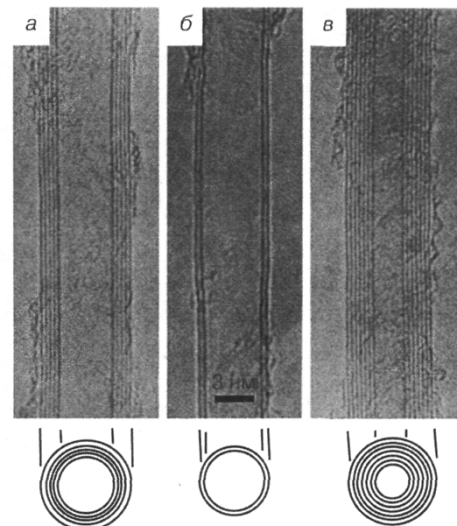
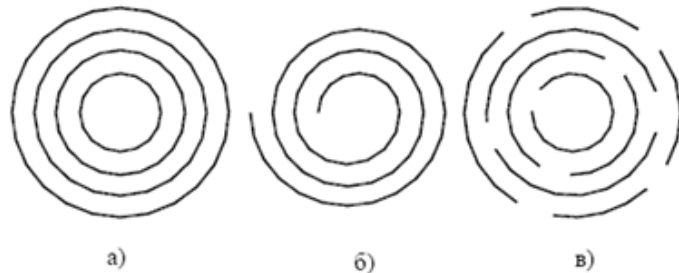
$$d = (a/\pi) [3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5},$$

a – міжатомна відстань в плоскій вуглецевій сітці (0,1421 нм) і хіральним кутом θ (характеризує відхилення від конфігурації зигзагу і змінюється у межах від 0 до 30°):

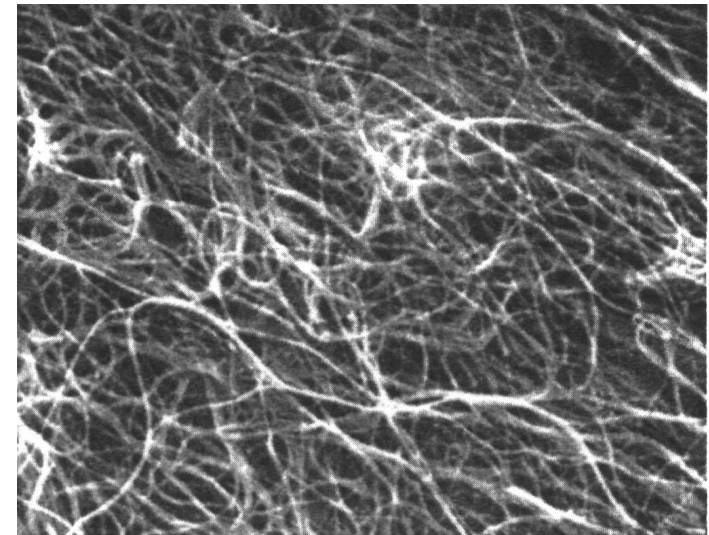
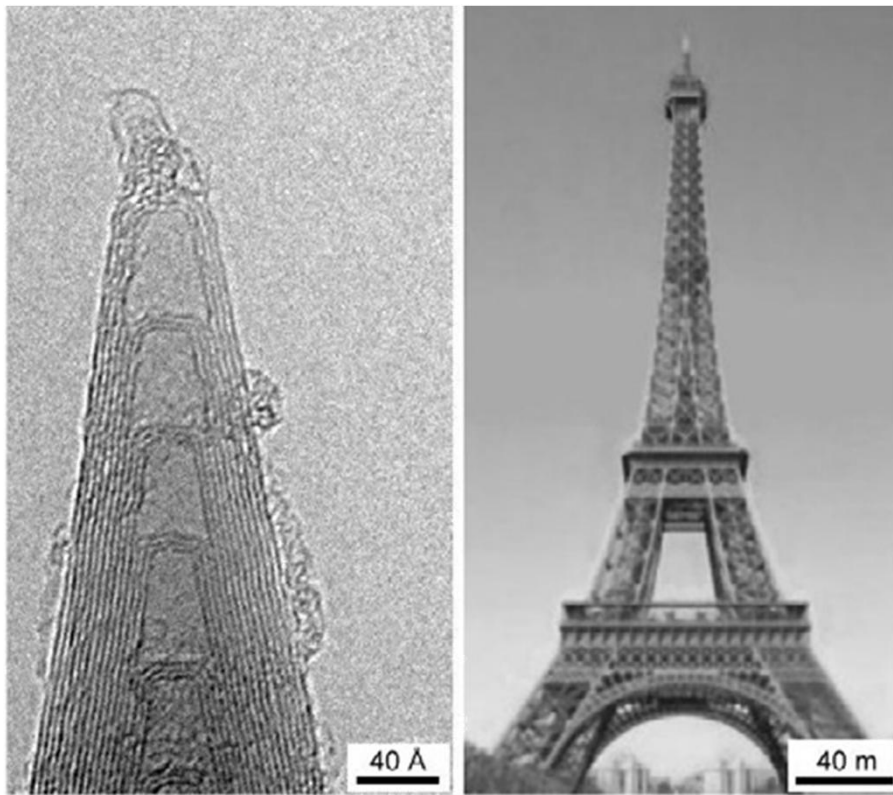
$$\theta = \arctg[-\sqrt{3m}/(2n+m)]$$

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3n}/(2m+n)].$$

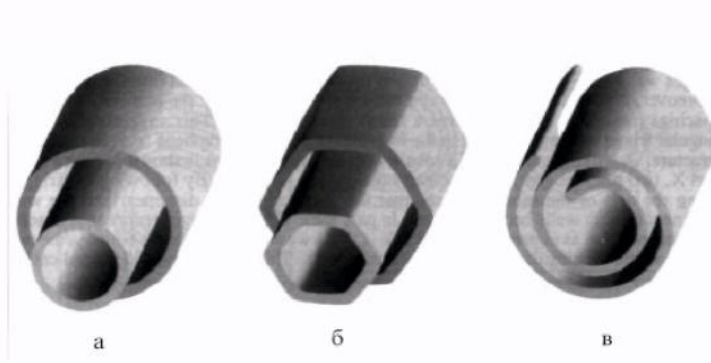
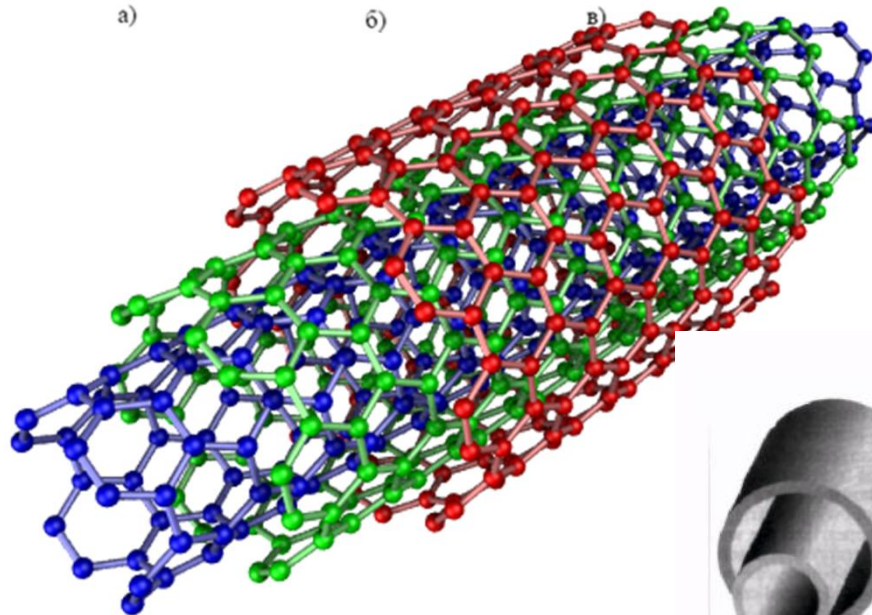
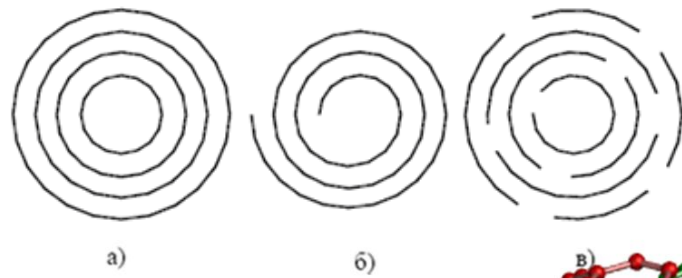
(n, m)	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
d, нм	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034



Вуглецеві нанотрубки



Вуглецеві нанотрубки



Вуглецеві нанотрубки. Механічні властивості

Волокнистий матеріал	Питома густина (г/см ³)	Модуль Юнга (ТПа)	Границя міцності (ГПа)	Видовження при розтягу (%)
Вуглецеві нанотрубки	1.3 - 2	1	10 - 60	10
Легована сталь	7.8	0.2	4.1	< 10
Вуглецеве волокно (поліакрилонітрил)	1.7 - 2	0.2 - 0.6	1.7 - 5	0.3 - 2.4
Вуглецеве волокно (пек)	2 - 2.2	0.4 - 0.96	2.2 - 3.3	0.27 - 0.6
Скловолокно типа E/S (E/S glass)	2.5	0.07 / 0.08	2.4 / 4.5	4.8
Kevlar* 49	1.4	0.13	3.6 - 4.1	2.8

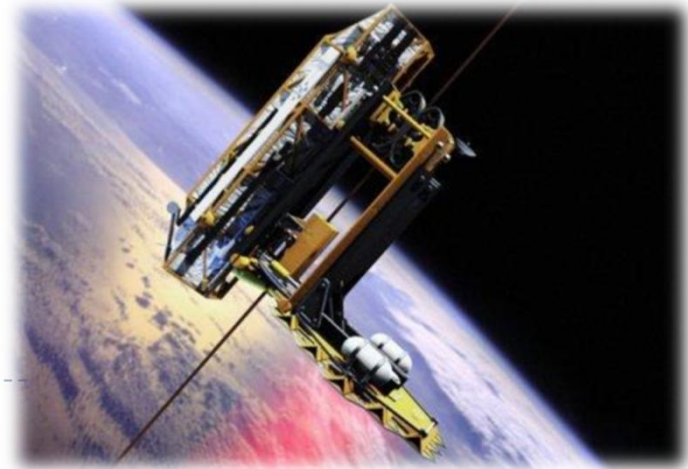
Міцність в 50-100 разів більша ніж у сталі, за своєю поведінкою є аналогами жорстких трубок. Під дією механічних напруг, що перевищують критичні, нанотрубки не "рвуться", а перебудовуються.

Перспективи

створення штучних м'язів, надлегких і надміцних композиційних матеріалів, куленепробивних елементів жилетів.

Кабель від Землі до Місяця з одиночної трубки можна було б намотати на котушку розміром з макове зернятко.

Нитка діаметром 1 мм з нанотрубок витримує вантаж 20 т.



Вуглецеві нанотрубки. Синтез

Три основні способи синтезу ВНТ:

- дуговий;
- лазерна абляція;
- піроліз вуглеводнів.

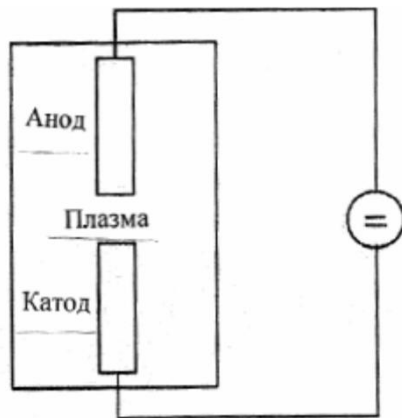


Схема розпилювання графіту в плазмі електричної дуги (два графітові електроди використовуються для створення дугового розряду в інертній газовій атмосфері)

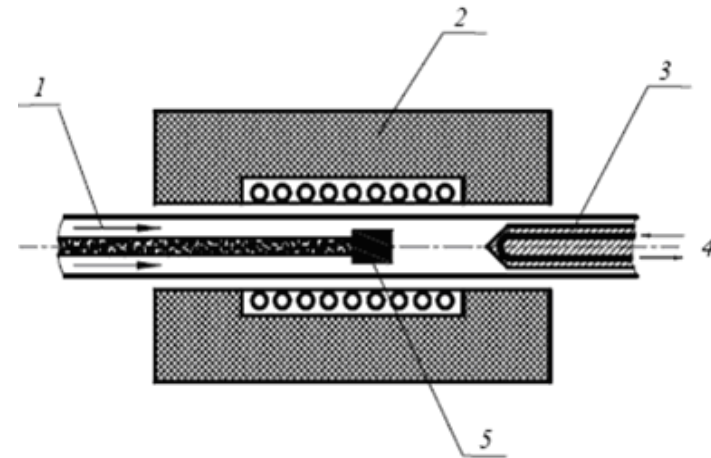
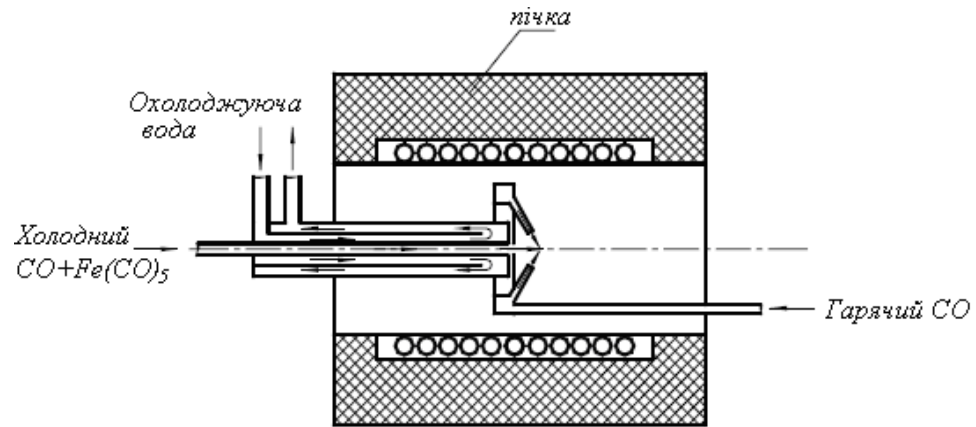


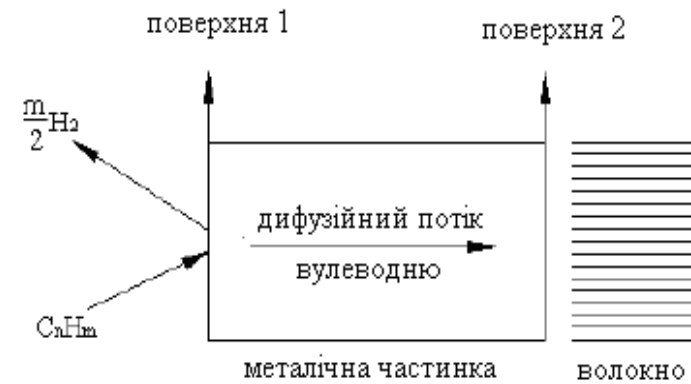
Схема апарату для виробництва ВНТ методом лазерного випаровування графіту:

- 1 – інертний газ;
- 2 – піч;
- 3 – охолоджувальний мідний колектор;
- 4 – вода;
- 5 – графітова мішень

Вуглецеві нанотрубки. Синтез



Синтез ВНТ з вуглецевмісних газів



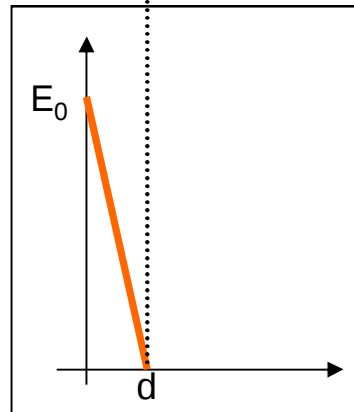
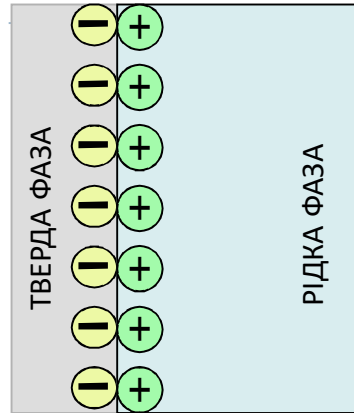
Модель росту :

на поверхні 1 каталітичної частинки
відбувається адсорбція і розклад
вуглеводню;

на поверхні 2 –ріст ВНВ

Теорії подвійного електричного шару

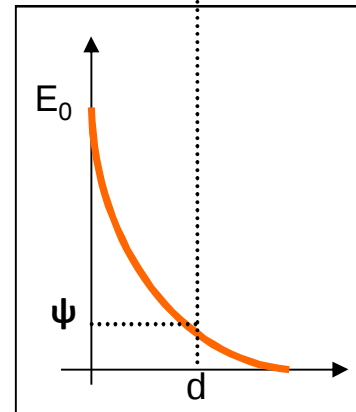
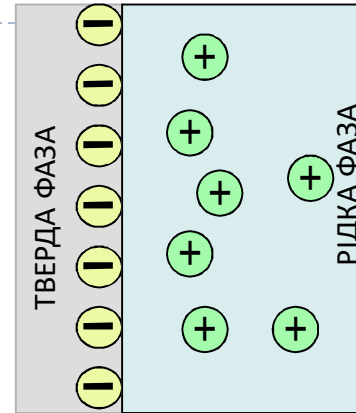
Гельмгольц



$$C = \varepsilon \varepsilon_0 / d$$

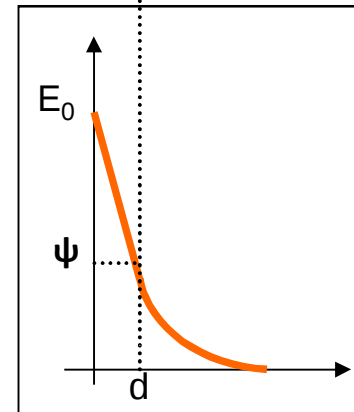
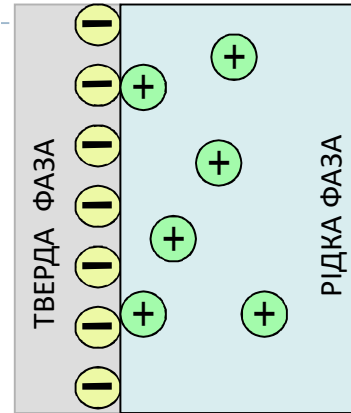
$$d = \varepsilon \varepsilon_0 / qE$$

Гуї – Чепмен



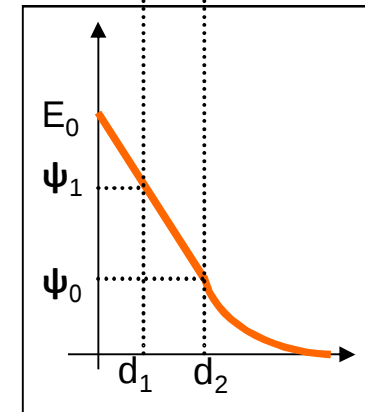
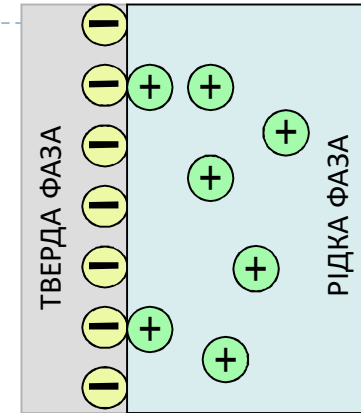
$$C = \sqrt{2\varepsilon \varepsilon_0 R T C_0} \frac{2RT}{F} \left(e^{\frac{FE_0}{2RT}} + e^{-\frac{FE_0}{2RT}} \right)$$

Штерн



$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon \varepsilon_0 R T}{C_0 F^2}}$$

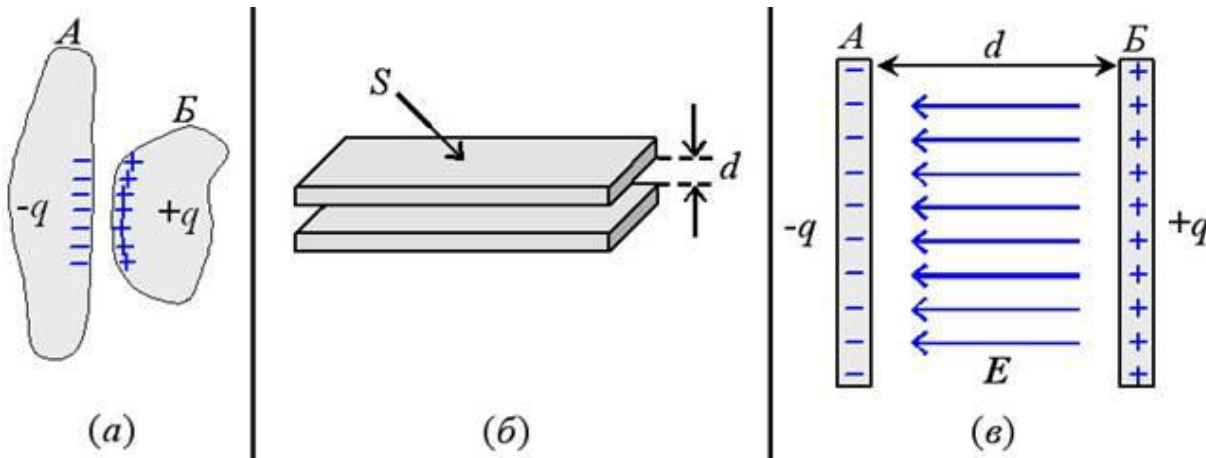
Грем



$$\frac{dE_0}{dq} = \frac{d(E_0 - \psi_0)}{dq} + \frac{d\psi_0}{dq}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

ПЕШ на вуглецевих наноструктурах



$$C[F] = \epsilon \epsilon_0 [F / m] \frac{S[m^2]}{d[m]}$$

Відстань між шарами

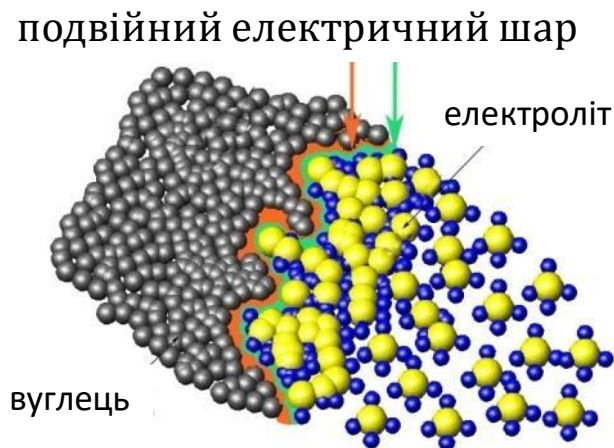
$$d \approx 10^{-10} \text{ м}$$

Площа шарів

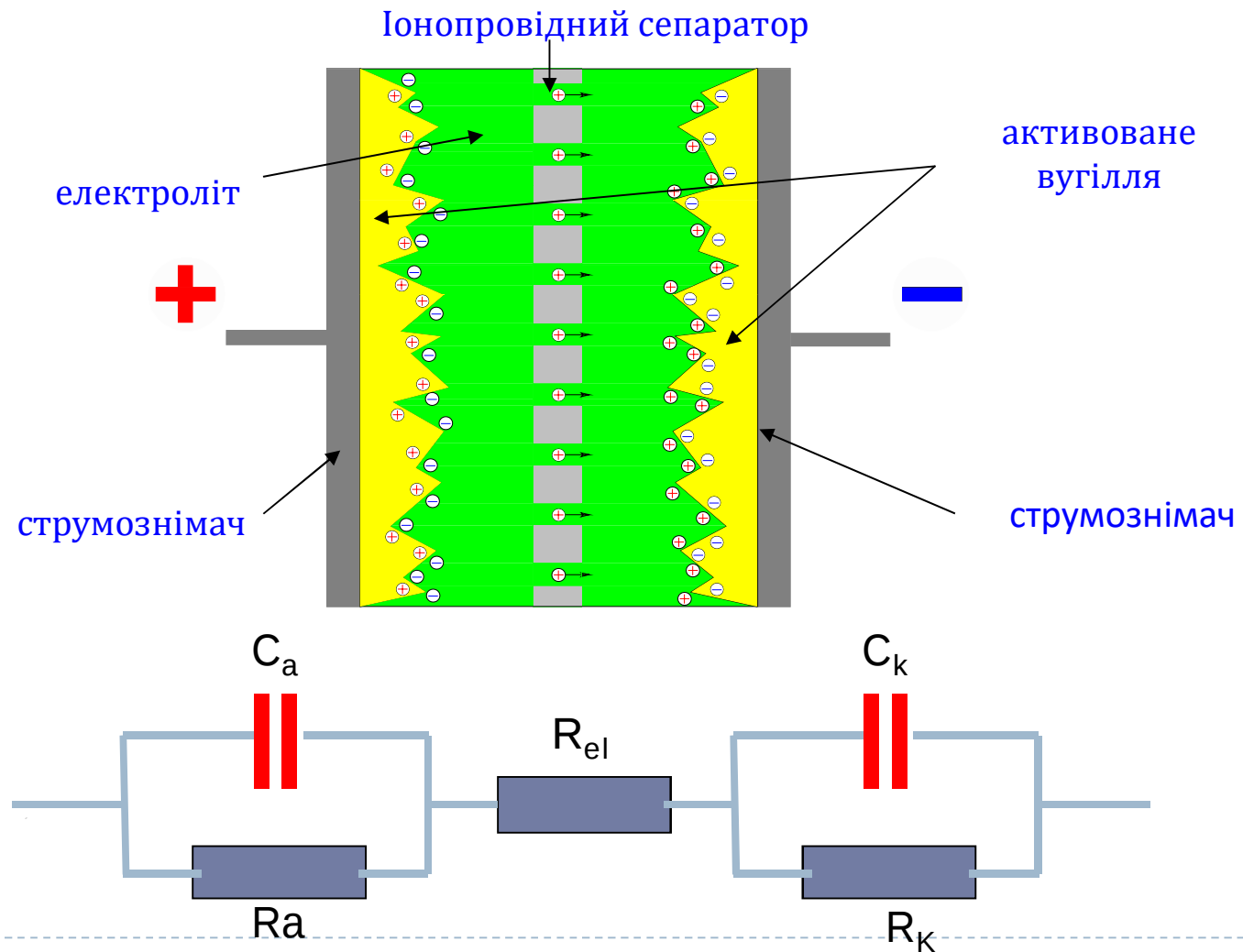
$$S \approx 2500 \text{ м}^2 / \text{г}$$

Питома ємність

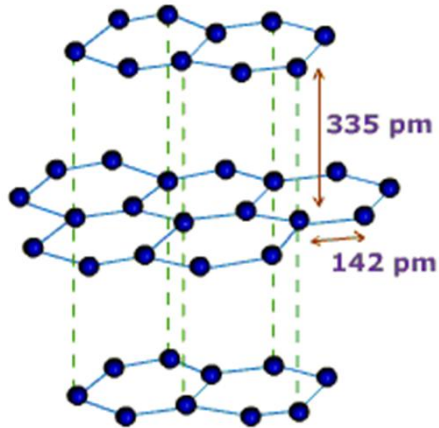
$$C \approx 250 \text{ Ф / г}$$



Конденсатор на основі вуглецевих наноструктур з ПЕШ



Максимальна теоретична ємність ПЕШ -конденсатора



Модель

Розмір графенової площини 1 см x 1 см

Площа електрода $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$

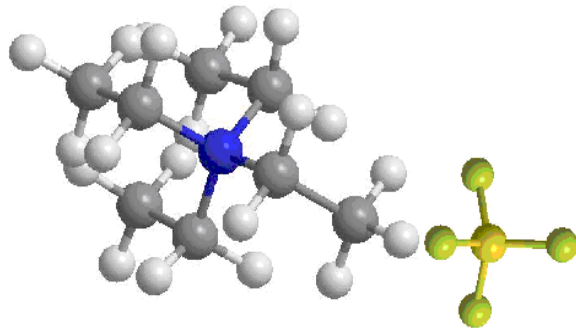
Відстань між площинами 0,335 нм = $3,35 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

Об'єм комірки $V = 3,35 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3$

Густина графену $\rho = 2,267 \text{ г/см}^3$

Маса електрода $m = 2,267 \text{ г/см}^3 \cdot 3,35 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ г}$

Питома поверхня $S_{\text{пит}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ г} = 2630 \text{ м}^2/\text{г}$



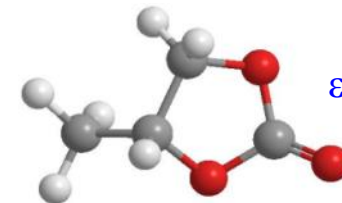
Тетраетиламоній
тетрафторборат

Електроліти



$\epsilon = 38,8$

Ацетонітрил



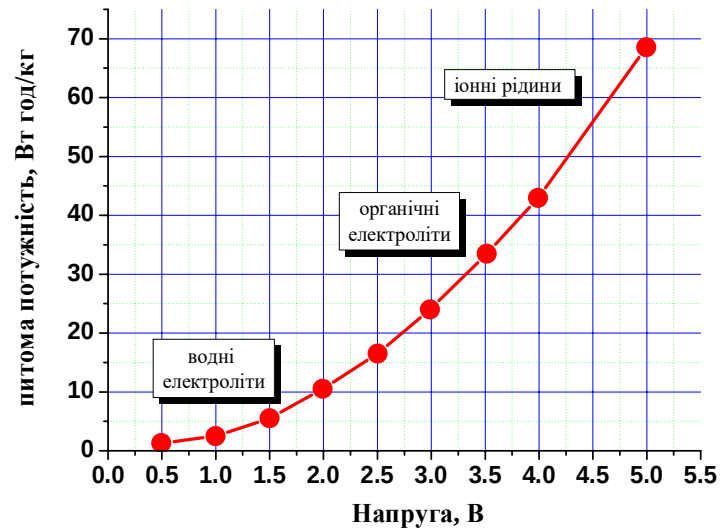
$\epsilon = 66,1$

Пропіленкарбонат

$$C[F] = \epsilon \epsilon_0 [F / m] \frac{S[m^2]}{d[m]}$$

Теоретична питома ємність = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 60 \cdot 2630 \text{ м}^2/\text{г} / 3,35 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 4170 \text{ Ф/г}$

Максимальна теоретична ємність ПЕШ -конденсатора



Водні електроліти

Провідність : 0,8 S / см

Напруга дисоціації : 1,2 В

Органічні електроліти

Провідність : 0,02 S / см

Напруга дисоціації : 2,5 В

Тип електроліту	Напруга розкладу	Питома ємність	Питома енергія
Водні	1,2v	29,7 [$\mu\text{F} / \text{cm}^2$]	12,3 [Wh / kg]
Органічні	2,5v	17,0 [$\mu\text{F} / \text{cm}^2$]	29,3 [Wh / kg]
Іонні рідини	3,5v	10,0 [$\mu\text{F} / \text{cm}^2$]	33,7 [Wh / kg]

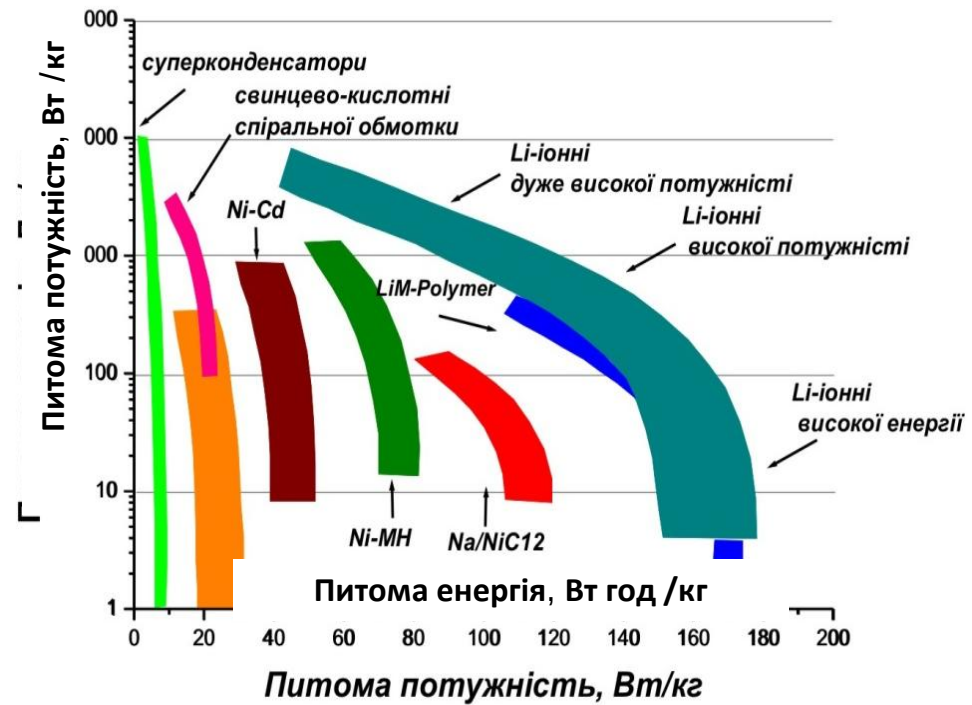
Питома потужність ПЕШ -конденсатора

$$P_{\text{макс}} = U^2 / 4R_{\text{електроліту}}$$

$$R_{\text{електроліту}} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}$$

$$P_{\text{макс}} = 0,3 \cdot 10^4 \text{ кВт}$$

$$P_{\text{макс}} \text{ питома} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ кВт/г}$$

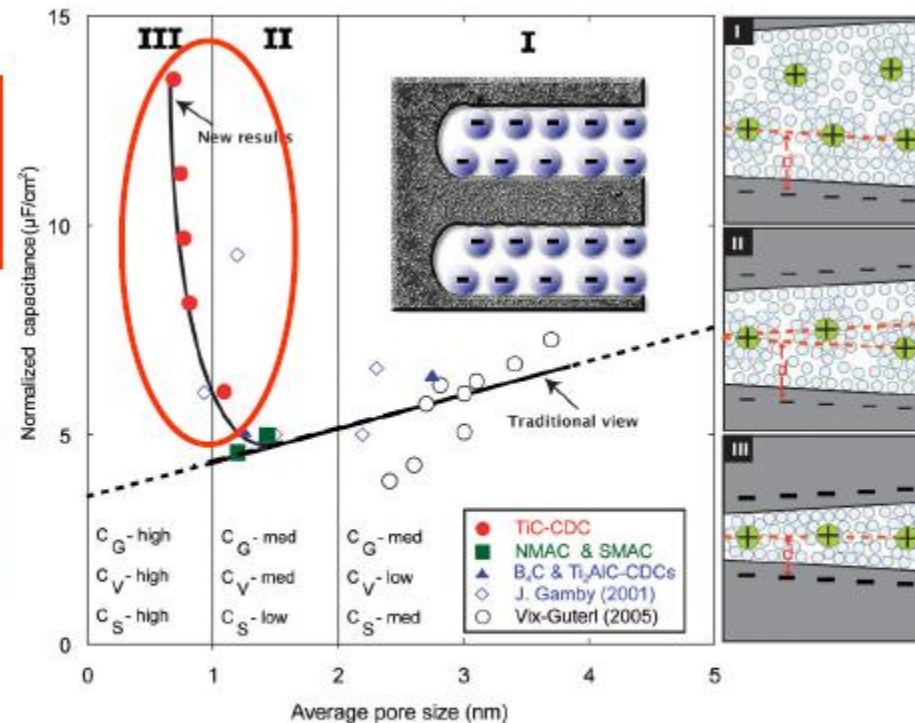


Шляхи підвищення ємності та потужності

Ефект аномального збільшення ємності при угодженні розміру пор та іонів електроліту

Pores smaller than the solvated ion size are accessible to the ions

High capacitance in micropores; 50% increase



Hypothesis:

→ micropores accessible thanks to the distortion of the ion solvation shell

Розробка теорії об'ємного подвійного електричного шару для мікропор

Microporous carbons for EDLCs

1. Anomalous capacitance increase in micropores thanks to ion partial desolvation $\rightarrow$ high-energy EDLCs (+100% $C_{vol.}$)
No power limitation
2. Recast the double layer theory in sub-nanopores



3. Extra capacitance when pore size $\approx$ ion size:
4. Solvent recombination / chemisorption?
 $\rightarrow$ modelling strongly needed to understand this capacitance increase

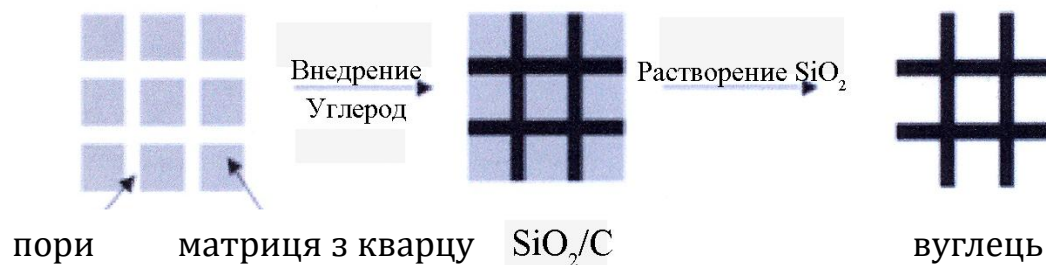
Наноструктурних вуглецеві матеріали суперконденсаторів

Тип вугілля	$V_{\text{мікро}}$ см ³ /Г	$V_{\text{мезо}}$ см ³ /Г	S , м ² /Г
Окислення в рідкій фазі	0.12	0,25	190
Окислення в газовій фазі	0.17	0,16	310
Теплова обробка в інертному середовищі N ₂	0.38	0,71	1040
Обробка за допомогою фулеренів	0.38	0,65	1030
Опромінення холодної плазмою на повітрі і в аргоні	0.33	0,51	1090

**активні пори,
що використовуються**

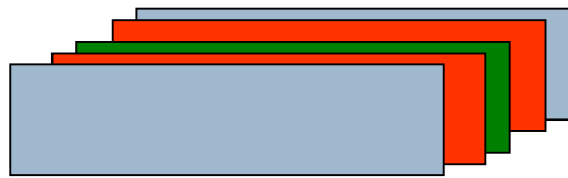
Ультрамикро - < 0,7 нм
Мікро - 0,7 – 2 нм
Мезо - 2 – 10 нм
Макро - > 10 нм

Метод шаблонної карбонізації

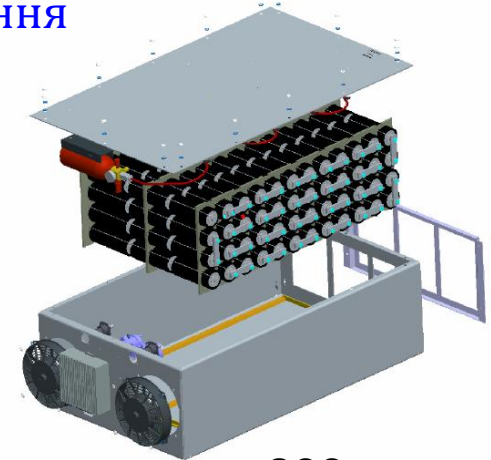


Конструкція суперконденсаторів

Конструкція, отримана методом намотування

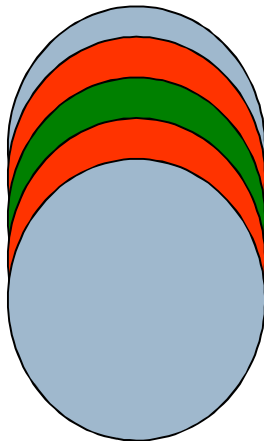


3v

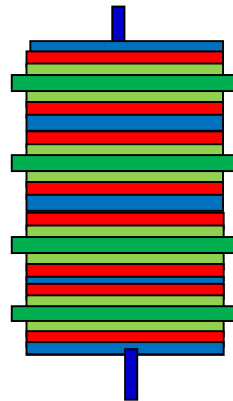


300v

Конструкція, отримана методом набору



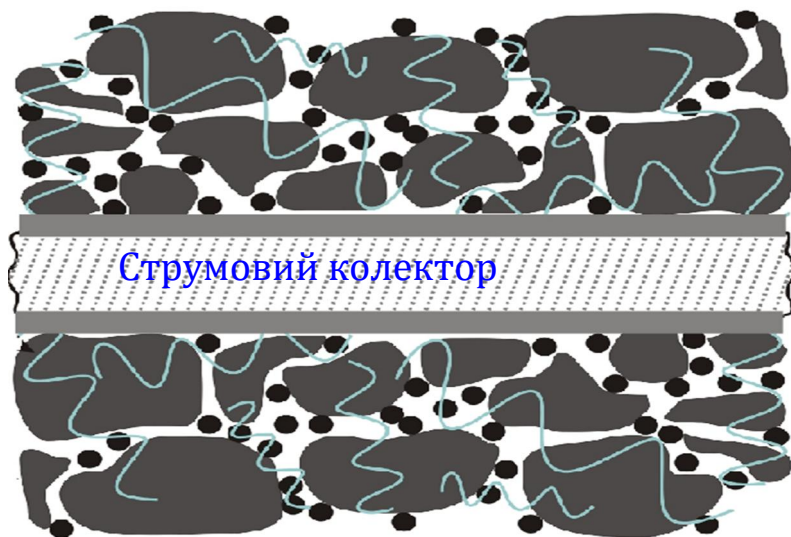
1v- 3v



300v

Конструкція суперконденсаторів

Двосторонній електрод



Струмовий колектор

Струмопровідний
адгезив

Вуглецева стрічка:

довжина 125 м

ширина 10 - 180 мм

товщина 150 - 2000 мкм

Струмовий колектор:

матеріал – сталь, алюміній, нікель,
титан

товщина 30 - 100 мкм

Тип електроліту		РС	КОН
Питома енергія Макс/ном	[кДж/кг]	14,0/10,7	2,8/1,29
	[Вт*час/кг]	4,0/3,0	0,78/0,36
Питома потужність Макс/ном	[кВт/кг]	12,0/9,3	6.2/2,9



Застосування суперконденсаторів

Акумулятор

Електродвигун

Двигун внутрішнього згорання

Система електроживлення

Система накопичення енергії
на базі суперконденсаторів



Споживач



Джерело енергії

середня енергія

пікова потужність

Транспортний засіб

Джерело енергії

середня енергія

пікова потужність

Транспортний засіб

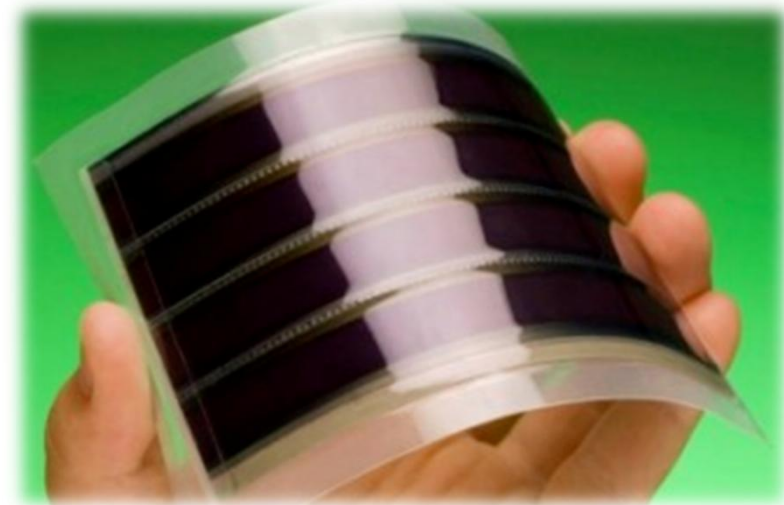
Джерело потужності

Енергія гальмування

Лекція 7

Сонячні елементи

1. Енергія Сонця. Сонячна енергетика
2. Прогноз виробництва фотоелектричних перетворювачів
3. Максимальні коефіцієнти корисної дії сонячних елементів, які базуються на різних матеріалах та технологіях
4. Класифікація сонячних станцій та панелей.
Принцип дії фотовольтаїчної панелі
5. Принципова схема сонячної електростанції
6. Застосування оксидних напівпровідникових наноматеріалів
7. Фотоелектричні перетворювачі на основі сенсibilізованих напівпровідникових наноматеріалів
8. Принцип дії сенсibilізованих барвниками сонячних елементів
9. Робочий цикл СБСЕ
10. Барвник сенсibilізатор
11. Спектральна залежність коефіцієнта фотон-електронного перетворення
12. Вольт-амперні характеристики СБСЕ з Ru-барвниками
13. Напрямки підвищення ефективності та стабільності роботи СБСЕ



Переваги сонячної енергетики

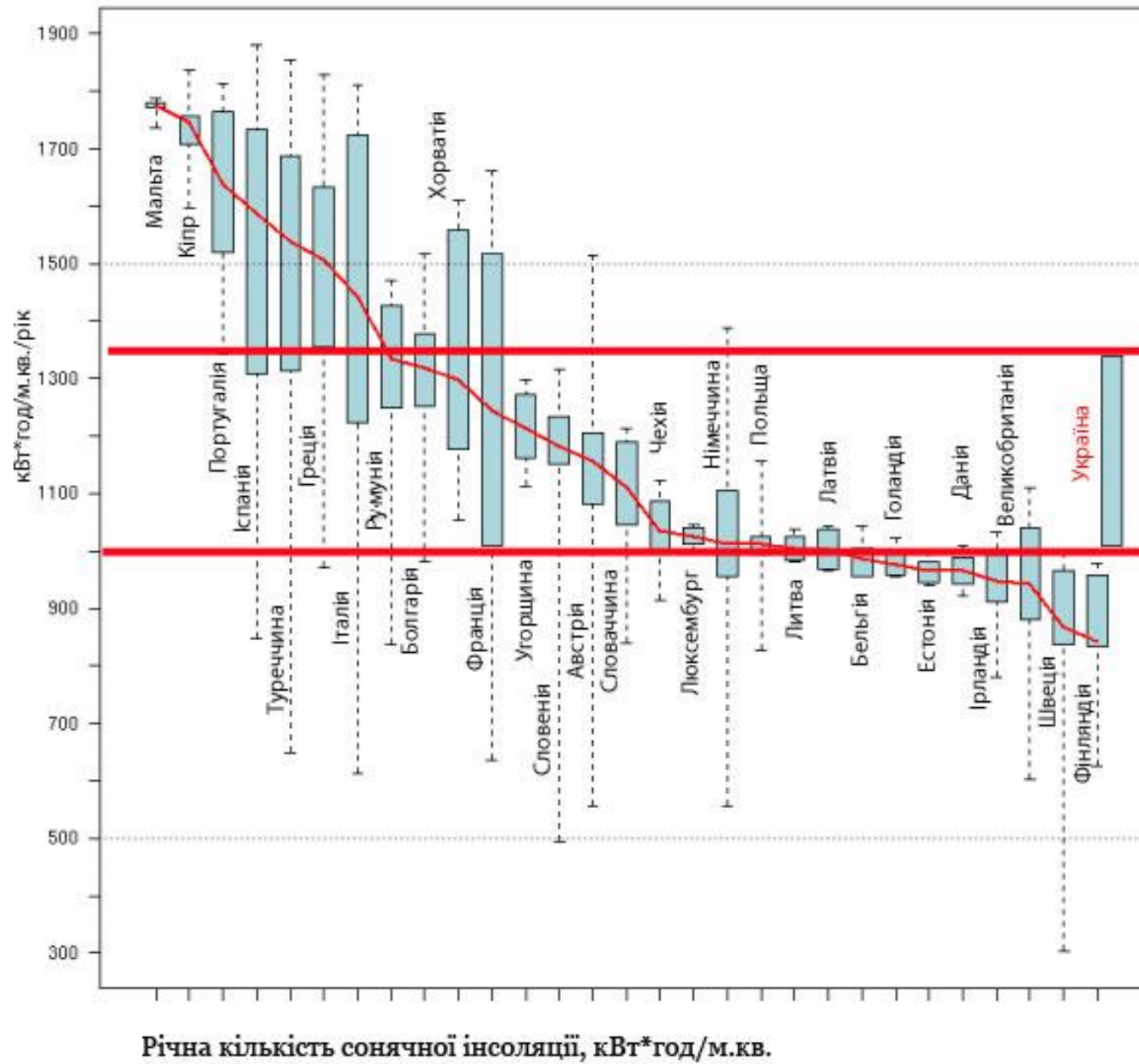
ВАЖЛИВО! На сьогодні фотовольтаїка є найбільш екологічно чистим способом отримання електроенергії

Переваги

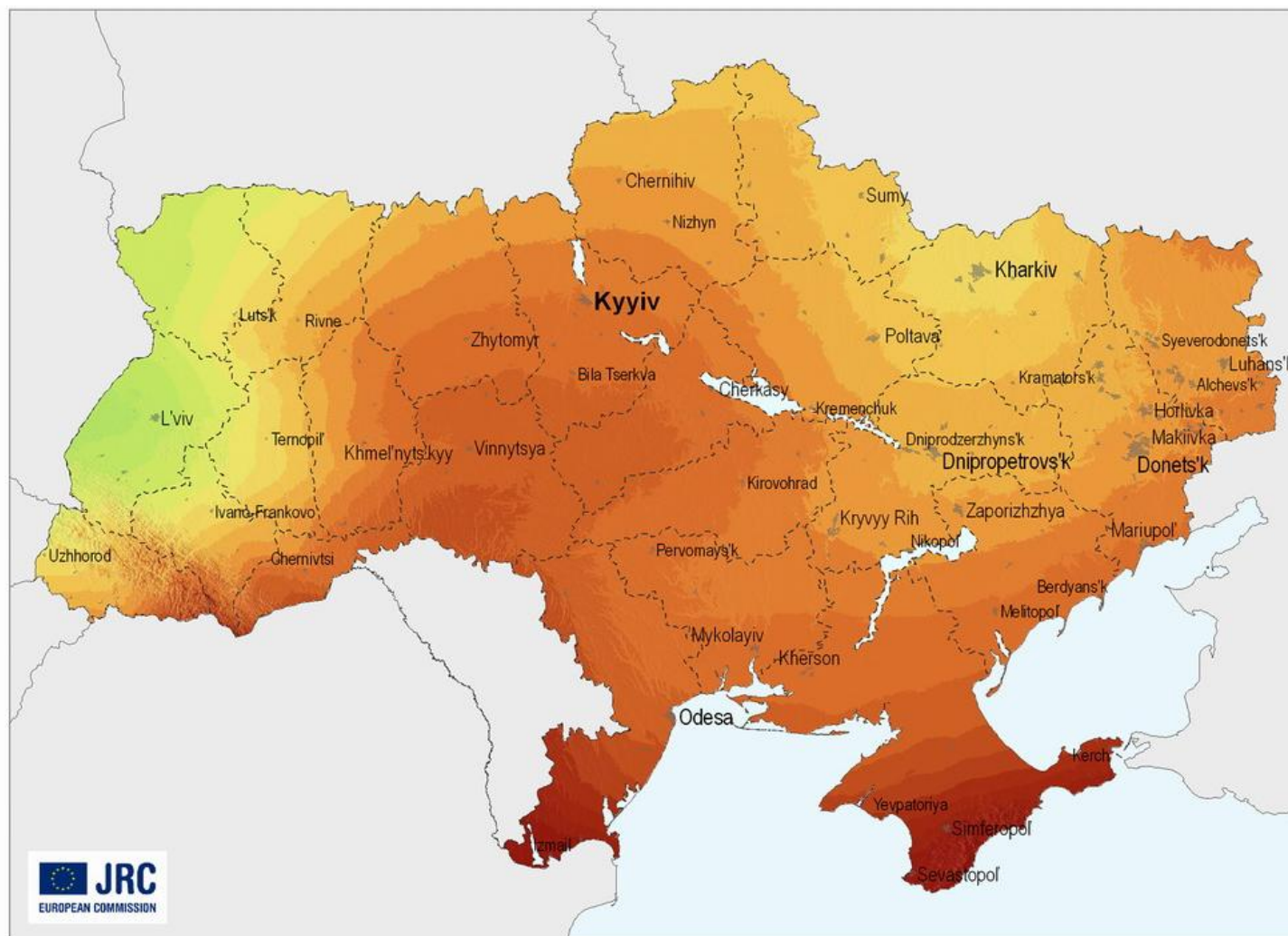
1. Використання безкоштовної, відновлюваної енергії, доступною практично в необмежених обсягах - сонячного випромінювання, яке немає необхідності доставляти до місця генерації.
2. Нульовий рівень викидів (нічого не спалюється, не відбувається ніяких хімічних перетворень, немає жодного радіаційного чи високочастотного радіовипромінювання), станція не забруднює ґрунт, при експлуатації не використовується вода.
3. Відсутня потреба в капітальному будівництві, що супроводжується масштабними земляними роботами і впливом на навколишнє середовище.
4. Мінімальний рівень шуму при роботі станції внаслідок відсутності рухомих частин.



Енергія Сонця



Енергія Сонця



Yearly sum of global irradiation [kWh/m²]

<1150 1200 1250 1300 1350 1400 1450 1500 1550>



<863 900 938 975 1013 1050 1088 1125 1163>

Yearly electricity generated by 1kW_{peak} system with performance ratio 0.75 [kWh/kW_{peak}]

Authors: M. Šuri, T. Cebecauer, T. Huld, E. D. Dunlop
 PVGIS © European Communities, 2001-2008
<http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/>

0 50 100 200 km

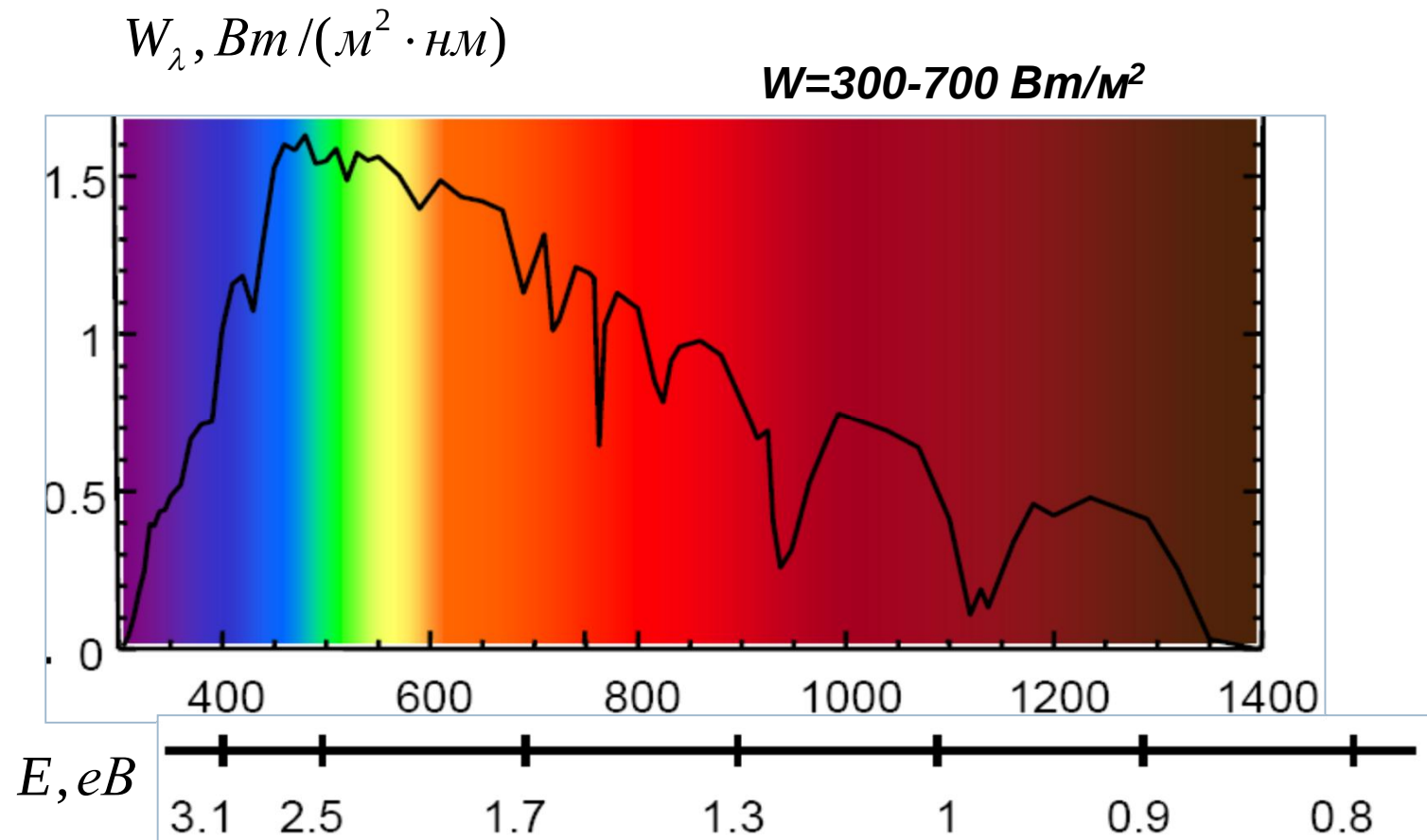


Енергія Сонця

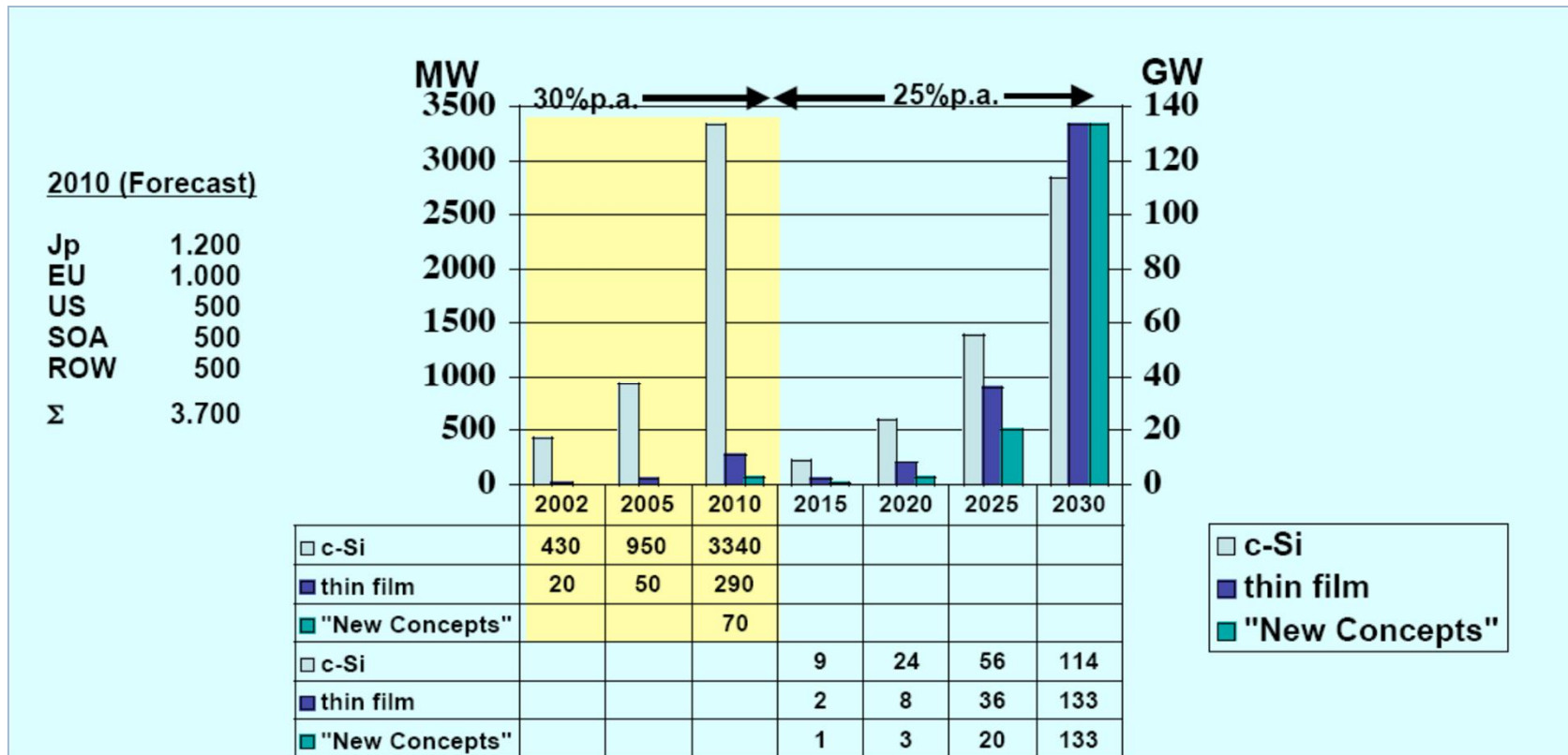
*Середня енергія (кВт*год), що
потрапляє за рік з промінням
Сонця на 1 м²
в різних областях України*



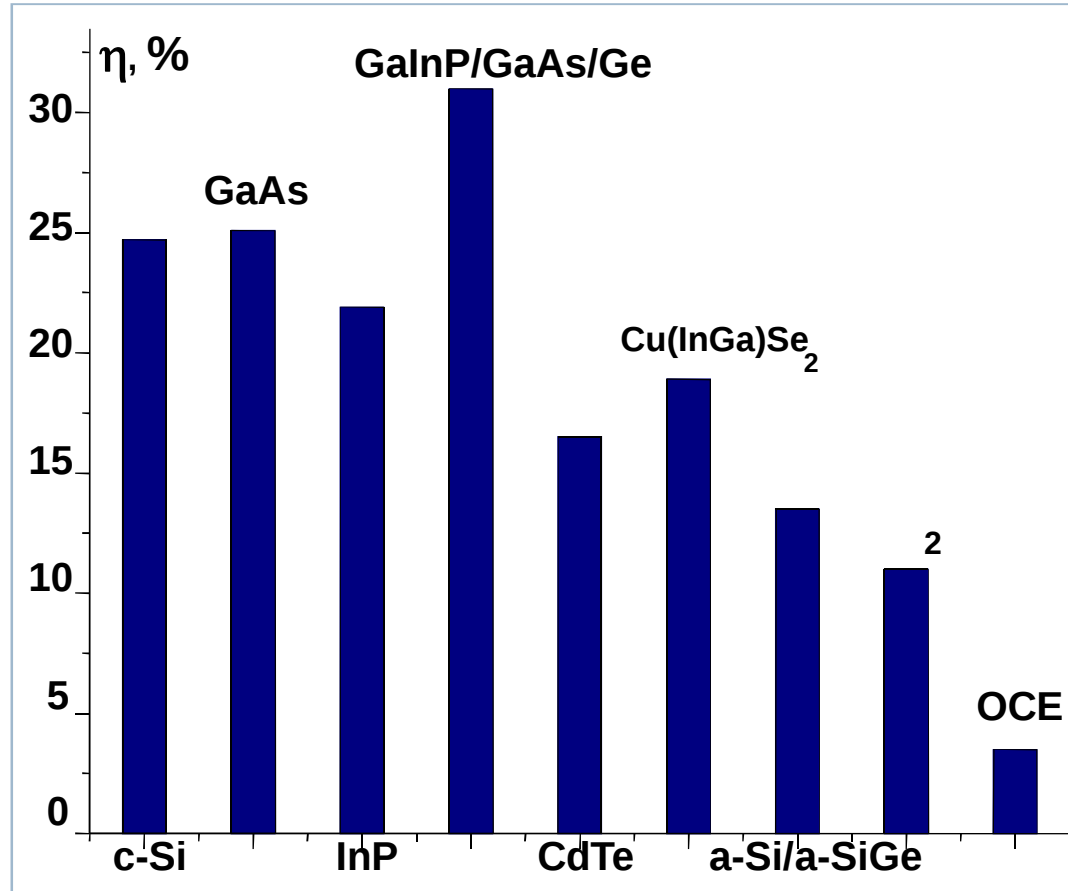
Для порівняння - сумарна інсоляція площадки, нахиленої під оптимальним кутом до горизонту і орієнтованої на південь для республіки Польща- 1100-1200 кВт·год/м², для Німеччини – 1100-1300 кВт·год/м².



Прогноз виробництва фотоелектричних перетворювачів



**Максимальні коефіцієнти корисної дії
сонячних елементів, які базуються на різних
матеріалах та технологіях**





Класифікація сонячних станцій

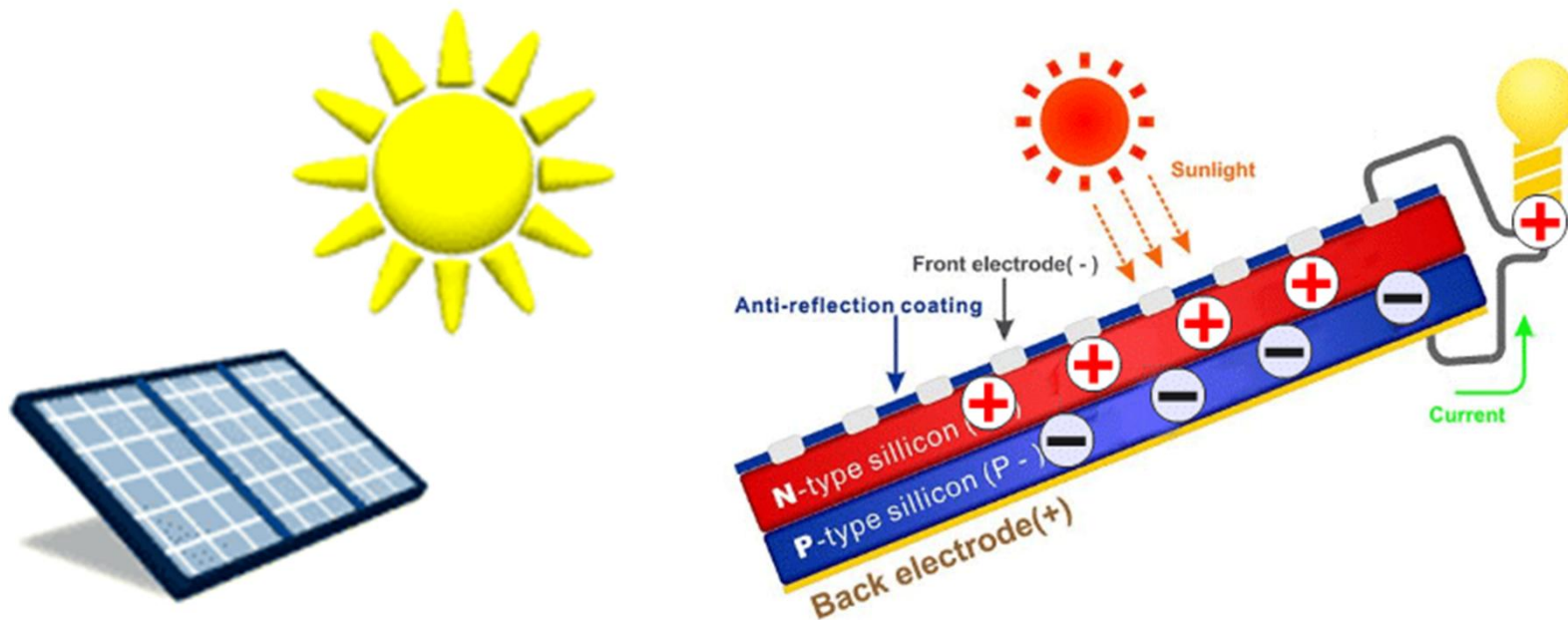
Мережева сонячна електростанція має вихід безпосередньо до мережі, не підтримує енергійних накопичувачів. Дозволяє зекономити на акумуляторах. Мережеві електростанції дійсно прибуткові, якщо спостерігати за трьома факторами: динаміка тарифів на споживання, витрати на установку станції та інтенсивності сонячної інсоляції.

Сонячні електростанції автономного типу – незалежна альтернатива, яка працює разом із сонцем, вітром та водою. Якщо не має можливості підключитися до зовнішньої електромережі, здійснюють використання автономного виду. Немає необхідності платити за електроенергію. Постачальник надійний та максимально потужний. Автономні батареї створюються із наступних компонентів: інвертор, акумулятори, сонячні панелі та їх контролер.

Гібридні електростанції вміщують в собі мережеву та автономну системи. Використовує загальну та внутрішню енергію. Складається з лічильника, акумулятора та гібридного інвертора. Останній перетворює струм на змінний. Протягом дня модулі працюють, потім акумулятори заряджаються. Ввечері батареї зберігають енергію. При додаванні модулів відбувається збільшення показника потужності акумуляторів.



Принцип дії



Фотовольтаїка — метод генерації електроенергії шляхом перетворення енергії сонячного випромінювання у постійний електричний струм з використанням напівпровідникових матеріалів.

Класифікація сонячних панелей

Кремнієві сонячні панелі: Полікристалічні, монокристалічні, аморфні

Плівкові сонячні панелі: Телуридо – кадмієві (CdTe технологія), селеніду міді-індієві (CIS технологія), полімерні

Кремнієві панелі наразі є найпопулярнішими на ринку, оскільки кремній дешевий та має гарні показники ККД

Полікристалічні. В основі виробництва полікристалічних батарей лежить повільне охолодження кремнію. Оскільки виробництво не потребує великих енергозатрат - мають не дуже високу ціну, у порівнянні з монокристалічними панелями. ККД таких батарей становить до 18% від потужності модуля. Рентабельність полікристалічних панелей складає близько трьох років.

Монокристалічні. Основним елементом монокристалічних батарей є пластини монокристалу. За показниками кращі за полікристали. Не дивлячись на високу ціну, через складність у виробництві, монокристалічні панелі мають високий ККД – 20% від потужності модуля.

Аморфні. У виробництві аморфних панелей використовується аморфний кремній. ККД таких панелей низька, до 5%, але поглинання в 20 разів краще. Оскільки вони працюють при розсіяному сонячному світлі. Також перевагами аморфних сонячних панелей є еластичність та низька ціна.

Плівкові телуридо-кадмієві. Кадмієві елементи мають високий рівень світло поглинання. ККД цих панелей складає до 10%, але, з переваг,- низька собівартість електроенергії яку вони виробляють.

Плівкові селеніду міді-індієві. Плівкові панелі, в основі яких складається мідь, мають високий ККД – 20% та, порівняно, низьку ціну.

Плівкові полімерні. Полімерні сонячні панелі мають низький ККД, лише 5%. Але такий вид є найдешевшими з усіх вище приведених панелей, є екологічним видом сонячних панелей, оскільки не викидають у навколишнє середовище шкідливі речовини.



Класифікація сонячних панелей

Виробництво **монокристалічних фотоелементів** відбувається із застосуванням методу Чохральського. Для того щоб отримати кремнієвий монокристал, в розплав кремнію з бором занурюють зародковий кристал і поступово піднімають на кілька метрів над поверхнею розчину, при цьому за затравочним кристалом витягується й кристалізується розчин. З отриманої монокристалічної заготовки зрізають кромки для того щоб отримати квадратні елементи і розрізають його на елементи товщиною приблизно 0,3 мм. Після цього елементи легують фосфором для додавання n-провідності і створення рn-переходу, полірують, наносять антиблікове покриття і струмопровідні доріжки та ми отримуємо готовий до використання монокристалічний фотоелемент.

Характеристики:

ККД від 15 до 18 відсотків;

Форма квадратна або квадратна із закругленими
або зрізаними кутами;

Товщина 0,2 – 0,3мм;

Колір від темно-синього до чорного з антибліковим
покриттям або сірий без покриття;

Зовнішній вигляд – однорідний.



Класифікація сонячних панелей

Полікристалічні фотоелементи виробляються за допомогою рівномірного спрямованого охолодження ємності з розплавом кремнію і бору. При цьому в ємності формуються односпрямовані гомогенні кристали розміром від кількох міліметрів до декількох сантиметрів. Отриманий блок полікристалів обробляється так само, як і монокристалічна заготовка.

Характеристики:

ККД від 13 до 16 відсотків;

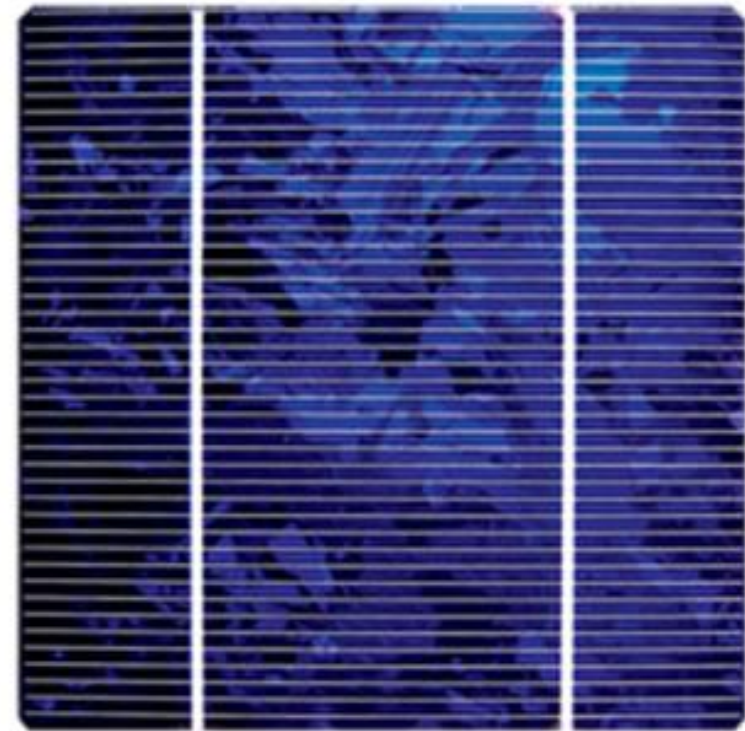
Форма квадратна;

Товщина 0,24 – 0,3мм;

Колір синій з антівідбиваючим

покриттям, сріблясто-сірий без покриття;

Зовнішній вигляд – блок кристалів різного напрямку, деякі кристали чітко видно на зрізі.



Класифікація сонячних панелей

Активним напівпровідниковим матеріалом в **CIS-фотоелементах** є диселенід індію і міді. CIS компаунд часто легується галієм і (або) сіркою. При виробництві елемента скло покривається шаром молибдену, що проводить електричний струм, для фотоелемента цей шар буде катодом. Шар CIS компаунда в фотоелементі володіє р-типом провідності і наноситься на шар молибдену. Оксид цинку з домішкою алюмінію ZnO:Al використовується як прозорий провідник електрики анод. Цей шар має n-тип провідності і в ньому розпорошений допоміжний шар оксиду цинку i-ZnO. Проміжний шар сульфід кадмію CdS використовується для зменшення втрат, пов'язаних з невідповідністю кристалічних ґраток CIS і ZnO шарів.

Характеристики:

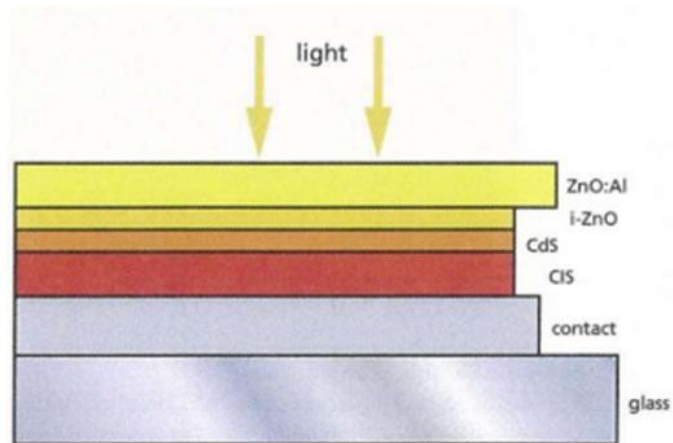
ККД від 9 до 11 відсотків;

Форма елемента відповідає формі модуля;

Товщина модуля в незагартованому склі від 2 до 4мм;

Колір від темно-сірого до чорного;

Зовнішній вигляд – однорідний.



Класифікація сонячних панелей

Фотоелементи з використання телуриду кадмію CdTe виробляються на підкладці з прозорим провідником, який виготовляється з оксиду індію та олова і використовується як передній контакт. Ця підкладка покривається шаром селеніду кадмію CdS з n-типом провідності. Після цього наноситься абсорбувальний шар телуриду кадмію CdTe з р-типом провідності. Після цього модуль закривається металевою струмопровідною пластиною.

Характеристики:

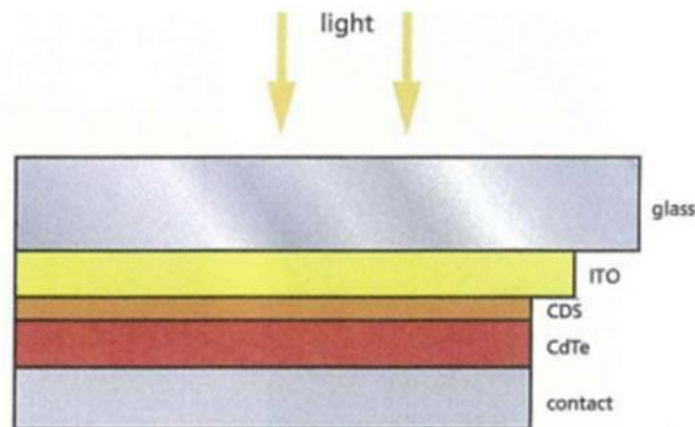
ККД 8,5%;

Форма елемента відповідає формі модуля;

Товщина модуля в незагартованому склі – 3мм;

Колір від дзеркального темно-зеленого до чорного;

Зовнішній вигляд – однорідний.



Класифікація сонячних панелей

Аморфний кремій у фотоелементах не утворює однорідну структуру, але утворює хаотичну мережу. Як результат, через границі кристалів відбувається поглинання водню. Цей гідрогенізований аморфний кремій Si:H створюється в реакторі плазми з газової фази гідриду кремнію SiH_4 . Легування кремнію проводиться змішуванням газів, що містять легуючий елемент – гідрид бору B_2H_6 для р-провідності і гідрид фосфору PH_3 для n-типу провідності. У зв'язку з невеликою відстанню проникнення легуючих добавок в аморфний кремій, термін життя носіїв заряду короткий, тому на шар кремнію наносяться додаткові шари з n- і р-провідностями. Як передній контакт використовують прозорий провідник з оксидом олова SnO_2 , оксидом індію та олова або оксидом цинку ZnO , заднім контактом є металева струмопровідна пластина.

Характеристики:

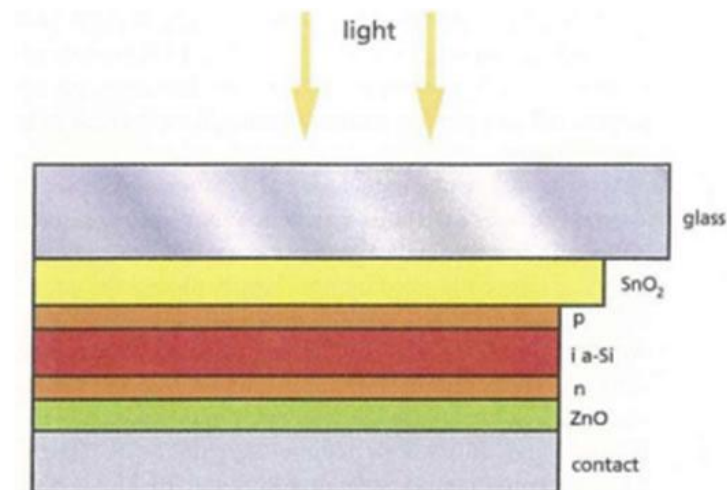
ККД від 5 до 7 відсотків;

Форма відповідає формі модуля, максимальний розмір 2×3 м;

Товщина елемента в незагартованому склі від 1 до 3 мм;

Колір від коричневого до синього або фіолетового;

Зовнішній вигляд – однорідний.



Класифікація сонячних панелей

Полімерні сонячні панелі винайдені недавно, складаються з декількох конструктивних елементів: активний шар – полімер, електроди з алюмінію, гнучка підкладка, захисний шар та з'єднувальні елементи для об'єднання в великі площі. Тут провідниками виступають поліфенілен, фуреллени, фталоціанін міді. При цьому така плівка дуже тонка - близько 100 нм.

Переваги: можливість робити гнучкі сонячні елементи, модульність конструкції дозволяє об'єднувати між собою нескінченну кількість окремих гнучких панелей, повторюючи будь-які форми поверхні, на якій розташовуються батареї, легкість за вагою і легкість в експлуатації, компактність (найчастіше такі батареї можна згорнути в рулон), дешевизна виробництва в порівнянні з традиційними батареями, екологічність виробництва, навіть в порівнянні з кремнієвими батареями, незважаючи на низький рівень ККД, близько 5%, все ж можна виділити причини, чому варто обирати цей тип сонячних панелей.

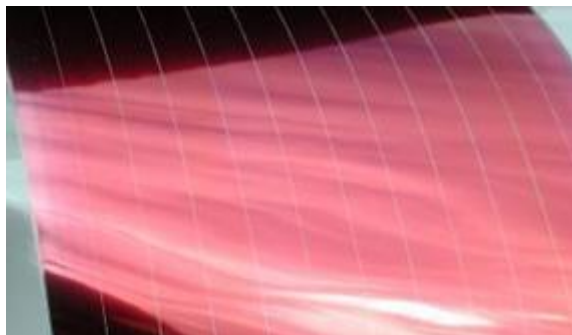
Характеристики:

ККД 5 відсотків;

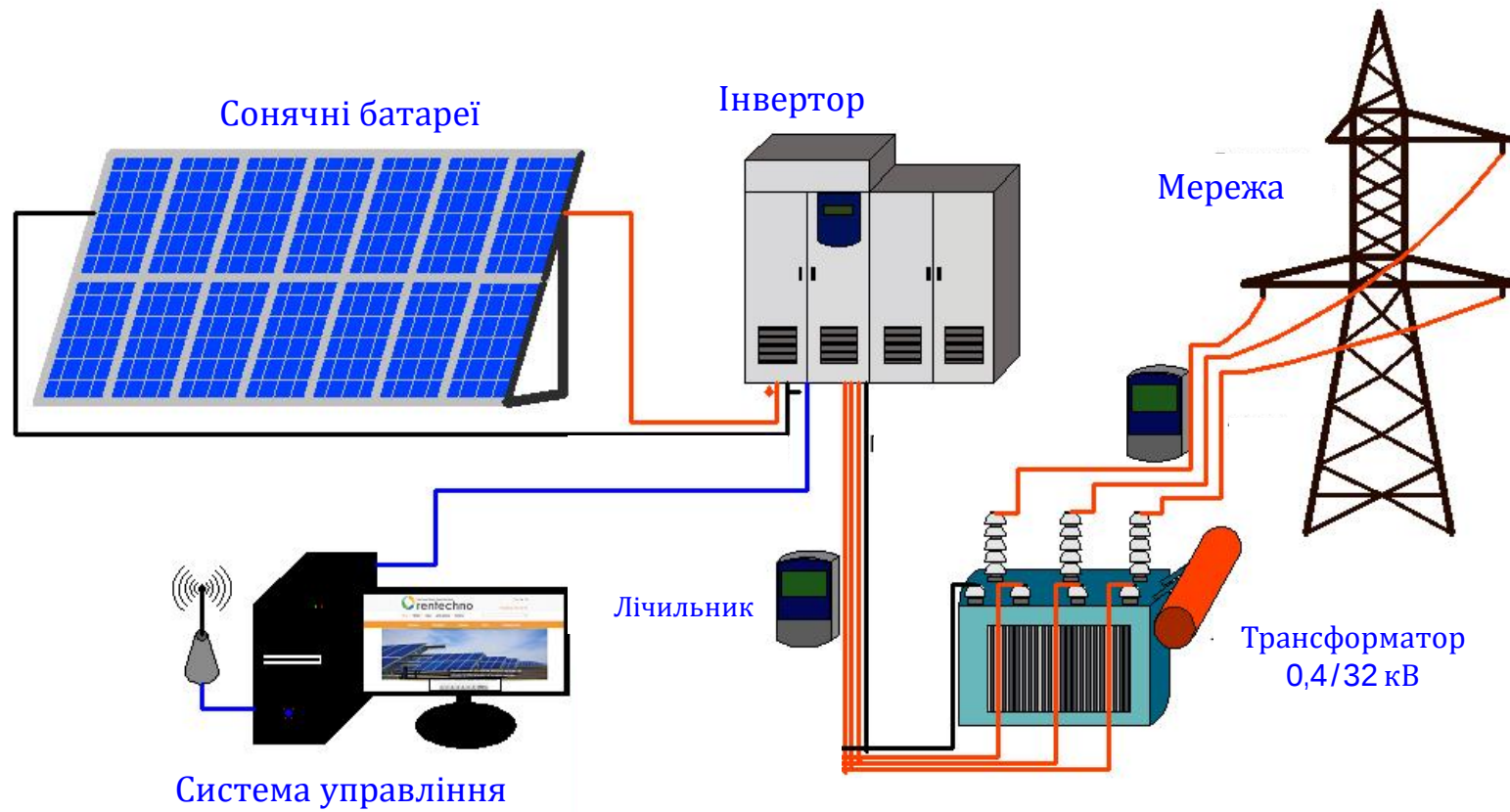
Товщина елемента 100 нм;

Колір різний: від жовтого, червоного синього або фіолетового;

Зовнішній вигляд – однорідний.

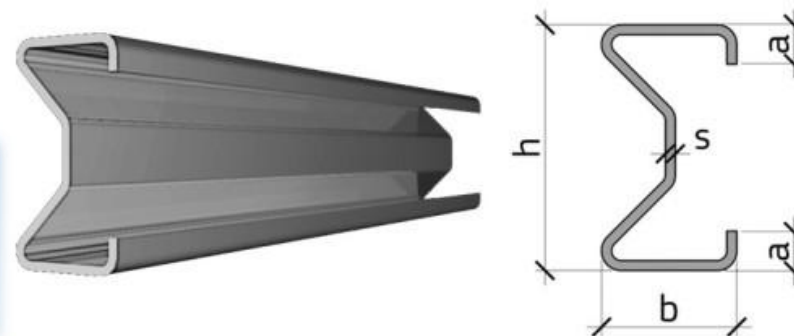


Принципова схема сонячної електростанції



Особливості установки сонячних панелей

1. Вирівнювання площадки
2. Забивка сигма-свай



h, мм	b, мм	a/S, мм	L, м
100	55	16/4,0	2,0

*Переваги - висока міцність
при мінімальній товщині стінки*

Глибина забивки – 1,5-1,7 м

ВАЖЛИВО!

При установці не використовується важка техніка; отримана технологія не тільки безпечна при застосуванні на схилах з нахилом до 25-35° – вона дозволяє укріпити їх та запобігти зсувам ґрунту

Особливості установки сонячних панелей

3. Встановлення опорних металоконструкцій



Формуються “столи” під рами з панелями з оптимальним кутом нахилу до горизонту (35°)



Особливості установки сонячних панелей

3. Встановлення опорних металоконструкцій



*Особливості монтажу з
застосуванням алюмінієвих
несучих частин*



Особливості установки сонячних панелей

4. Підготовка траншей для прокладки підземних кабелів



Кабелі постійного струму прокладаються безпосередньо по металоконструкціях для з'єднання рядів батарей і подальшої комутації з інверторами.

Кабелі змінного струму – розміщуються в підземних траншеях в гофротрубах. По них змінний струм напругою 0,4 кВ подається на трансформаторні підстанції 0,4/32кВ. Для підключення до загальної енергосітки (опора 32кВ) буде використано повітряні лінії електропередачі.

Особливості установки сонячних панелей

5. Прокладка кабелів та підготовка розводки електромережі включно з трансформаторними підстанціями,



Особливості установки сонячних панелей

6. Монтаж панелей



Особливості установки сонячних панелей

7. Монтаж інверторів (може здійснюватися в окремому операторному приміщенні збірно-модульного типу)



Особливості установки сонячних панелей

7. Пуско-налагоджувальні роботи



Особливості установки сонячних панелей

8. Облаштування захисту території



Фотоелектричні перетворювачі з р-п –переходами

Переваги

ККД:
30-32% (лабораторні зразки)
15-20% (комерційні зразки)

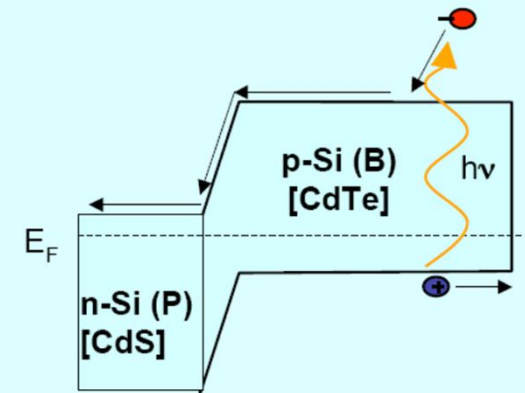
Недоліки

дороговизна, складність
та токсичність
виробництва,
температурна деградація



Silicon Photovoltaic Cells

кремнієві сонячні елементи



Charge separation by electric

Розділення фотогенерованих носіїв заряду відбувається в електричному полі переходу між напівпровідниковими матеріалами з р- та n-типами провідності

Застосування оксидних напівпровідникових наноматеріалів



Глобальна мета

Розробка дешевих та ефективних фотоелектричних перетворювачів



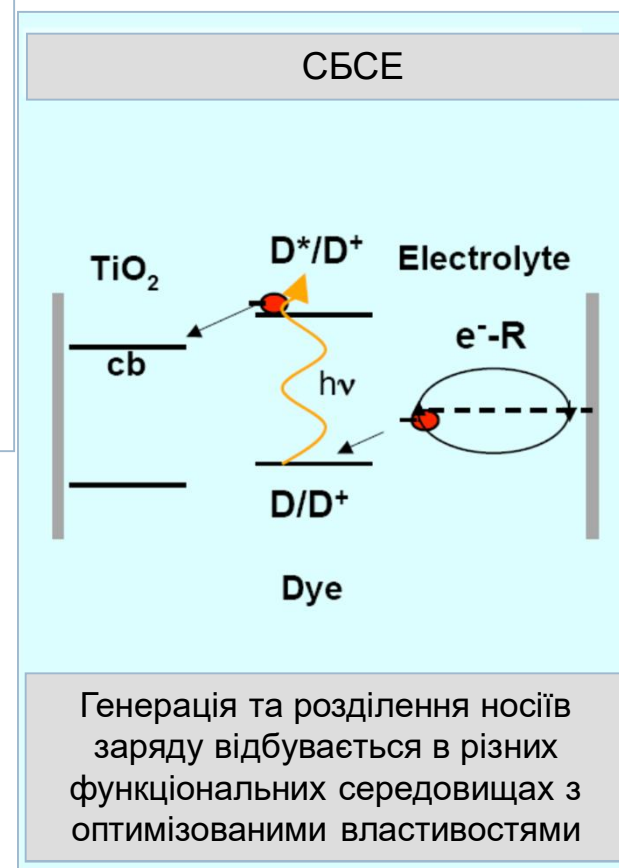
Фотоелектричні перетворювачі на основі сенсibilізованих напівпровідникових наноматеріалів

Переваги

не використовуються чисті матеріали та складні технологічні процеси;
ККД зростає з ростом температури;
двостороння конфігурація;
мала чутливість до змін кута падіння променів;
малий вплив на навколишнє середовище;

ККД

до 11% (рідинні СБСЕ)
і до 2-3% (твердотільні СБСЕ)

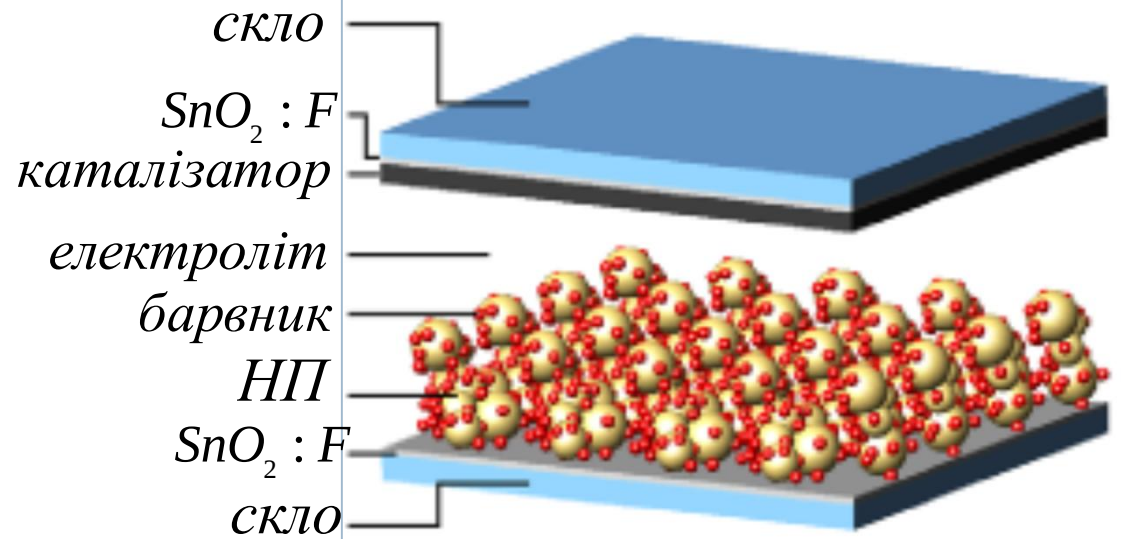
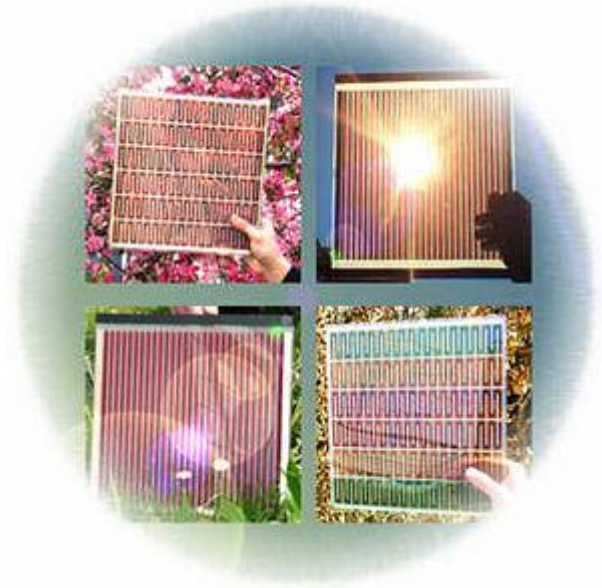


Принцип дії сенсibilізованих барвниками сонячних елементів

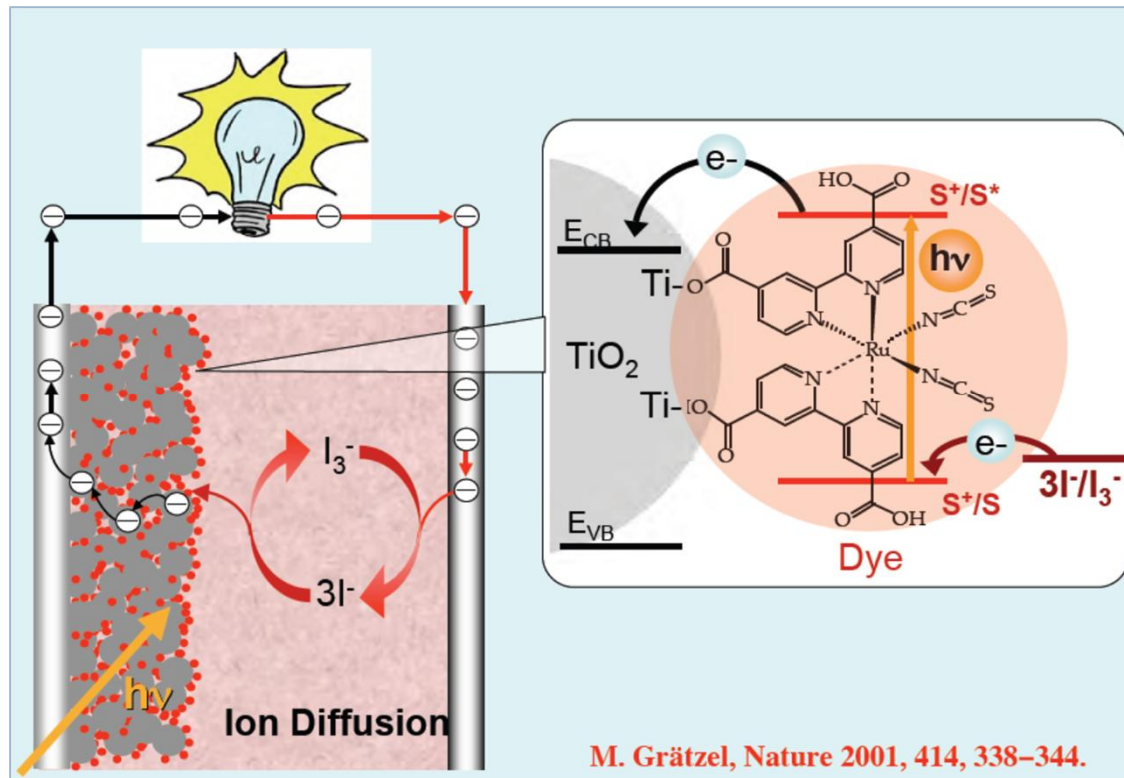
Робочий матеріал

сенсibilізований барвником
нанодисперсний оксидний
напівпровідник
 TiO_2 , ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5

Компоновка СБСЕ

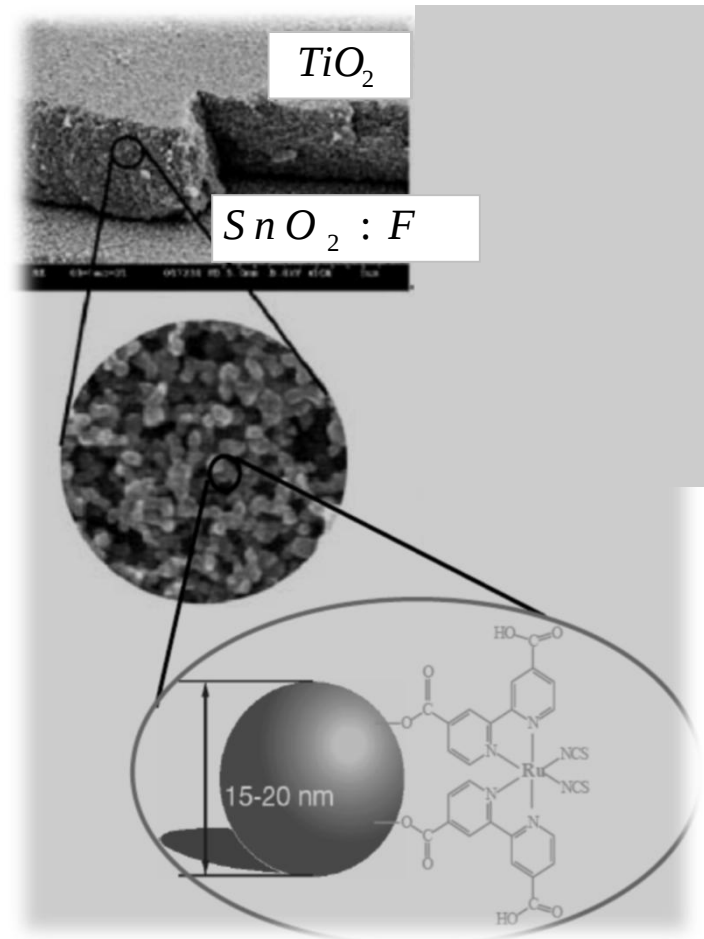


Принцип дії сенсibilізованих барвниками сонячних елементів

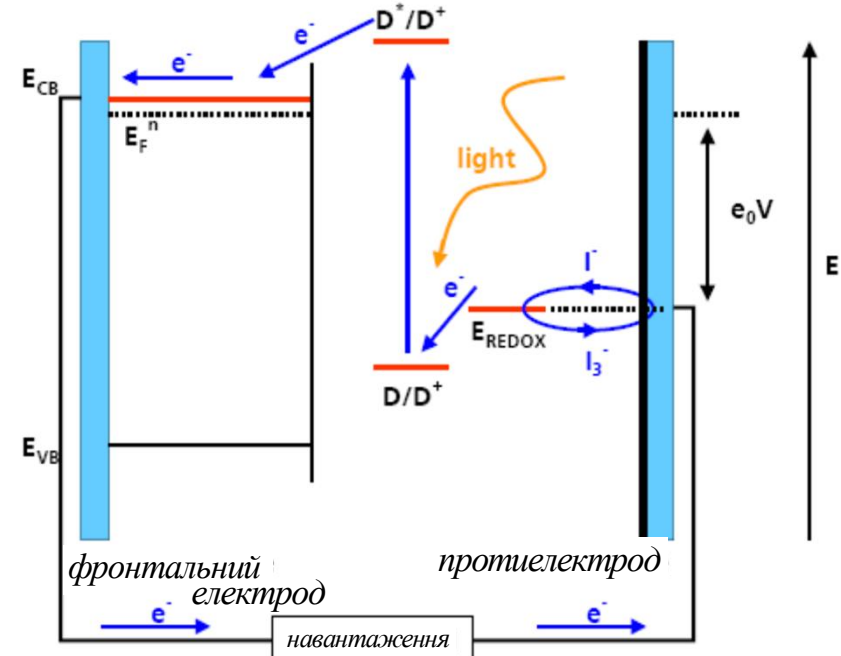
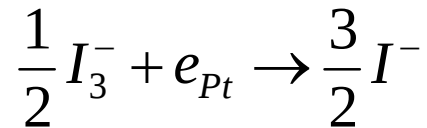
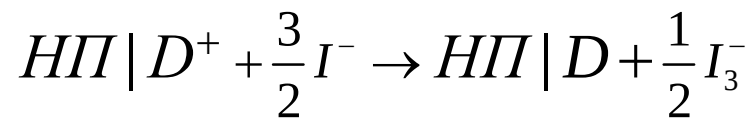
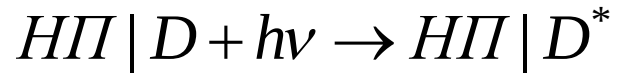


Характеристики TiO₂

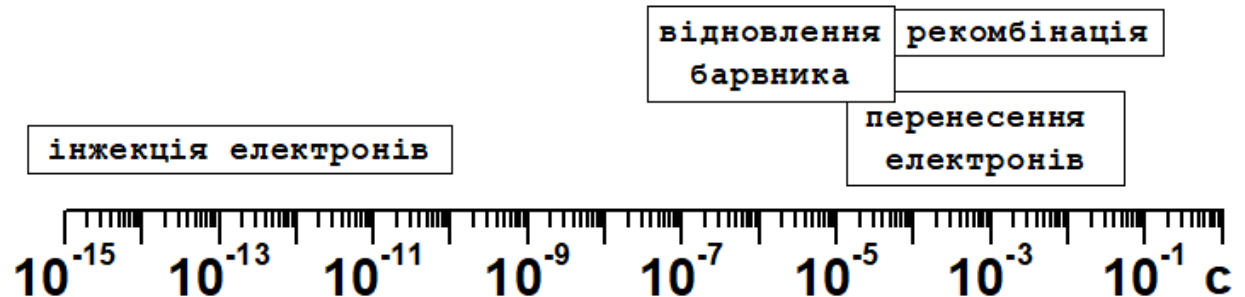
питома площа поверхні 30-150 м²/г,
типова пористість 50-65%,
середній розмір частинок 15-20 нм,
середній розмір пор 15 нм



Робочий цикл СБСЕ



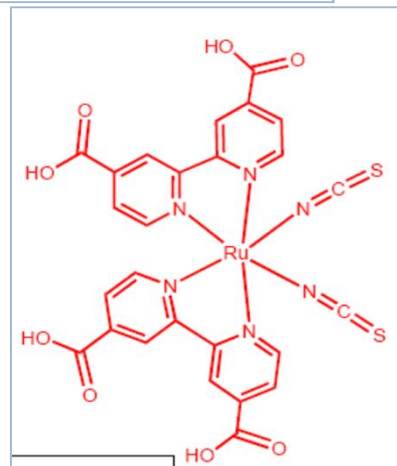
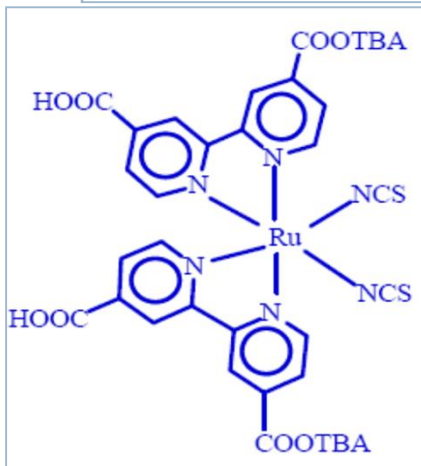
КЛЮЧОВИЙ МОМЕНТ



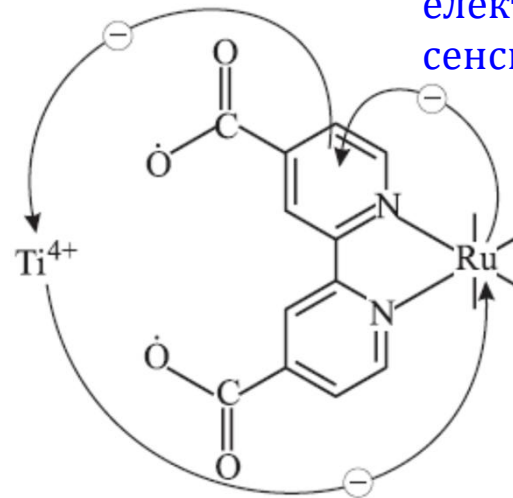
Барвник - сенсibilізатор

Неорганічні

поліпіридилні комплекси Ru та Os, порфірини, фталоціаніни



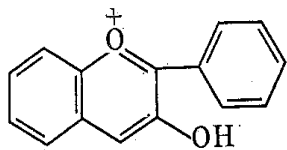
електронні переходи
сенсibilізатор – TiO_2



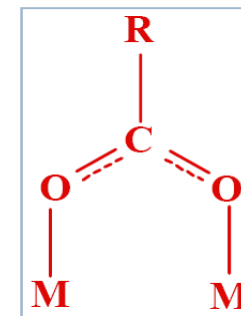
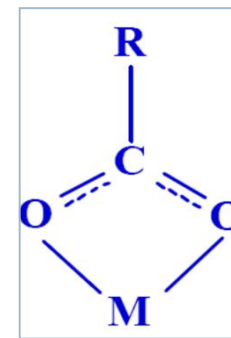
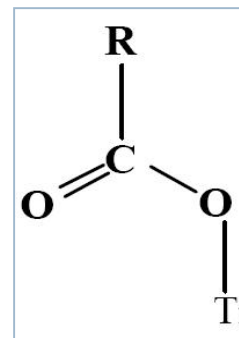
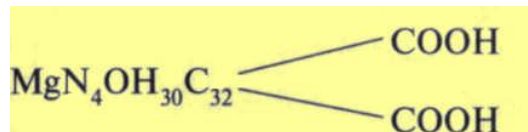
Варіанти імобілізації барвника на
поверхні TiO_2 через карбоксильні групи

Органічні

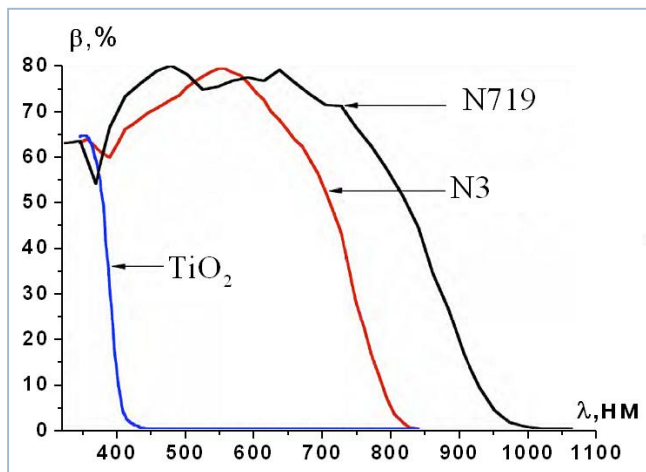
Антоціаніни, хлорофіли



Антоціан



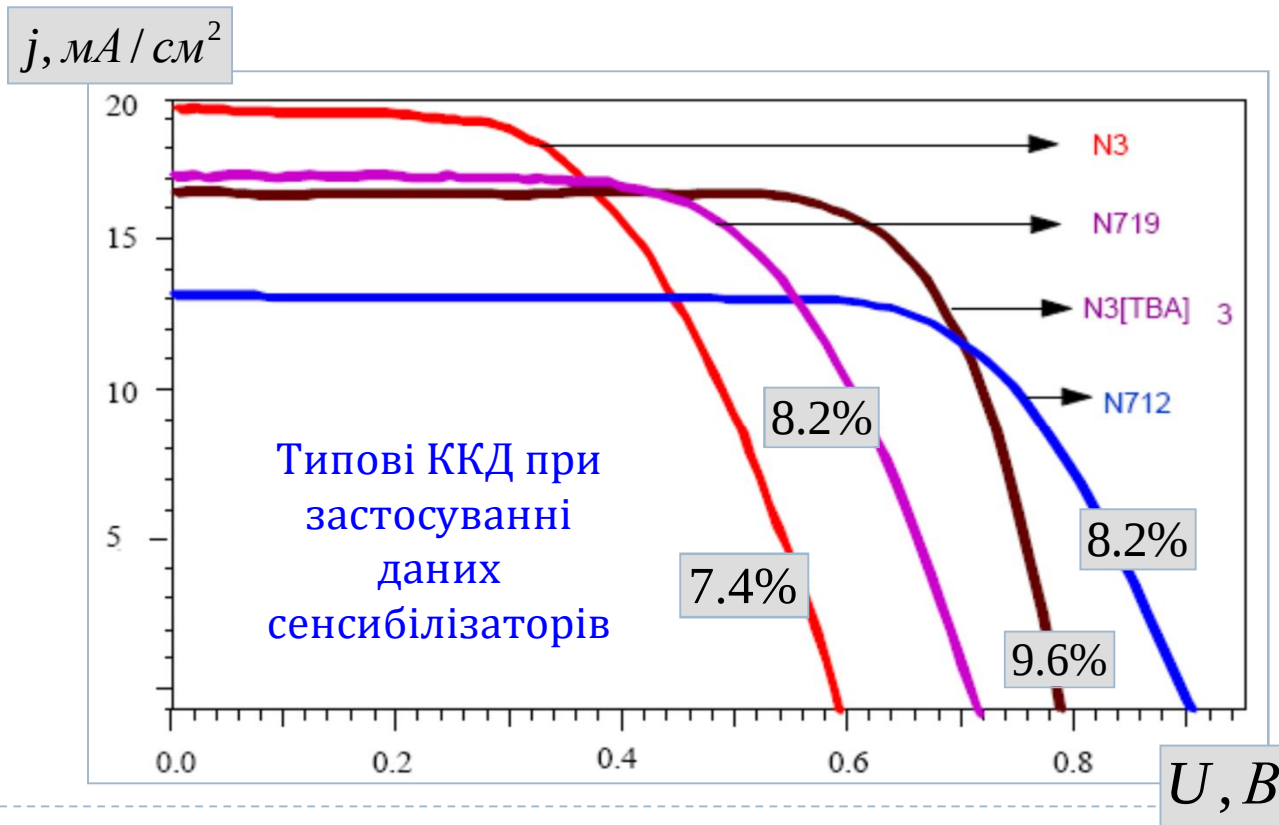
Хемосорбція забезпечується карбоксилатними групами



Спектральна залежність коефіцієнта фотон-електронного перетворення

NCS-групи забезпечують поглинання у видимій області спектру

Вольт-амперні характеристики СБСЕ з Ru-барвниками



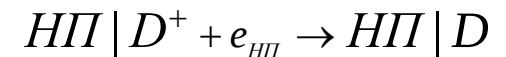
Напрямки підвищення ефективності та стабільності роботи СБСЕ

- розробка високоефективних технологій синтезу матеріалів
 - з контрольованими характеристиками та заданою морфологією
 - підбір комплексу матеріалів – оксидний напівпровідник /
 - барвник-сенсibilізатор / електроліт
 - зменшення ймовірності втрат носіїв шляхом
 - коригування електронної структури приповерхневого шару TiO₂
 - отримання структурно впорядкованих плівок TiO₂ з уніформним розподілом пор за розмірами та створеними каналами провідності
 - перехід від рідинних електролітів до твердотільних зі збереженням ККД
-

Механізми втрат при генерації струму в СБСЕ

•Релаксація збудженого стану молекули барвника без інжекції електрона в НП

•Рекомбінація електрона з зони провідності TiO₂ з окисленою молекулою барвника до того, як барвник відновлюється з електроліту



•Рекомбінація електронів в НП з дірками електроліту





Найбільша сонячна електростанція

Станція Ivanpah Solar розташована в пустелі Мохаве / Mojave / , в трьох годинах поїздки на схід від Лос-Анжелеса. Її будівництво велось близько 3-х років та коштувало 2 млрд. 200 млн. доларів. Сонячна енергія використовується станцією навіть після заходу сонця завдяки можливості акумулювання енергії. Секрет безперебійної роботи геліоустановки в трьох башнях, що оточені тисячами дзеркал.

Кожен дзеркальний модуль - це система з двох великих дзеркал , розміром як гаражні ворота. Такий модуль називається - геліостат. Станція складається з 173 000 таких геліостатів, які спрямовують сонячні промені на вершини трьох надвисоких веж, які знаходяться в центрі. Кожен геліостат рухомий та за допомогою комп'ютера всі дзеркала обертаються за сонцем. Таким чином сонячні промені попадають до веж на протязі всього світлового дня.





Найбільша сонячна електростанція

Висота кожної вежі 148 метрів. На вершині встановлених веж знаходяться котли з рідиною, яка внаслідок нагріву сонячними променями, які направляються дзеркалами, перетворюється в пару. Температура в котлах може підніматись до 700 C.

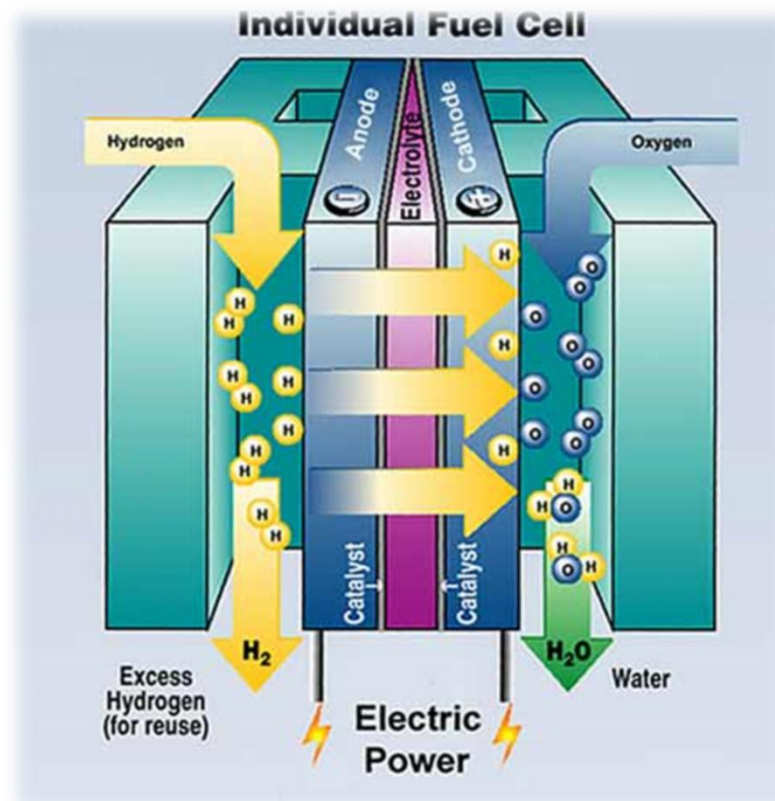
Загальна потужність Ivanpah Solar - 392 МВт . Вся ця потужність пари передається вниз вежі - на турбіни, які виробляють електроенергію. Великою перевагою геліотермальних електростанцій перед звичайними сонячними панелями являється можливість акумулювати надлишки енергії , а значить працювати і після заходу сонця. Перегріта рідина накопичується в спеціальних об'ємних сховищах і вночі використовується для роботи турбін та виробництва електроенергії. Сховища можуть забезпечити роботу турбін до 15 годин на повній потужності.



Лекція 8

Паливні елементи

1. Паливний елемент
2. Порівняння принципів дії ДВЗ і ПЕ
3. Принцип дії паливного елемента
4. Типи паливних елементів
5. Термодинаміка паливного елемента
6. Напруга паливного елемента
7. Втрати напруги
8. Рівняння Батлера-Фольмера
9. Як зменшити втрати?
10. Твердополімерний паливний елемент
11. Електроліт (мембрана)
12. Каталізатори. Виготовлення електрода
13. Типова поляризаційна крива
14. Проблеми полімерних ПЕ
15. ПЕ прямого окислення органічних сполук
16. ПЕ прямого окислення метанолу
17. Твердотільно-оксидний ПЕ
18. Твердотільно-оксидний ПЕ: принцип дії
19. Твердотільно-оксидний ПЕ: характеристики



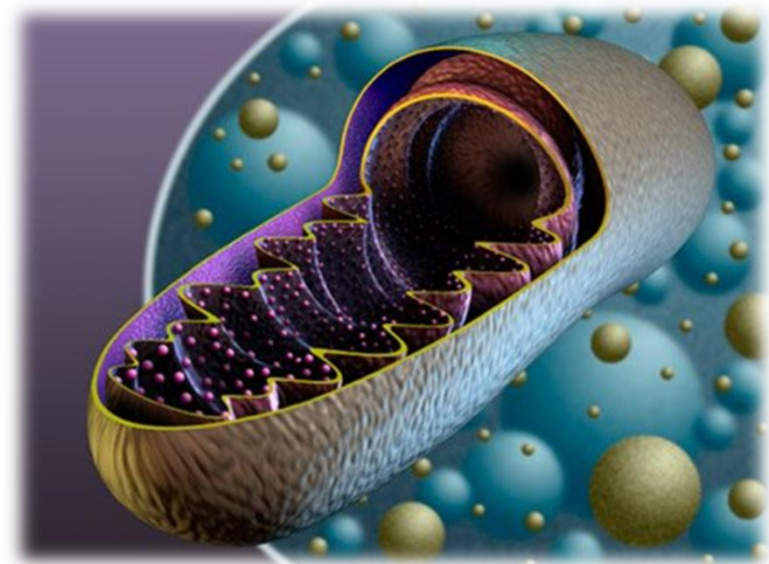
Паливний елемент

Паливний елемент - електрохімічний пристрій, в якому речовини, необхідні для електрохімічної реакції подаються ззовні - на відміну від обмеженої кількості речовин та енергії, що є у запасі у звичайному гальванічному елементі або акумуляторі.

Паливні елементи здійснюють перетворення хімічної енергії палива (водню або лужного металу) у електрику, оминаючи малоефективні процеси горіння.

Природним паливним елементом є мітохондрія живої клітини.

Мітохондрії переробляють органічне «пальне» - жирні кислоти, синтезуючи АТФ - універсальне джерело енергії для всіх біохімічних процесів в живих організмах, одночасно створюючи різницю електричних потенціалів на своїй зовнішній мембрані.



Мітохондрія клітини



Порівняння принципів дії ДВЗ і ПЕ



Двигун внутрішнього згорання

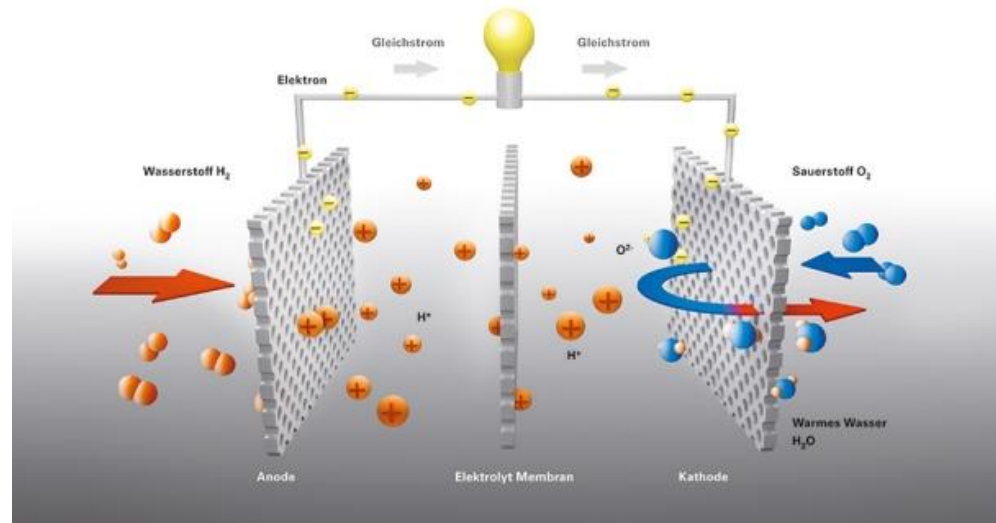
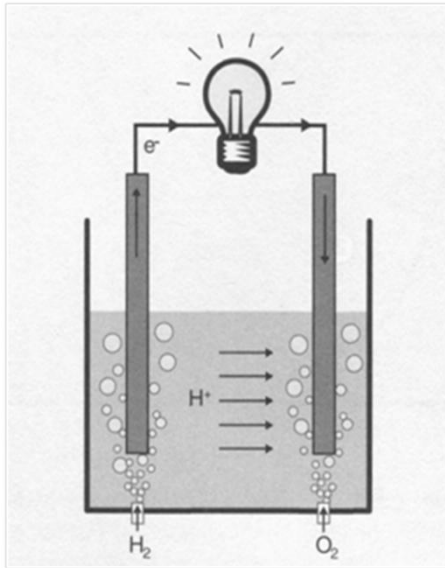
- перетворює хімічну енергію палива і окислювача в механічну
- механічна енергія в генераторі перетворюється в електроенергію

Паливний елемент

- безпосередньо перетворює хімічну енергію палива і окислювача в електроенергію
- принцип - поділ процесів за участю палива і окислювача

Паливні елементи не можуть зберігати електричну енергію, як акумуляторні батареї, але для випадків генераторів що використовують непостійні джерела енергії (сонце, вітер), вони спільно з електролізерами, компресорами і ємностями для зберігання палива (наприклад, балони для водню) утворюють пристрій для зберігання енергії.

Принцип дії паливного елемента



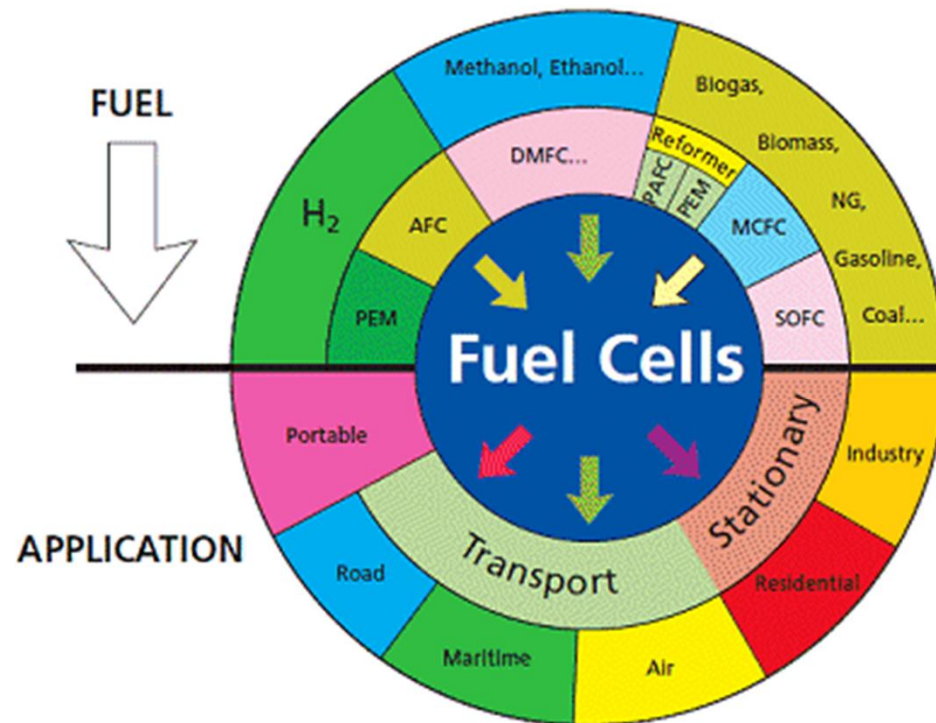
Воднево-кисневий паливний елемент з протонообмінною мембраною (з полімерним електролітом) містить протонопровідну полімерну мембрану, яка розділяє два електроди - анод і катод. Кожен електрод є вугільною пластиною (матрицею з нанесеним каталізатором (платиною)).

На каталізаторі **анода** молекулярний водень дисоціює і втрачає електрони. Катіони водню проводяться через мембрану до катода, але електрони передаються у зовнішнє коло - мембрана не пропускає електрони.

На каталізаторі **катода** молекула кисню об'єднується з електроном, який підводиться з зовнішнього кола та протоном і утворює воду, яка є єдиним продуктом реакції (у вигляді пари або рідини).



Типи паливних елементів



Abbreviations

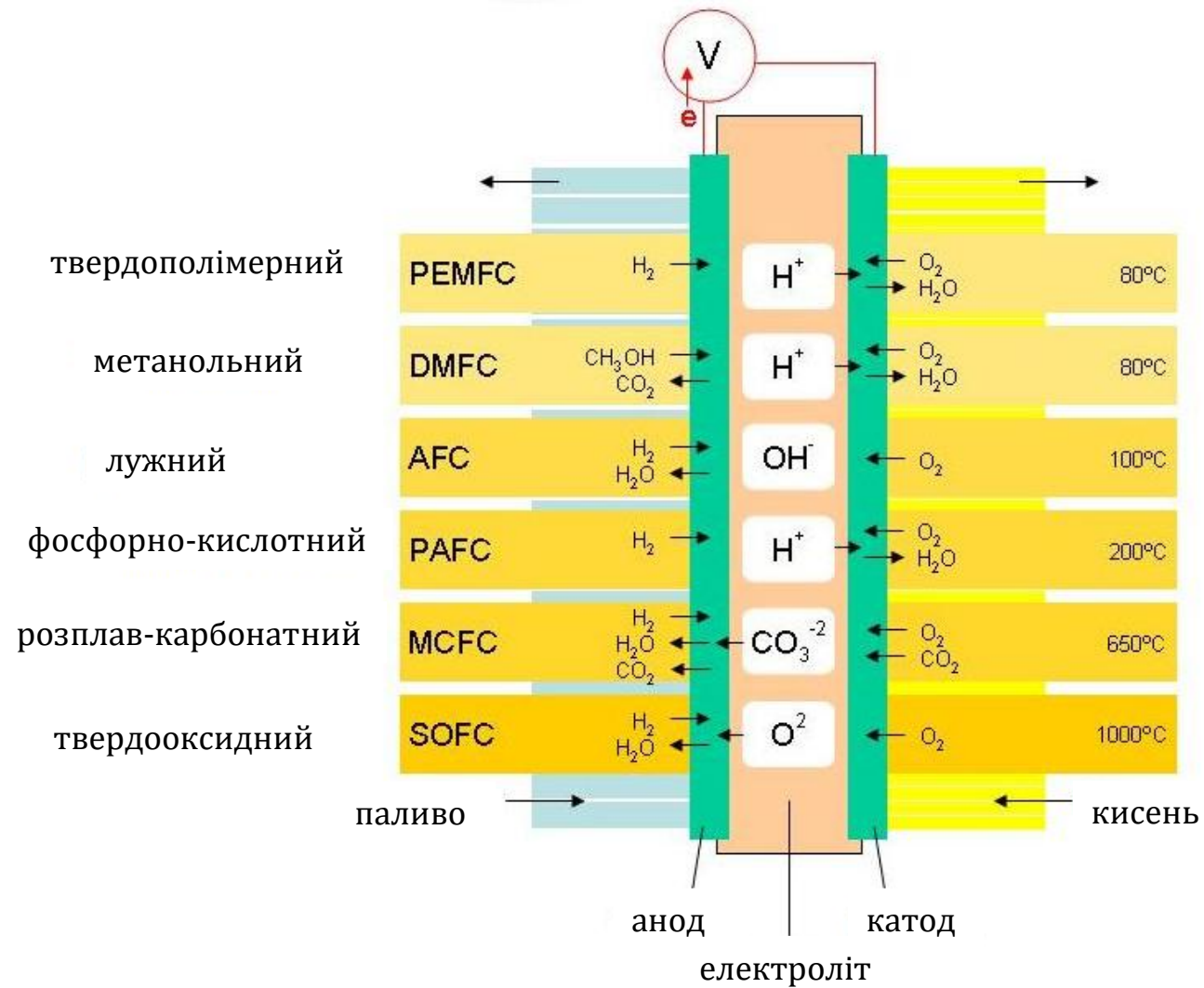
AFC	Alkaline Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
HT PEMFC	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Типи паливних елементів

Тип паливного елемента	Реакція на аноді	Електроліт	Реакція на катоді	Темпе- ратура, °C
Лужний <i>Alkaline fuel cells — AFC)</i>	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Розчин KOH	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	200
Протонно-мембранний (твердополімерний) <i>Proton-exchange membrane fuel cell — PEMFC)</i>	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Протонно-обмінна мембрана	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	80
Метанольний <i>Direct-methanol fuel cell — DMFC)</i>	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	Протонно-обмінна мембрана	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	60
Ортофосфорнокислотний <i>Phosphoric-acid fuel cells — PAFC)</i>	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Розчин фосфорної кислоти	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	200
На основі розплавленого карбонату <i>Molten-carbonate fuel cells — MCFC)</i>	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Розплавлений карбонат	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	650
Твердотільно-оксидний <i>Solid-oxide fuel cells — SOFC)</i>	$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Суміш оксидів	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	1000



Типи паливних елементів



Термодинаміка паливного елемента

Питання

чи є реакція в паливному елементі спонтанною?

яке максимальна напруга на паливному елементі, в якому протікає ця реакція?

$$W_{\text{електр, макс}} = -\Delta G_{\text{P, T}}$$

$\Delta G > 0$ несамовільний процес
(енергетично невигідний)

$\Delta G = 0$ рівновага

$\Delta G < 0$ самовільний процес
(енергетично вигідний)

Робота по перенесенню заряду Q залежить від напруги E :

$$W_{\text{електр, макс}} = E_{\text{макс}} Q$$

Заряд, що переноситься електронами :

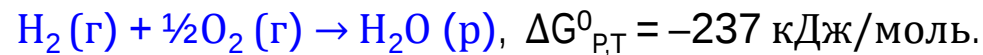
$$Q = nF$$

(n – число молів електронів, F – стала Фарадея)

↓
Об'єднання рівнянь

$$\Delta G_{\text{P, T}} = -nFE_{\text{макс}}$$

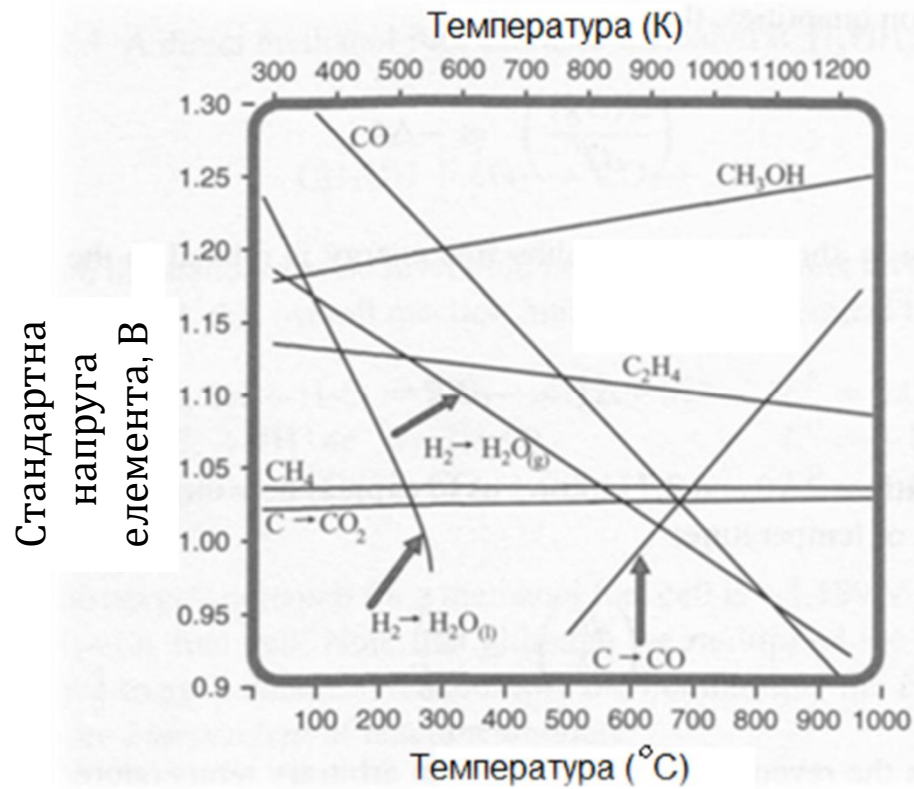
Розрахунок напруги паливного елемента



$$E_{\text{макс}}^0 = -(-237000 \text{ Дж/моль}) / 2 / 96485 \text{ Кл/моль} = \mathbf{1,23 \text{ В}}$$

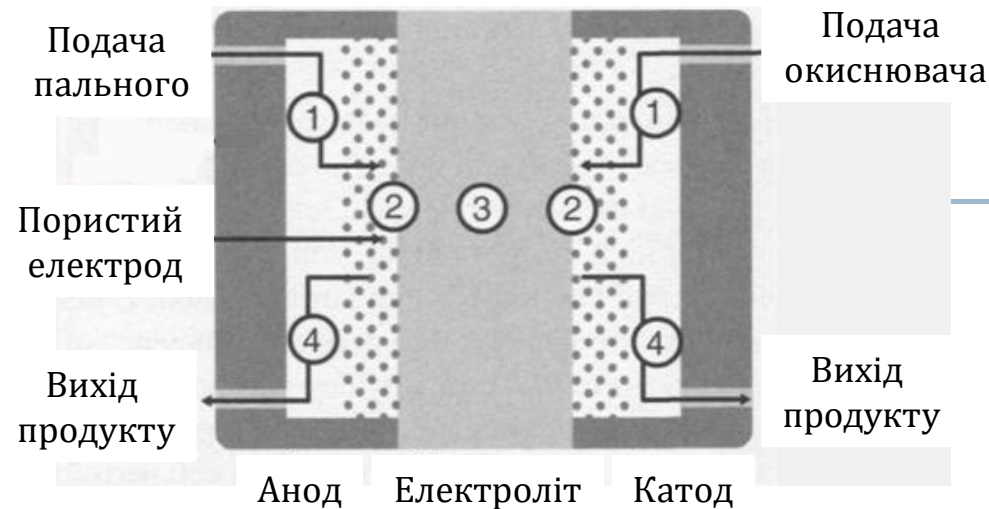
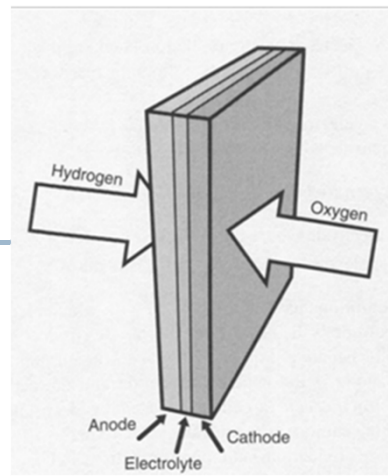


Напруга паливного елемента



Рівноважна напруга паливного елемента з киснем-окислювачем в залежності від температури і виду палива





Втрати напруги

1. Транспорт реагентів
2. Електрохімічна реакція (перенесення заряду)
3. Іонне перенесення в електроліті
4. Видалення продуктів реакції

$$U = E - \eta_{\text{акт}} - \eta_{\text{ом}} - \eta_{\text{конц}}$$

Активаційні втрати

причина – сповільнення електрохімічної реакції, стадія 2)

Омічні втрати

причина – сповільнення іонного і електронного переносу (стадія 3)

Концентраційні втрати

причина – сповільнення масопереносу реагентів і (чи) продуктів реакції (стадії 1 і 4)

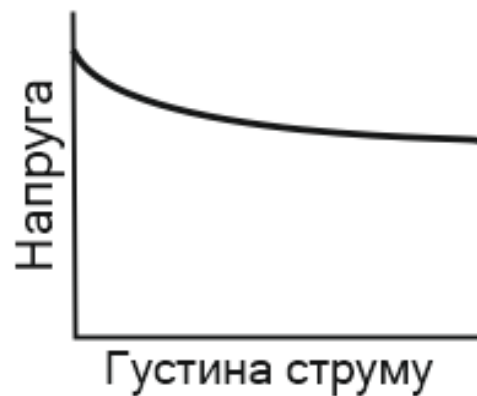


Втрати напруги

Рівноважна напруга



Активаційні втрати



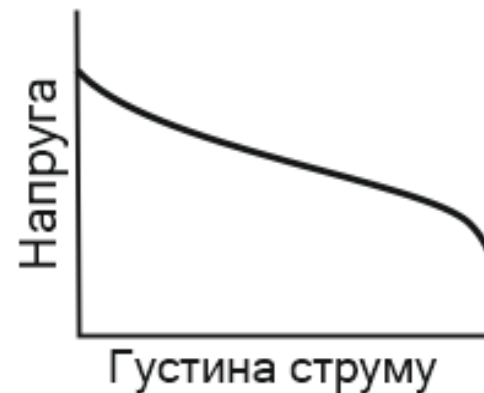
Омічні втрати



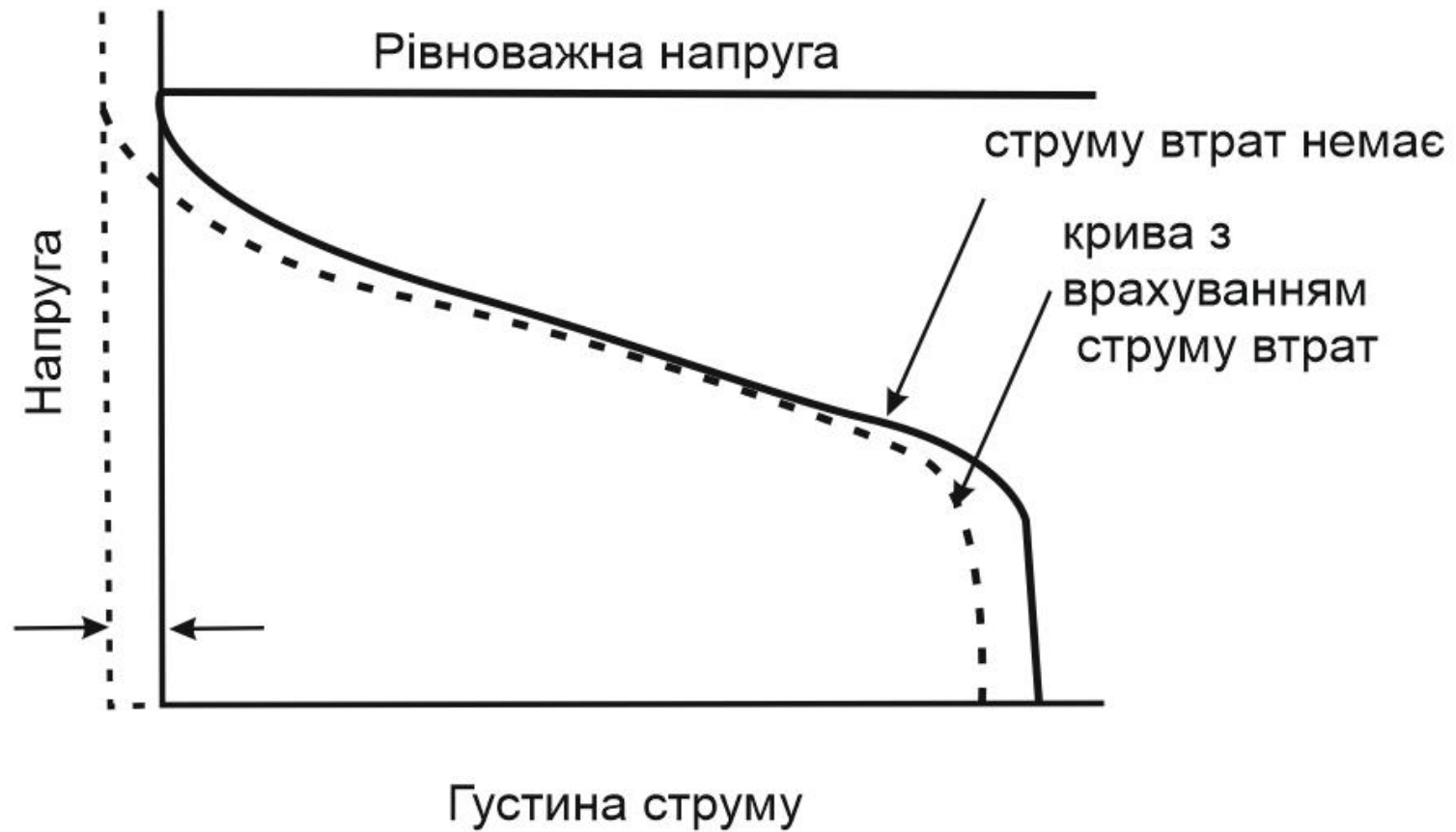
Концентраційні втрати



Вихідна напруга



Втрати напруги



Рівняння Батлера-Фольмера

Рівняння Батлера-Фольмера

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\}$$

j : Густина струму, A/m² (defined as $i = I/A$)

j_0 : рівноважна густина струму, A/m²

E : електродний потенціал, V

E_{eq} : рівноважний потенціал, V

T : температура, K

z : число електронів, що беруть участь в реакції

F : стала Фарадея

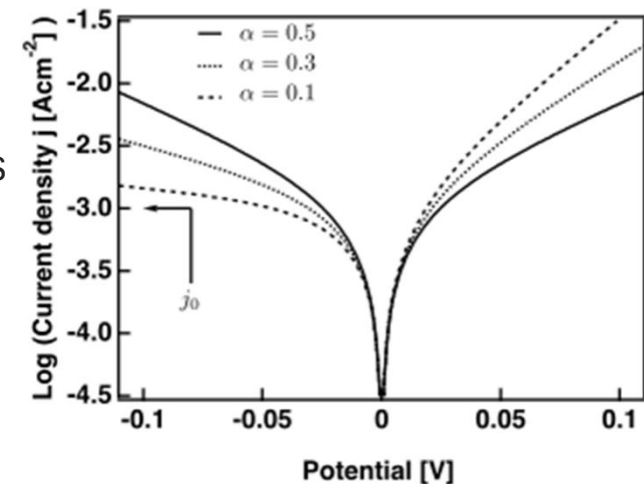
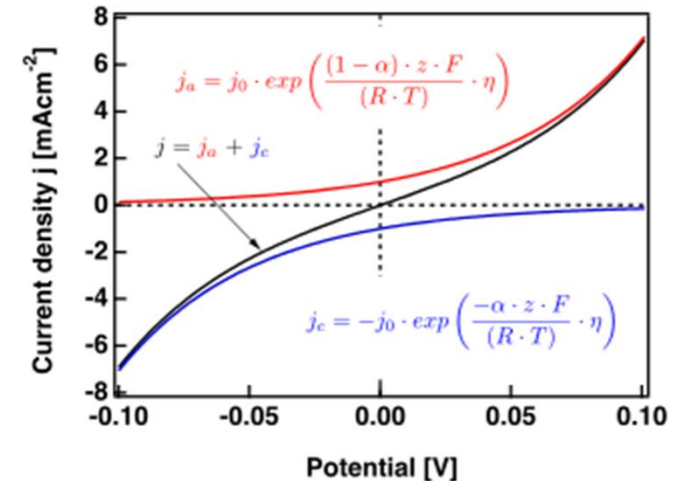
R : газова стала

α_c : катодний коефіцієнт переносу заряду, dimensionless

α_a : анодний коефіцієнт переносу заряду, dimensionless

η : активаційний передпотенціал

$$\eta = (E - E_{eq})$$



Рівняння описує, як струм через електрод залежить від електродного потенціалу

Як зменшити втрати ?

Активаційні втрати

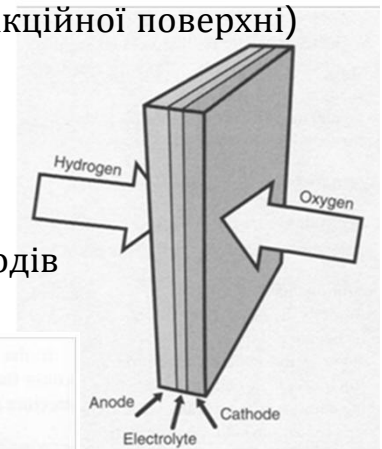
- збільшення струму обміну i_0
- збільшення концентрації реагентів
- зменшення активаційного бар'єру (електрокаталізатори)
- збільшення температури
- збільшення числа реакційних центрів (шорсткості реакційної поверхні)

закон Ома

$$\eta_{\text{ом}} = I \cdot R_{\text{ом}} = I \cdot (R_{\text{електронного провідника}} + R_{\text{іонного провідника}})$$

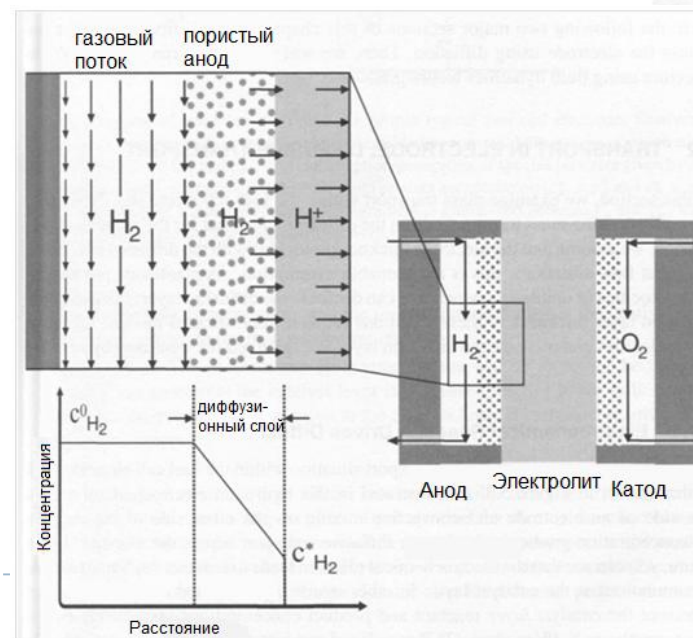
Омічні втрати

- збільшити електропровідність електроліту і електродів
- зменшити товщину електродів і електроліту

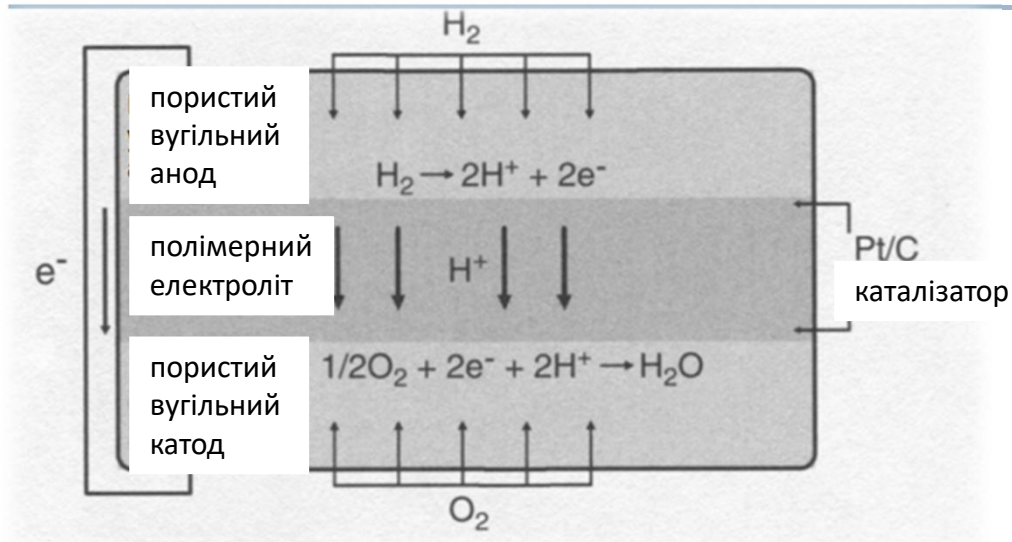


Концентраційні втрати

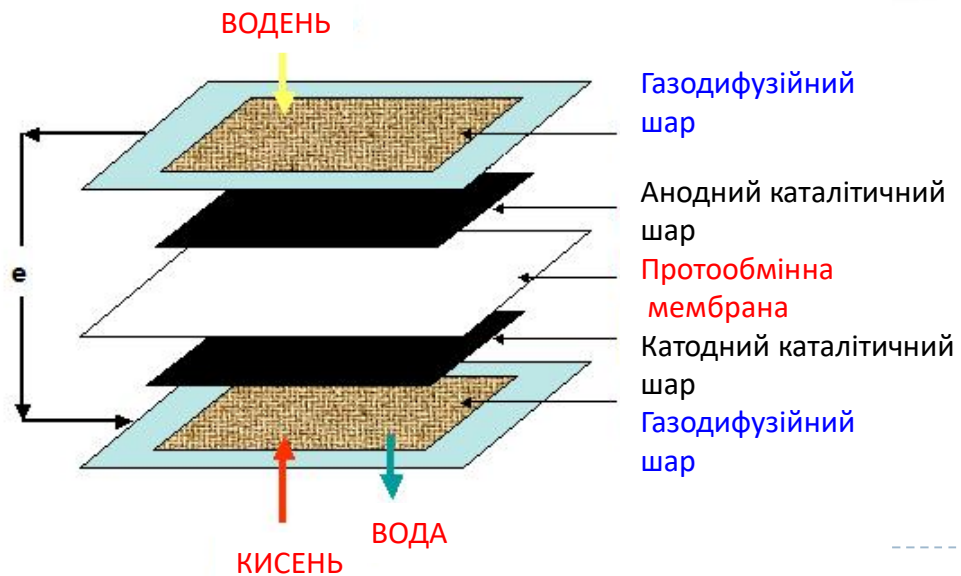
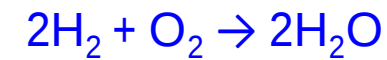
- примусова конвекція
- збільшення граничної густини струму
- високі концентрації реагенту
- високі значення коефіцієнта дифузії реагенту
- зниження товщини дифузійного шару



Твердополімерний паливний елемент

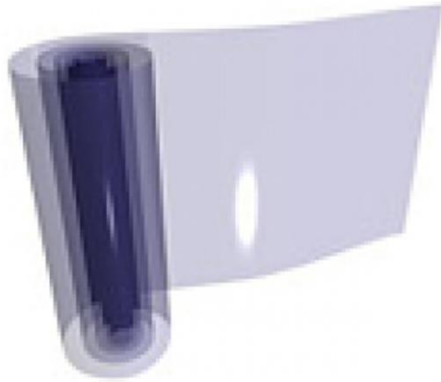
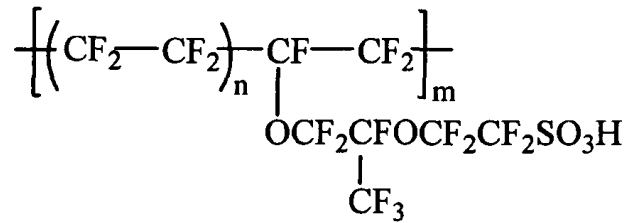


Струмоутворююча реакція

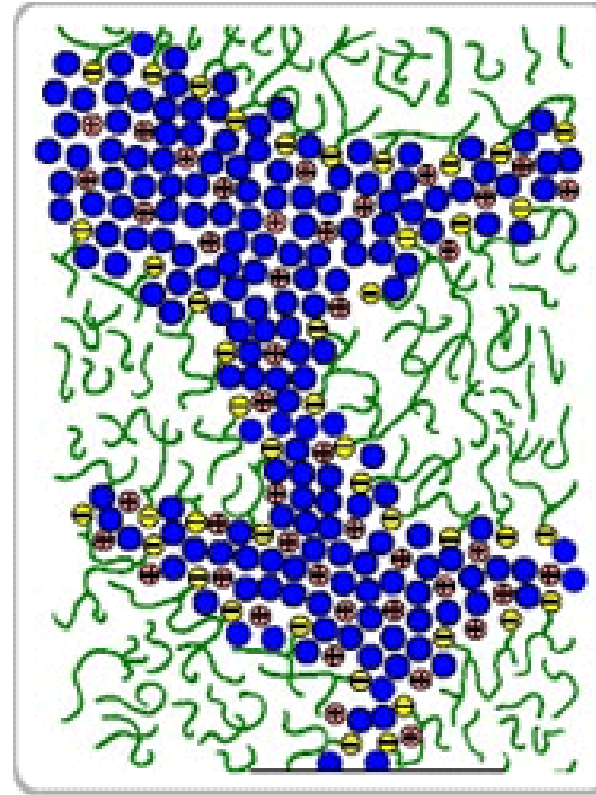


Робоча температура – 80-100 °C

Електроліт (мембрана)



Полімерна мембрана забезпечує провідність протонів, але не електронів. (Нафіон (Nafion), полібензімідазол)

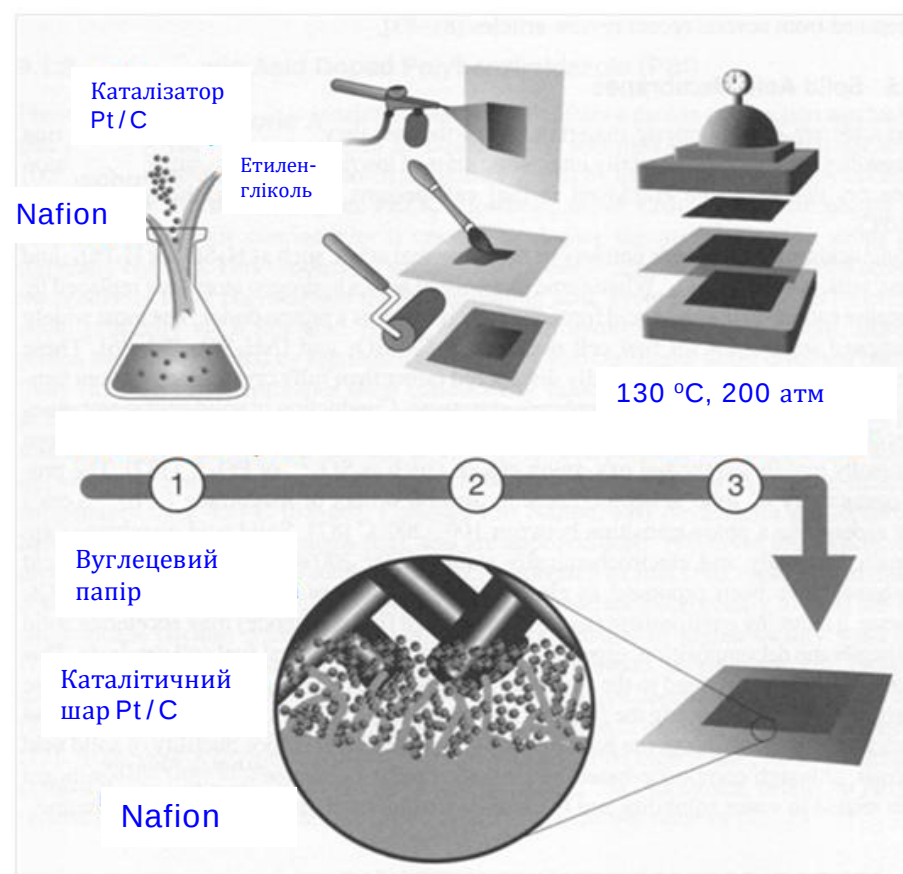


Каталізатори. Виготовлення електрода

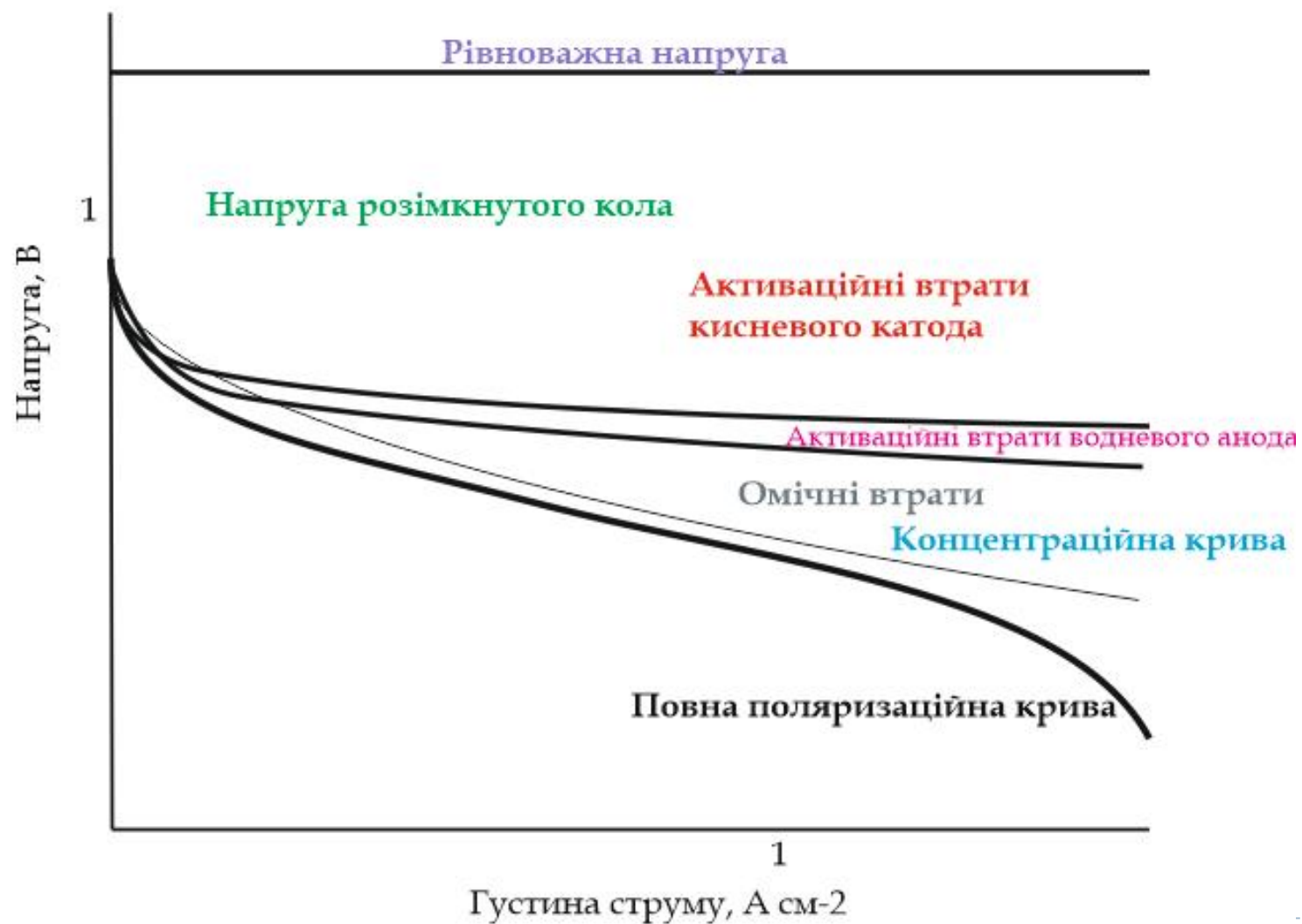
- Pt
- Pt, легована перехідними металами
- Fe, Co, Ni, Cr, Co
- сплави платини
- Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Mo, Pt-Sn, Pt-Ir
- вуглецевий носій (сажа, активоване вугілля, графіт) із середнім частинок 15-50 нм
- каталізатор у вигляді дрібних високодисперсних металевих частинок (близько 2-6 нм), нанесених на вуглецевий носій

На рисунку:

1. Виготовлення каталітичного чорнила
2. Нанесення чорнила
3. Горяче пресування



Типова поляризаційна крива



Проблеми полімерних ПЕ

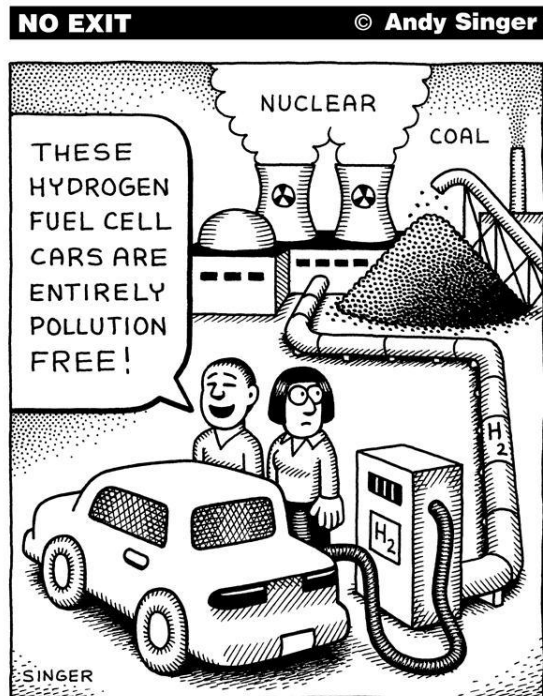
Надзвичайно висока вартість платиного каталізатора і мембрани пошук альтернативних дешевих протонпровідні мембран з прийнятною протонної провідністю рівня дорогого Nafion®

Невирішені наукові проблеми

- отруєння оксидом вуглецю (II)
- пошук анодних електрокаталізаторів, толерантних до CO
- високе перенапруження відновлення кисню
- пошук ефективних катодних електрокаталізаторів



ПЕ прямого окислення органічних сполук



Непряме окислення

Органічне паливо

Конверсія

Водень

П
Е

Електрика

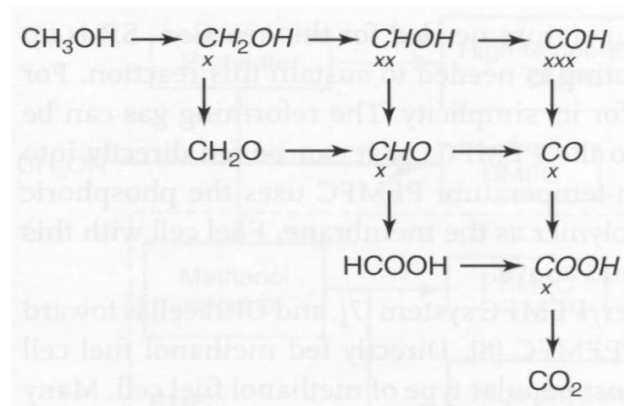
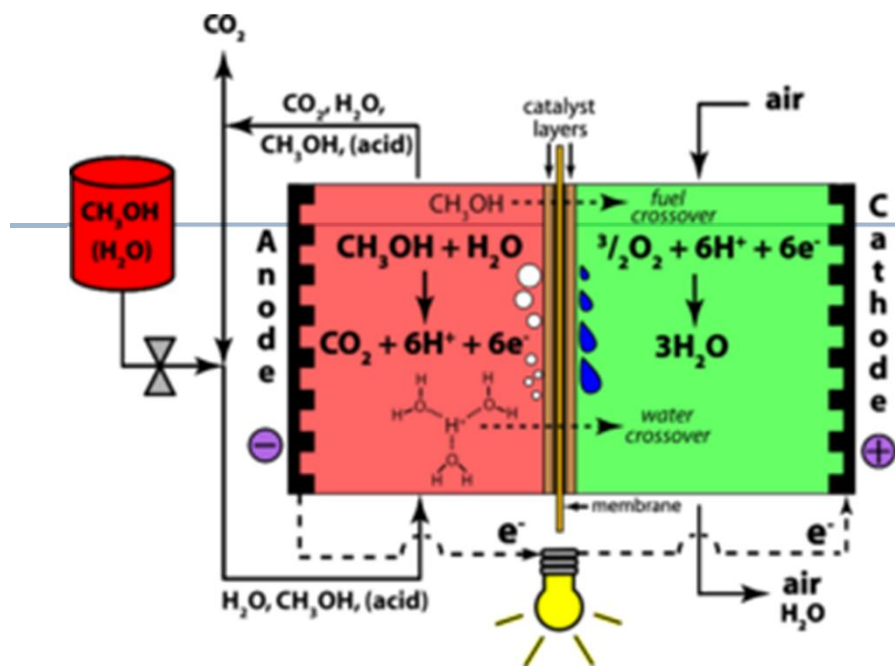
Пряме окислення

Органічне паливо

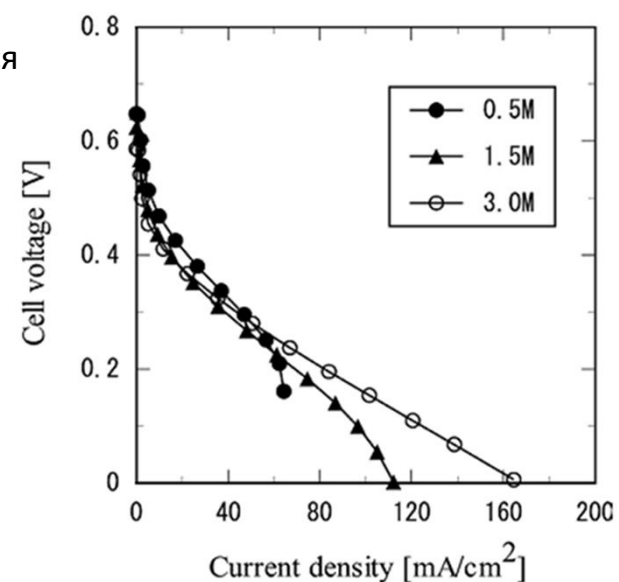
П
Е

Електрика

ПЕ прямого окислення метанолу



Метанол проникає у мембранний електроліт і переміщується з анодної в катодну камеру (**кросвер** метанолу)



дорогий каталізатор

висока температура!

Твердотільно-оксидний ПЕ

Керамічний електроліт

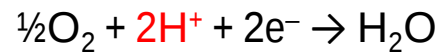
Провідність забезпечують іони кисню O^{2-}

► Твердополімерний ПЕ

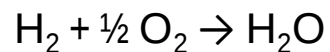
Анод:



Катод:

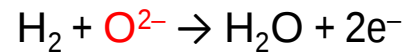


Струмотворча реакція:

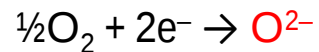


► Твердооксидний ПЕ

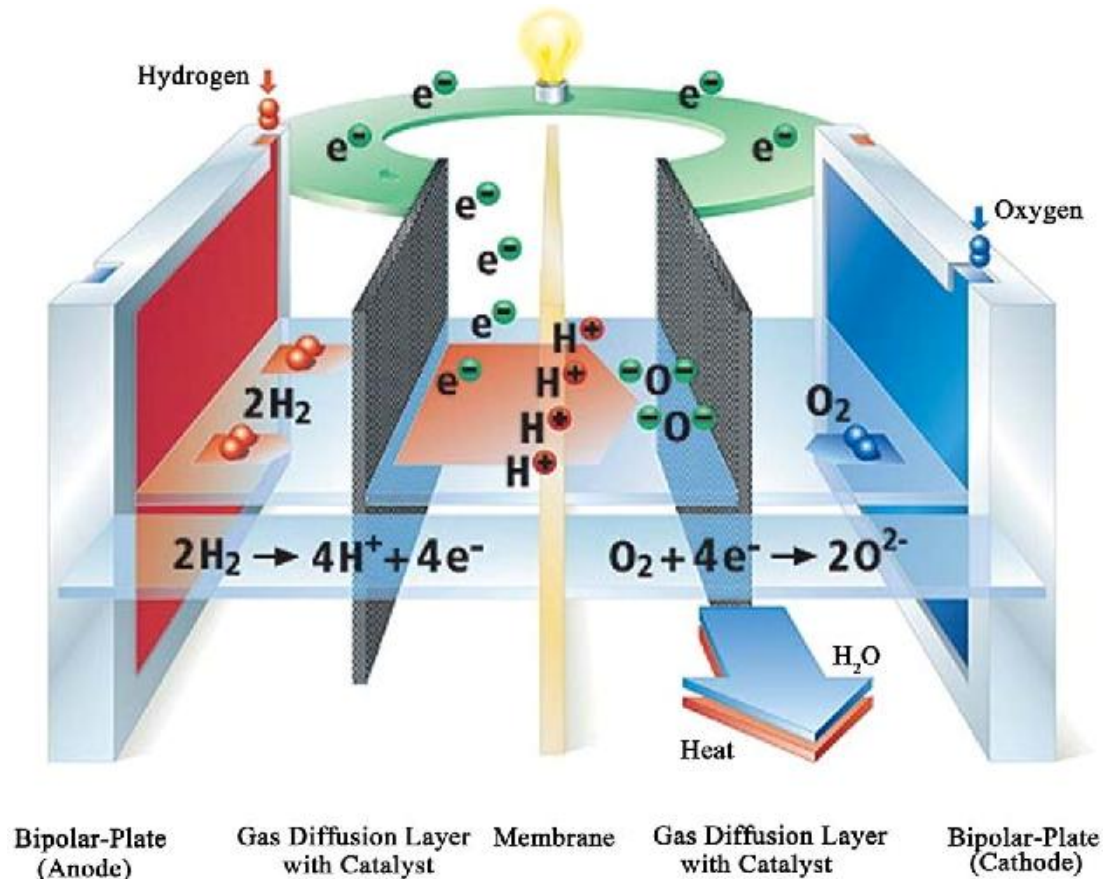
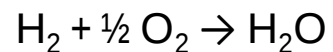
Анод:



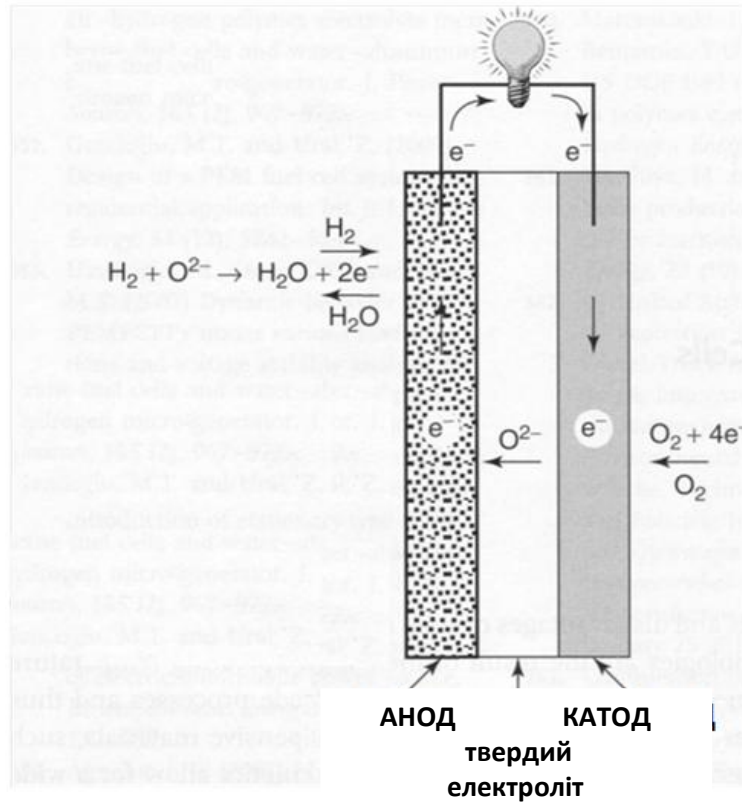
Катод:



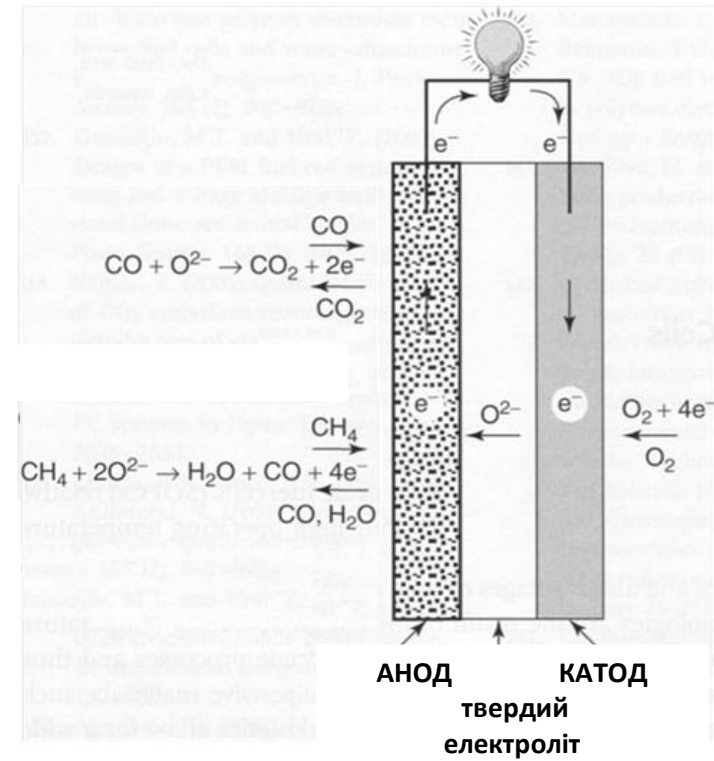
Струмотворча реакція:



Твердотільно-оксидний ПЕ



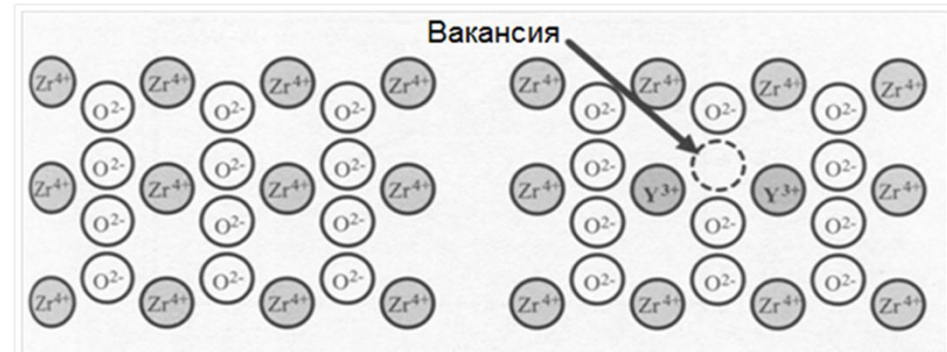
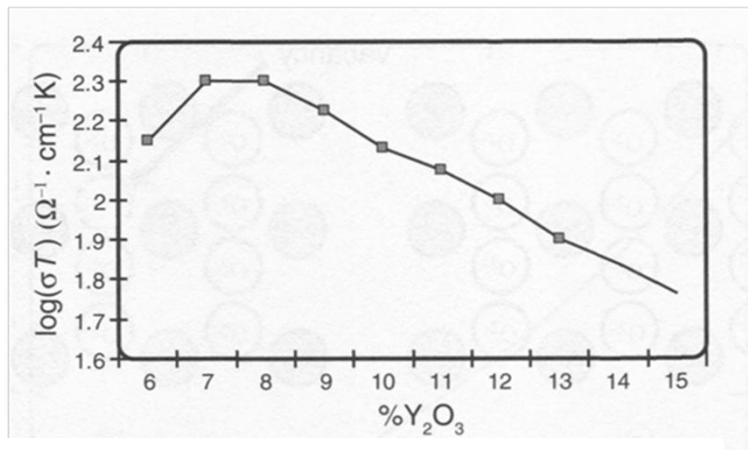
Водень



Метан або угарний газ

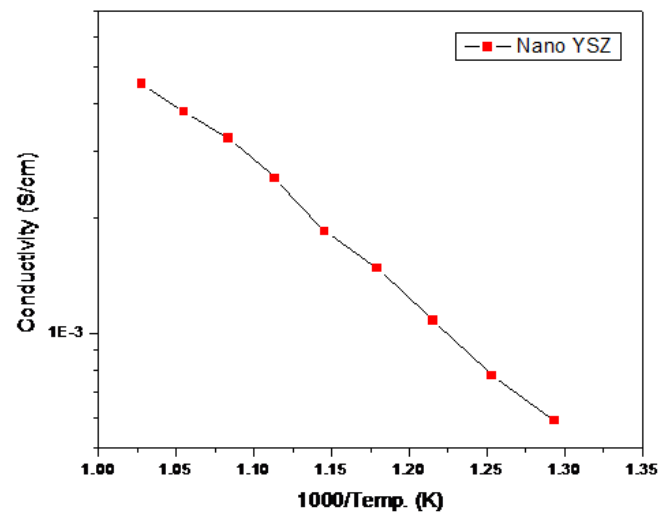
Матеріали для твердотільно-оксидних ПЕ

оксид цирконію (IV),
стабілізований оксидом ітрію (III)
 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ (8%)



чистий ZrO_2

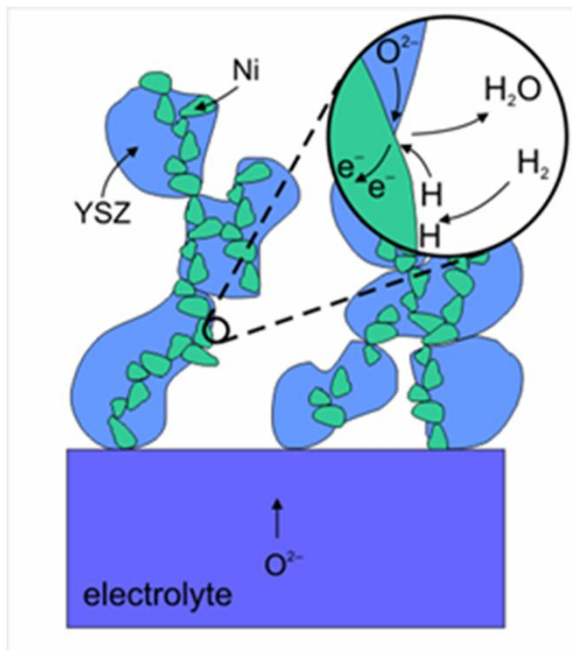
YSZ-електроліт



Твердотільно-оксидний ПЕ: принцип дії

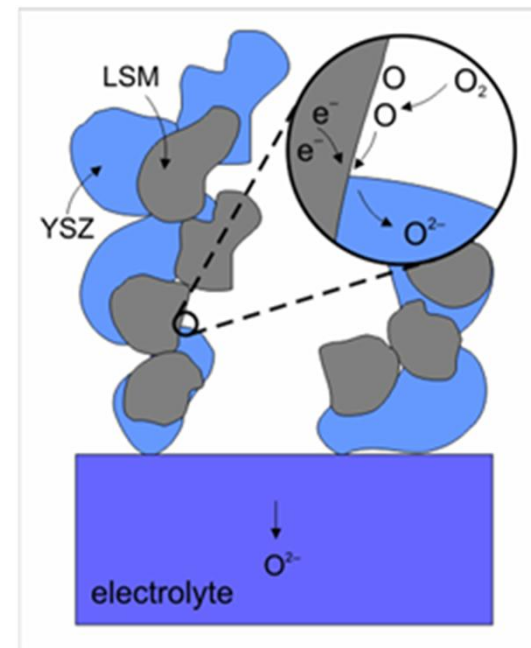
Анод

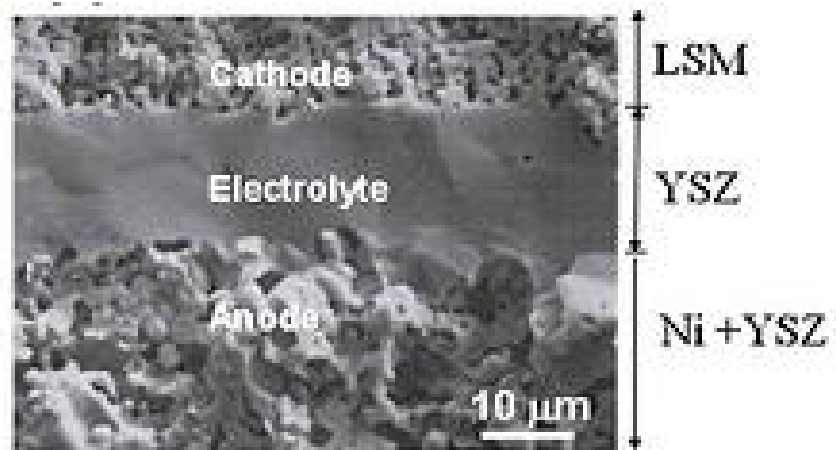
пориста металоцераміка з нікеля і YSZ;
електрони транспортуються через метал (нікель);
іони кисню – через легований оксид цирконію



Анод

пориста металоцераміка з нікелю і YSZ;
електрони транспортуються через манганат лантану-стронцію (LSM) $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$;
іони кисню – через легований оксид цирконію





Твердотільно-оксидний ПЕ:

характеристики

