

УДК 541.136.2

# НОВІ ІНТЕРКАЛЯЦІЙНО МОДИФІКОВАНІ СТРУКТУРИ ПРИРОДНИХ МІНЕРАЛІВ ДЛЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНОГО $\text{Li}^+$ - КАТІОННОГО ГЕНЕРУВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

**І. І. Григорчак**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*

E-mail: ivan\_gryg@ukr.net

**Р. Я. Швець**

Аспірант\*

E-mail: shvets\_roman@ukr.net

**Т. М. Біщанюк**

Аспірант\*

E-mail: tetiana.bishchaniuk@gmail.com

**В. І. Балук**

Інженер\*

E-mail: baluk10@mail.ru

**А. С. Курепа**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент\*

E-mail: andry.kur@gmail.com

**Ю. О. Кулик**

Кандидат фізико-математичних наук, асистент

Кафедра фізики металів

Львівський національний університет ім. І. Франка

вул. Університетська, 1, м. Львів, Україна, 79000

E-mail: kulyk2006@ukr.net

**Ю. І. Семенов**

Кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України

вул. Генерала Наумова, 17, Київ, Україна, 03164

E-mail: ysementsov@ukr.net

**Г. І. Довбешко**

Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Відділ фізики біологічних систем

Інститут фізики НАН України

пр. Науки, 46, Київ, Україна, 03028

E-mail: gd@iop.kiev.ua

\*Кафедра прикладної фізики і наноматеріалознавства

Національний університет "Львівська політехніка"

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

Експериментально обґрунтована можливість застосування природних мінералів гібситу ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), халькопїриту ( $\text{CuFeS}_2$ ) і мультиграфену для ефективного  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення. Показано, що відмінною особливістю літій-інтеркаляційного струмоутворення в досліджених структурах є та, що на нього впливає енергетична топологія поверхневих станів, яка виступає потужним „інструментом” для покращення енергетично-потужнісних спроможностей катодів літійових джерел струму

**Ключові слова:** гібсит, халькопїрит, мультиграфен, супрамолекулярна структура, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії

Експериментально обоснована возможность непосредственного применения природных минералов гибсита ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и мультиграфена для эффективного  $\text{Li}^+$ -интеркаляционного токообразования. Показано, что отличительной особенностью литий-интеркаляционного токообразования в исследованных структурах есть та, что на него влияет энергетическая топология поверхностных состояний, которая выступает мощным "инструментом" для улучшения энергетических мощностных возможностей катодов литиевых источников тока

**Ключевые слова:** гибсит, халькопирит, мультиграфен, супрамолекулярная структура, интеркаляция, энергия Гиббса, диаграмма Найквиста, коэффициент диффузии

## 1. Вступ

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадеевського накопичення енергії в якості як катодно-, так і анодно-активних матеріалів містять речовини, запаси яких на стадії

виснаження [1]. Водночас застосовувані нині синтетичні структури уже не можуть забезпечити везростаючі вимоги сучасної техніки: отриманні значення питомої ємності (для елементів, що є на ринку) не перевищують  $200 \text{ mA}^*\text{год/г}$ , що становить тільки  $\sim 1/20$  від теоретично можливої по відношенню до електрохі-

мічного еквіваленту літію. Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години електричної енергії та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим підходом є її формування з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому. Для цього вони повинні володіти структурою з наявною системою гостьових позицій і певною енергією впровадження катіонів літію, добрими дифузійними характеристиками, відповідною будовою енергетичного спектру [2], хімічною і електрохімічною стійкістю. Цим вимогам повною мірою можуть відповідати природні мінерали з шаруватою чи каналною структурою.

## 2. Аналіз літературних даних

В роботах [2, 3] була показана принципова можливість реалізації літій – катіонної струмоутворюючої реакції в шаруватому тальку та його модифікатах. В природі широко розповсюджений ще один клас мінералів, які володіють не тільки шаруватою структурою, але і містять додаткову систему гостьових позицій, локалізованих в шарах матриці. Це – гібсит –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , структура якого показана на рис. 1, *a* [4]. Беручи до уваги значення відстані між шарами (2,548 Å) та розмір гостьових позицій всередині шару ( $R=0,6\pm 0,7\text{Å}$ ) таку структуру можна представити як ансамбль паралельних гігантських макромолекул неорганічного краун-ефіру. Саме в таких структурах слід очікувати можливості прояву раніше не спостережуваного молекулярно – ситового ефекту під час інтеркаляції в шаруваті матриці. Молекулярно-ситовий ефект для такого неорганічного краун-ефіру по відношенню до катіонів невеликого розміру, особливо літію, виражений в більшій степені, ніж у його органічних аналогів [5].

Переважаючий масив робіт з інтеркаляції гідроксиду алюмінію був присвячений, головним чином, вивченню його реакційної здатності при взаємодії з солями літію [6–9], проте на сьогоднішній день за нашими даними відсутні публікації щодо застосування таких унікальних об'єктів для  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій. В зазначеному вище контексті, викликає також підвищений інтерес можливість застосування молекулярно ситового ефекту до коінтеркаляційного струмоутворення, при якому малі катіони 3d-металів будуть локалізуватися всередині шару, підвищуючи густину станів на рівні Фермі, а лужні катіони – між шарами, забезпечуючи високе значення ЕРС. Або ж, він може бути використаний для окислення катодного матеріалу, при якому аніони галогенів розташовуючись між шарами, забезпечать зсув потенціалу у додатну область.

В природі широко розповсюджений ще один клас мінералів, який володіє доступною розвинутою системою гостьових позицій. Це – халькопірит, фраг-

мент будови кристалічної структури якого показаний на рис. 1, *б* [10].  $\text{CuFeS}_2$  відноситься до I-III-VI<sub>2</sub> сполук і відомий серед потрібних напівпровідників, як антиферомагнітний напівпровідник. Він володіє незвичайними оптичними, електричними та магнітними властивостями. За нашими даними халькопірит також не досліджувався, як можливий кандидат в катодні матеріали літєвих джерел струму.

Похідною всім добре відомого графіту є так звана мультиграфенова структура, синтезована нами з інтеркальованого графіту (рис. 1, *в*). В недавніх роботах [11, 12] було запропоновано дуже цікавий і перспективний підхід в матеріалознавстві пристроїв автономної енергетики, у відповідності до якого високоефективний матеріал для ємнісного накопичення енергії у суперконденсаторах отримується шляхом мікрохвильового електромагнітного опромінення окисленого графіту з наступним наданням пористості шляхом КОН-модифікації. Він забезпечує досягнення у модифікованій структурі площі активної поверхні  $\sim 3100 \text{ м}^2/\text{г}$  і відмінні експлуатаційні характеристики суперконденсаторів на її основі. З точки зору універсалізації процесів виготовлення пристроїв автономної енергетики незаперечний інтерес складала би можливість застосування таких мультишарових графенозв'язаних структур для  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення.

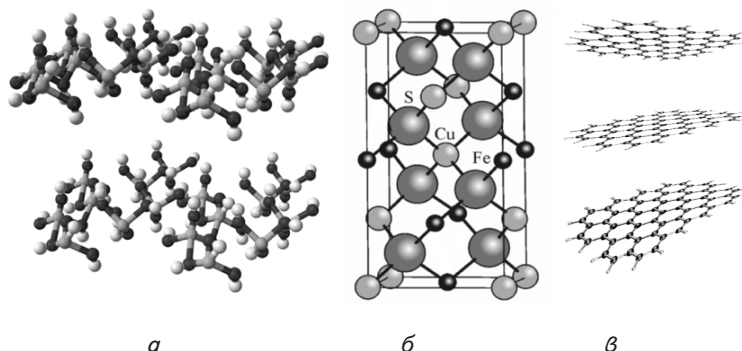


Рис. 1. Фрагменти структур природних мінералів: *a* – гібситу; *б* – халькопіриту; *в* – мультиграфенова структура

Все це, очевидно, послужило б вагомим підґрунтям для розв'язання однієї з найважливіших задач сьогодення в галузі електрохімічної енергетики – формування нової ресурсної бази з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Власне цим питанням і присвячена дана робота.

Метою даної роботи є пошук катодних матеріалів для літєвих джерел живлення, які б забезпечували вищі значення розрядної напруги, покращену структуру розрядної кривої та вищу питому ємність.

У зв'язку з цим були поставлені наступні задачі: вибір катодних матеріалів з класу шаруватих природних мінералів; дослідити термодинаміку та кінетику літєвих джерел струму з катодами на їх основі; розвинути методи модифікації вихідних катодних матеріалів для підвищення їх потужнісних характеристик.

### 3. Концептуальні положення і методика експерименту

Для досягнення поставленої мети вихідний гібсит (торгової марки „Sigma-Aldrich”) монодиспергувався до розміру частинок  $\sim 42 \pm 3$  мкм. З метою модифікації його структури за методикою [6] проводили інтеркаляцію насиченими водними розчинами солей LiCl, FeCl<sub>3</sub> та їхньою сумішшю з подальшим відпалом при температурі 800 °C впродовж трьох годин. Далі, отримані структури термовакuumно десорбувалися до постійної маси.

Вихідний халькопірит також монодиспергувався до вище зазначеного розміру частинок. Його нанорозмірний прототип був синтезований за автоклавним методом у вільному стані та всередині молекулярно-граткової матриці МСМ-41 (торгівельної марки „Sigma-Aldrich”) з регулярною системою каліброваних нанопустот діаметром 37 Å. Для синтезу CuFeS<sub>2</sub> відповідні кількості CuCl, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O і водного розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S поміщали в нержавіючий сталевий автоклав ємністю 3,5 мл. Тоді автоклав заповнювався дистильованою водою аж до 90 % по об'єму. Герметично закритий автоклав поміщався у розігріту пічку до температури 200–250 °C протягом 10 год і далі відбувалось охолодження до кімнатної температури. Отриманий матеріал промивали кілька разів дистильованою водою на фільтрувальному папері, щоб видалити NH<sub>4</sub>Cl та інші домішки та просушували при температурі 70 °C до постійної маси [13]. Розміри нанохалькопіриту становили приблизно 35 нм у діаметрі. Синтез CuFeS<sub>2</sub> у порах МСМ-41 здійснювався за тією ж методикою, попередньо просочивши МСМ-41 водними розчинами солей.

І за третім технологічним підходом ми проводили мікрохвильову обробку графіту інтеркальованого сірчаною кислотою. Був використаний графіт з розміром частинок 300 мкм. Процес обробки гідролізованого інтеркальованого графіту (ГІГ) І стадії проводили в полі електромагнітного мікрохвильового випромінювання частотою 2458 МГц впродовж 10, 20, 40 і 60 секунд. Як виявилось, ширина цього часового інтервалу при заданій потужності електромагнітного випромінювання 700 Вт є достатньою для потрібного ступеня збільшення відстані між графеновими шарами, тобто для формування графенозв'язаних структур.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,45 см<sup>2</sup> на нікелевій сітці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – в'язучий агент як 85 % : 10 % : 5 %. Маса активного матеріалу не перевищувала 5 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -бутиролактоні, літєвим протиелектродом і хлор-срібним електродом порівняння, сформованим на органічному електроліті. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-3}$ – $10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу „AUTOLAB” фірми „ЕСО СНЕМІЕ” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Рентгеноструктурний аналіз виконувався в Со-К $\alpha$  – випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3М.

### 4. Результати рентгенодифрактометричного аналізу, імпедансної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла

За даними рентгенодифракційного аналізу досліджуваний вихідний гібсит представляв кристал моноклінної сингонії (просторова група *P1 21/n 1*, параметри елементарної комірки  $a = 8,675$  Å,  $b = 5,0690$  Å,  $c = 9,726$  Å, міжшарова відстань –  $2,548$  Å,  $\beta = 94,55^\circ$ ), що співпадало з відповідними параметрами з літературних даних [14]. Після його інтеркаляції в насиченому водному розчині LiCl впродовж 24 годин утворюється нова сполука, яка ідентифікується як *Lithium Aluminum Hydroxide Chloride Hydrate* (LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl(H<sub>2</sub>O) – крива 2 на рис. 2). При цьому, не виявлено в досліджених пробах рентгенівських рефлексів від прекурсорів (гібсит, LiCl). Взаємодія гібситу з FeCl<sub>3</sub> за аналогічних умов не призвела до зміни рентгенодифрактограми вихідного матеріалу.

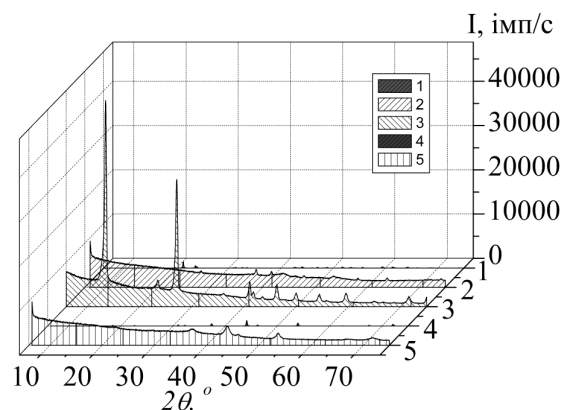


Рис. 2. Рентгенодифрактограми вихідного гібситу (1) та після його інтеркаляції LiCl до (2) і після (3) відпалу, а також, FeCl<sub>3</sub> (4) і LiCl+FeCl<sub>3</sub> (5) після відпалу

Ситуація докорінним чином міняється при застосуванні післяінтеркаляційної термічної обробки. Так, в першому випадку утворюється фаза Al<sub>5</sub>LiO<sub>8</sub> (кубічна сингонія, просторова група *P4 3 3 2*, параметр елементарної комірки  $a=7,903$  Å) [15]. Присутній на дифрактограмі дифузний максимум ( $2\theta \approx 30^\circ$ ) свідчить про часткову аморфізацію зразка під час обробки (крива 3). Міжшарова відстань, визначена за параметром комірки за формулою  $d = \frac{a}{4}$  ( $a=7,897 \pm 0,025$  Å) становить  $d=1,974 \pm 0,006$  Å.

При взаємодії гібситу з FeCl<sub>3</sub> за цих умов утворюється продукт темно червоного забарвлення і може бути ідентифікований як суміш фаз Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 %) та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 %). Остання – помітно аморфізована (крива 4). Комбінована інтеркаляція сумішшю LiCl+FeCl<sub>3</sub> (3:1) веде до утворення суміші фаз світло рожевого забарвлення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sup>2+</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (герсиніт) або, менш імовірно, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe(OH)<sub>2</sub> (крива 5).

На рис. 3 наведені залежності змін енергії Гіббса ( $\Delta G(x)$ ) Li-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції гібситу до та після інтеркаляційно-температурної модифікації від ступеня гостьового навантаження  $x$  ( $x$  – кількість впроваджених катіонів літію, що припадає на одну формульну одиницю Al(OH)<sub>3</sub>). Вид-

но, що для  $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  у концентраційному інтервалі  $0 < x < 1$  характерним є утворення дальтонітної фази  $\text{LiAl}(\text{OH})_3$ . В точці  $x = 1$  відбувається перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів  $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  і при  $x > 1$   $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  є сильно скорельованими бертолітними системами. Подібна ситуація має місце і для  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення у гібситі після його  $\text{FeCl}_3$  – модифікації (крива 2). Однак, в даному разі формування дальтонітної фази  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  є більш енергетично вигідним. При  $x > 1$  формується неперервний ряд фаз  $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ , нестехіометричність яких зумовлена, ймовірно, помітною аморфізацією  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

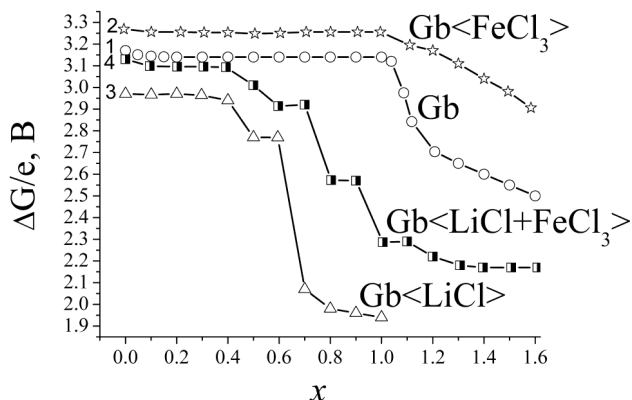


Рис. 3. Зміна енергії Гіббса процесу літійової інтеркаляції  $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  до (1) та після інтеркаляційно-температурної модифікації  $\text{FeCl}_3$  (2),  $\text{LiCl}$  (3) та  $\text{LiCl}+\text{FeCl}_3$  (4) як функцій ступеня гостьового навантаження

Ситуація кардинально міняється після інтеркаляційно-температурної модифікації хлоридом літія. В цьому разі на концентраційній  $x$  – осі гостьового навантаження (крива 3) наявні інтервали сталості зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження  $\text{Li}^+$  ( $0 < x < 0,40$ ;  $0,5 < x < 0,6$ ) для яких похідні  $\partial x / \partial (\Delta G)$  прямують до безмежності (суцільна крива). Це вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області в багатьох випадках обумовлена сильною взаємодією “гостьових” катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати далекосяжний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою, отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на  $x$ - $\Delta G(x)$  діаграмі. В концентраційному інтервалі “гостьового” навантаження  $0,4 < x < 0,5$  та  $0,6 < x < 0,1$  утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання  $\text{Li}_x\text{Al}_5\text{LiO}_8$  – відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення  $x$  представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені у від’ємну сторону по відношенню до потенціалу хлор-срібного електрода порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [16].

Ще складніша фазова діаграма для гібситу після інтеркаляційно-температурної модифікації сумішшю розчинів солей  $\text{LiCl}+\text{FeCl}_3$  (3:1) – крива 4. На ній добре візуалізуються наявність 5 двохфазних станів і чотирих однофазних, що з практичної точки зору є не зовсім зручним, окрім, можливо, спеціальних застосувань, які вимагають певну структуру розрядної кривої

(наприклад, імплантаційні пристрої). Це означає, що для застосування в якості катодів літійових джерел струму доцільно гібсит піддавати інтеркаляційно-температурній модифікації хлоридом заліза.

Кінетика процесів  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі у досліджуваних структурах (рис. 4) не може бути описана класичною моделлю Рендлса-Ершлера [17], оскільки центри високочастотних дуг не лежать на осі дійсної складової комплексного імпедансу, а кут нахилу низькочастотних віток діаграм до цієї осі відрізняється від  $45^\circ$ . Найімовірнішою причиною останнього є те, що дифузія катіонів літію в об’ємі частинок досліджуваних гідроксидів алюмінію не описується ідеальним законом Фіка. Це, в свою чергу, передбачає при побудові імпедансної моделі застосування в якості структурного дифузійного елементу кінетичного імпедансу Варбурга.

Моделювання отриманих залежностей здійснювалося графо-аналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Як з’ясувалося, імпедансні моделі, які адекватно відповідають пакету експериментальних даних, є однотипними для модифікованих структур і відрізняються від еквівалентної електричної схеми (ЕЕС) для вихідного гібситу (вставки до рис. 4). В останній  $R_{el}$  – це опір електроліту, паралельна  $R_1||C_1$  ланка відображає струмопроходження через пасиваційні плівки катоду і аноду, серія послідовно під’єднаних до модифікованої ланки Рендлса – Ершлера  $C_2||R_2$ - $Ws$  паралельних  $R_3||C_3$ ,  $R_4||C_4$  і  $R_5||C_5$  ланок моделює перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар’єри, область просторового заряду у частинці гібситу та відображає потенціальний бар’єр для перезаселення катіонів з гостьових позицій між шарами до октаедричних позицій всередині шару. У ЕЕС для модифікованих структур відсутня візуалізація ланок  $R_1||C_1$  та  $R_5||C_5$ , притаманних вихідному гібситу. Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував  $3 \cdot 10^{-5}$ , різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Комп’ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей дала змогу визначити кінетичні параметри процесу для усіх значень  $x$ . Результати принципово важливих для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів спільної для обидвох схем ланки Рендлса-Ершлера наведені на рис. 5.

Видно, що інтеркаляційно-температурна модифікація майже в 10 разів понижує опір стадії перенесення заряду з електроліту у тверду фазу, не менше як на 4 порядки підвищує ємність подвійного електричного шару межі їх розділу з електролітом та більш як у 20 рази збільшує коефіцієнт дифузії гостьового літію у твердій фазі. З кінетичної точки зору це дуже сильно підвищує потужнісну спроможність не тільки в номінальному, але і в імпульсному режимі розряду.

На рис. 6 наведені залежності зміни енергії Гіббса  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції природного халькопіриту (крива 1), його наноструктурованого гомолога, синтезованого в автоклаві (крива 2), інкапсульованого в молекулярно-гратковій матриці (крива 3) та видаленого з неї шляхом розчинення матриці (крива 4) від ступеня гостьового навантаження. Бачимо, що на концентраційній  $x$  – осі гостьового

навантаження природного  $Li_xCuFeS_2$  наявні інтервали двохфазних областей ( $0,3 < x < 1$ ;  $1,1 < x < 1,4$ ), що перемежуються з нестехіометричними фазами. При цьому до  $x=2,0$  (~300 мА×год/г) напруга відкритого кола не знижується нижче 3 В. Це означає, що при таких значеннях питомих ємності та енергії халькопірит навіть без додаткових обробок може замінити на ринку інші катодні матеріали.

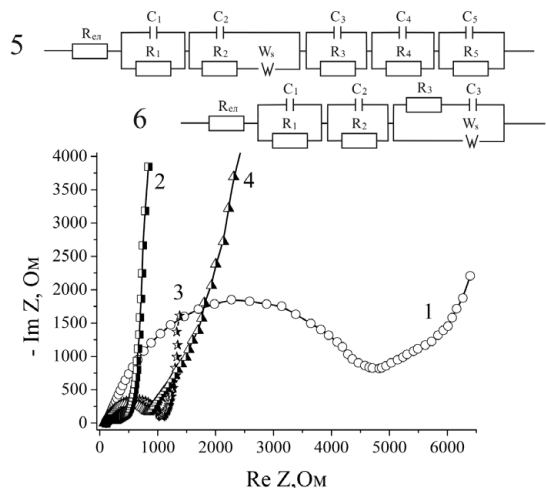


Рис. 4. Діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції гібситу до (1) та після інтеркаляційно-температурної модифікації LiCl (2), FeCl<sub>3</sub> (3), та LiCl+FeCl<sub>3</sub> (4). На вставці — еквівалентні електричні схеми для вихідного гібситу (5) та модифікованих структур (6)

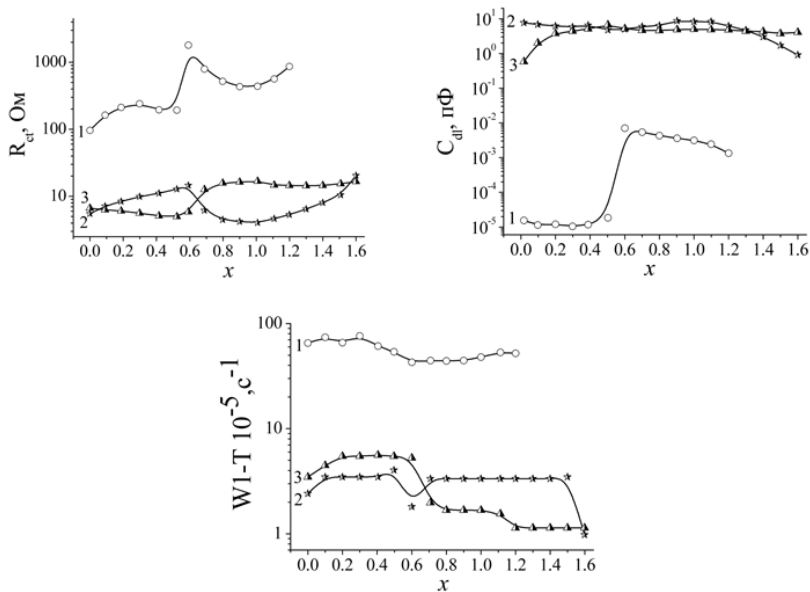


Рис. 5. Залежність кінетичних параметрів Li<sup>+</sup>-інтеркаляційного струмоутворення у вихідному гібситі (1) та після його інтеркаляційно-температурної модифікації FeCl<sub>3</sub> (2) і LiCl+FeCl<sub>3</sub> (3)

Для синтетичного нанорозмірного халькопіриту  $G(x)$  суттєво відрізняється від природного в концентраційному інтервалі  $2,5 < x < 6$ . Тут ми бачимо перехід від однофазних станів до двофазних з функціональною властивістю катодного матеріалу 1,5-вольтового класу з відмінною структурою розрядної кривої, що забезпечує ємність не меншу, як 525 мА год/г

(ця величина більш як вдвічі є вищою від аналогічного параметра відомих катодних матеріалів 1,5-вольтового класу). Для  $2,5 < x < 6$   $\Delta G(x)$  практично повторює функціональну залежність природного халькопіриту, лише з нижчим значенням за величиною.

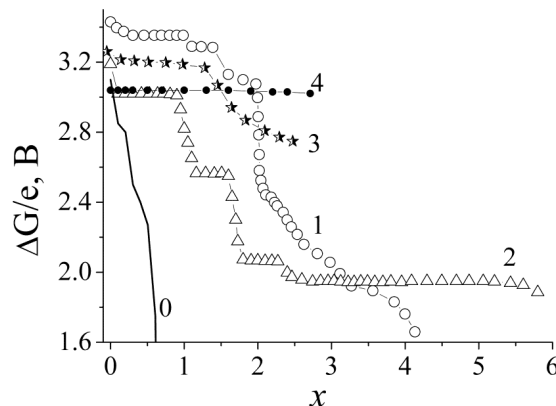


Рис. 6. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції у природному макро-халькопіриті (1), автоклавному нанохалькопіриті (2), інкапсулаті MCM-41<халькопірит> (3) та темплатному нанохалькопіриті (4). (0) — для вихідної матриці MCM-41

Інкапсулат MCM-41<CuFeS<sub>2</sub>> виявляє вище значення  $\Delta G(x)$  від автоклавного і покращену структуру розрядної кривої порівняно з попередніми в концентраційному інтервалі гостьового навантаження  $0 < x < 1,5$ . З точки зору цієї характеристики катодних матеріалів найкращим виявився темплатний нанохалькопірит (крива 4), який в досліджених інтервалах значень  $0 < x < 2,7$  формує дальтонітну фазу  $Li_xCuFeS_2$ .

На рис. 7 наведені діаграми Найквіста для синтезованих структур. Вони свідчать про кінетично-дифузійний контроль, за виключенням темплатного.

Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей дала можливість визначити кінетичні параметри, значення яких на початкових стадіях інтеркаляції наведені на гістограмах рис. 8.

З отриманих залежностей слідує важливий висновок про те, що перехід до нанорозмірності частинок халькопіриту, в крайньому разі по двох параметрах із трьох, які є лімітуючими в кінетичному контексті:  $R_{ct}$ ,  $C_{DL}$ ,  $W_T$  (обернено пропорційний до коефіцієнта дифузії), суттєвим чином підвищує потужнісну спроможність літєвих

джерел струму з катодами на їх основі.

Процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки графіту не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах, які досліджували, наприклад в [18]. Де, на основі електронно-мікроскопічних досліджень, було показано, що залишкові сполуки бісульфату гра-

фіту (попередник терморозширеного графіту (ТРГ)) на всіх стадіях термообробки, включаючи високотемпературне швидке нагрівання з метою одержання ТРГ, у структурному відношенні являють собою гетерогенну систему. Вона включає кристали графіту, області структурних неоднорідностей, обумовлені розподілом залишків інтеркаланта з різним ступенем упорядкування, а також принаймні дві фази залишків інтеркаланта різної дисперсності. Температура обробки визначає якісний склад і кількісне співвідношення фазових утворень.

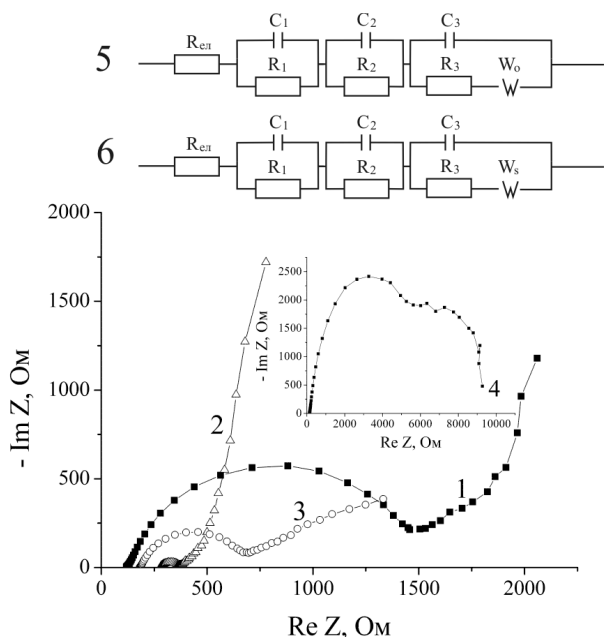


Рис. 7. Діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції у природний макро-халькопірит (1), автоклавний нано-халькопірит (2), інкапсулат МСМ-41<халькопірит> (3) та темплатний нанохалькопірит (4). На вставці – еквівалентні електричні схеми для матеріалів 1, 2, 3 (5) та 4 (6)

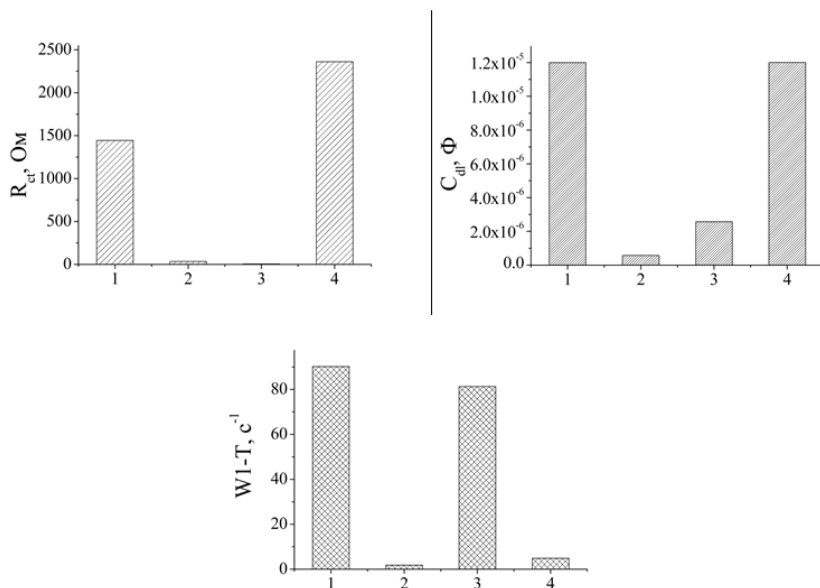


Рис. 8. Значення кінетичних параметрів  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення у природному халькопіриті (1) автоклавному нано-халькопіриті (2), інкапсулаті МСМ-41<халькопірит> (3) та темплатному нанохалькопіриті (4)

З рис. 9. також можна бачити неординарну динаміку зміни міжплосинної відстані у графенових пакетах, яка при десяти секундному режимі зростає до  $3,44 \text{ \AA}$  з подальшим спадом до  $3,36 \text{ \AA}$  після 20 секундного опромінення. Для 40 і 60-секундних режимів вона починає спадати до міжплосинної відстані вихідного графіту з точністю  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ . Враховуючи більш як стократне зростання об'єму при 40 і 60-секундному режимі, можна допустити, що відбувається граничне розширення до структури зв'язаних окремих пачок графенових шарів з сильно збільшеними відстанями між пачками та відновленими за рахунок цього міжплосинними відстанями всередині окремих пачок.

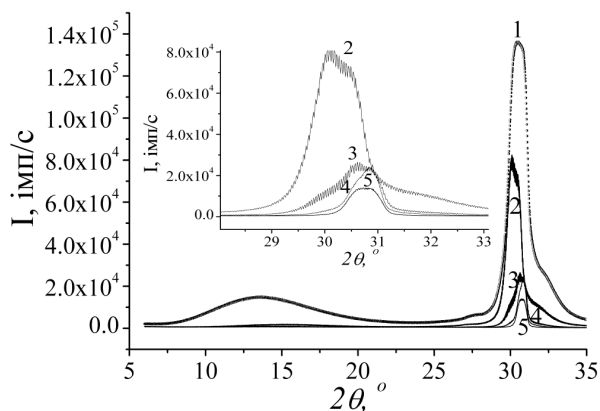


Рис. 9. Рентгенодифрактограми ГГ до (крива 1) та після розширення в мікрохвильовому електромагнітному полі впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд. На вставці – тонка структура дифракційних максимумів

На рис. 10 наведені значення змін енергій Гіббса ( $\Delta G(x)$ )  $\text{Li}$ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в ГГ до і після електромагнітного мікрохвильового опромінення від ступеня гостьового навантаження.  $x$  ( $x$  – кількість впроваджених катіонів літію, що припадає на одну формульну одиницю графіту). Як видно, неординарною поведінкою з поміж інших вирізняється  $\Delta G(x)$  для розширеного графіту при 40-секундному режимі мікрохвильового опромінення. Порівнюючи структури розрядних кривих, бачимо перевагу 60-секундного режиму. Для нього  $x = 1$  відповідало значення  $Q = 2250 \text{ mA} \times \text{год}/\text{г}$ . Таке гігантське значення запасу питомої ємності (більш як на порядок вище від аналогічного параметру катодних матеріалів літєвих джерел живлення, що є на ринку) свідчить про перспективність запропонованого підходу. Важливо зазначити, що в цьому разі рентгеноструктурний аналіз констатує збереження кристалічності вуглецевої структури, що є важливим для топотактичності процесу.

На годографі імпедансу для 40- і 60-секундного режимів опромінення можна бачити, що середньочастотні ділянки відзначені стрілками на

рис. 11 мають вигляд прямих відрізків. Їх поява може бути викликана трансформацією елементарних об'ємів частинок графенових пачок, що мають скінченні провідності зі своїми сталими часу в елементарні об'єми, які володіють комплексною провідністю з постійними фазами. Однією з можливих реалізацій останнього механізму є одночасна наявність не менше двох каналів дифузії з різними транспортними властивостями. Тому запропонована еквівалентна електрична схема (вставка до рис. 11) представляє собою модифіковану схему де-Леві двома імпедансами Варбурга, які відображають паралельні протікаючі дифузійні процеси в нерозширені (слабше розширені) і більше розширені міжграфенові області. Послідовно приєднані  $R_1 \parallel C_1$  і  $R_2 \parallel C_2$  – ланки відображають відповідно міжзеренні бар'єри та межу розділу електроліт – електрод,  $R_{el}$  – це опір електроліту.

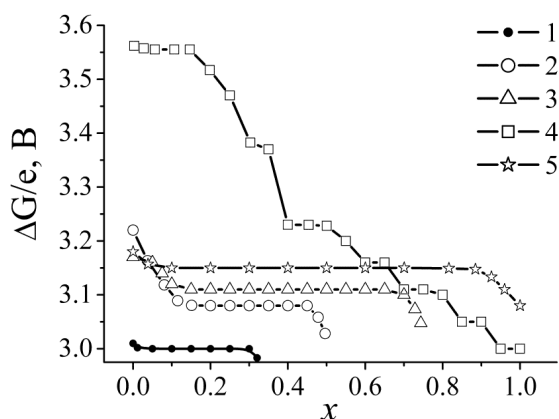


Рис. 10. Залежність зміни енергії Гіббса  $Li^+$ -інтеркаляційного струмоутворення в ПГ до (1) та після мікрохвильового опромінення впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд від ступеня гостьового навантаження

Насамперед видно, що опір стадії перенесення заряду з електроліту в графіт на початкових стадіях інтеркаляції в межах похибки експерименту не залежить від тривалості розширення, крім виокремленого вище 40-секундного режиму, для якого  $R_{ct}$  росте більш, як у 2 рази. Для  $x=0,3$  найвище значення даного параметра властиве 60-секундному режиму, при якому він перевищує відповідну величину навіть для нерозширеного окисненого графіту. Для інших режимів мікрохвильового опромінення  $R_{ct}$  є меншим, ніж для нерозширеної матриці. Паралельно під'єднаний до  $R_{ct}$  елемент  $C_{DL}$ -ємність подвійного електричного шару тільки для 40- і 60-секундного режимів помітно відрізняються, набуваючи десятикратного росту практично для усіх досліджених значень ступеня літєвого гостьового навантаження. Це може бути зумовлене ростом густини станів на рівні Фермі за рахунок більшого ступеня відновлення при даних режимах.

Другий лімітуючий кінетичний параметр  $W_1$ , який обернено пропорційний до коефіцієнта дифузії в більше розширених міжграфенових областях є найнижчим (коефіцієнт дифузії найвищим) для 60-секундного режиму (рис. 12, а). Водночас, коефіцієнт дифузії в менш розширених областях є нижчим навіть від нерозширеної матриці (рис. 12, б), що може бути пов'язано з їх стискуванням.

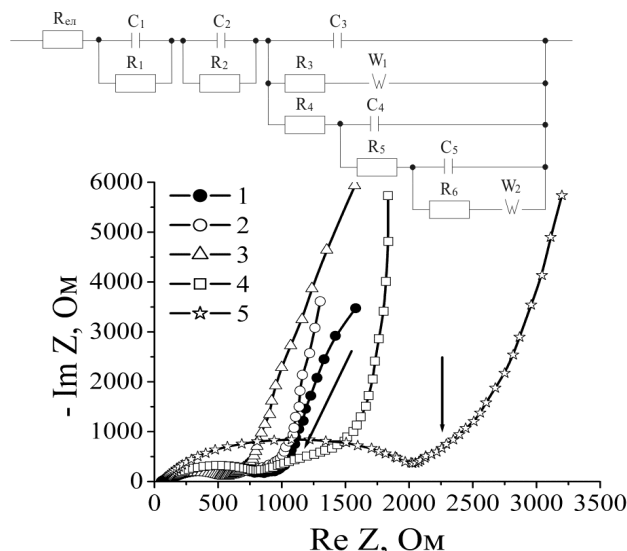


Рис. 11. Діаграми Найквіста для ПГ до (1) та після мікрохвильового опромінення впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд для початкових стадій ( $x \sim 0$ ). На вставці – ЕЕС для моделювання годографів

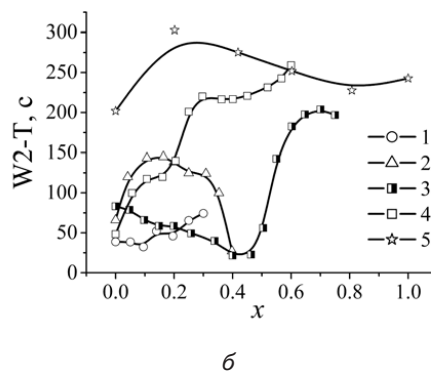
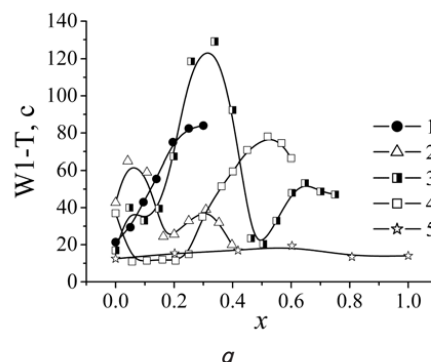


Рис. 12. Залежність імпеданса Варбурга ПГ до (1) та після мікрохвильового опромінення впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд: а –  $W1$ ; б –  $W2$

З метою деталізації відмінностей властивостей розширеного графіту та їх впливу на літій-інтеркаляційне струмоутворення було проведено дослідження комбінаційного розсіяння світла на досліджуваних об'єктах. Результати наведені на рис. 13. Основна смуга матеріалів на основі графіту – це G-мода, що характеризує тангенційні коливання атомів вуглецю

графенового шару  $E_{2g}$  симетрії, відповідає  $\Gamma$  точці зони Брілюена, що корелює з упорядкуванням кристалічної ґратки графітів [19]. Для вихідного зразка (окислений графіт) положення G-моди було зареєстровано на частоті  $1579\text{ см}^{-1}$ , при мікрохвильовій обробці більше 20 с ця смуга звужується з  $30\text{ см}^{-1}$  до  $20\text{ см}^{-1}$ , зміщується до  $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$ , що вказує на покращення кристалічної структури. У вихідному зразку реєструється так звана D-мода, що відповідає дихальним коливанням кілець графенового шару. Цю моду, що відповідає K точці зони Брілюена, пов'язують з розупорядкуванням кристалічної ґратки [20]. Положення цієї моди в вихідному зразку знаходиться на частоті  $1338\text{ см}^{-1}$ , при мікрохвильовій обробці ця смуга починає зменшуватись по інтенсивності, при обробці 40 с вона відсутня, при обробці 60 с реєструється практично на рівні фону. Цікавою особливістю графітових матеріалів є так звана 2D смуга, що пояснюється подвійним електрон-фононним резонансом, в графені, графіті, нанотрубках існує навіть тоді коли D-мода відсутня [21, 22]. Ця мода практично співпадає по інтенсивності з G модою у всіх наших випадках, при обробці на протязі 10 с та 20 с вона ставала меншою по інтенсивності, ангармонізм цієї моди теж зростає до  $24$  та  $31\text{ см}^{-1}$ , відповідно, у вихідному зразку ангармонізм дорівнював  $7\text{ см}^{-1}$ , мінімальним –  $1\text{ см}^{-1}$  став при обробці 60 с, в цьому випадку 2D стала інтенсивнішою ніж G – мода. Напівширина цієї 2D смуги є характеристикою числа шарів, ми припускаємо більше 5 при обробці 60 с (приблизно такий порядок шарів, одношаровий –  $20\text{ см}^{-1}$ ). Напівширина цієї смуги мінялась з  $80\text{ см}^{-1}$  (вихідний) до  $60\text{ см}^{-1}$  (10, 20, 40 с) і до  $50\text{ см}^{-1}$ , що вказує на зменшення числа шарів при обробці [19]. Таким чином, при мікрохвильовій обробці вдалося зменшити число шарів вихідного зразка, впорядкувати структуру, зменшити число дефектів. Час обробки 40–60 с, ймовірно є оптимальним для покращення структури, ці дані добре корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу по співпадінню положення кутів, що відповідають кращим структурам.

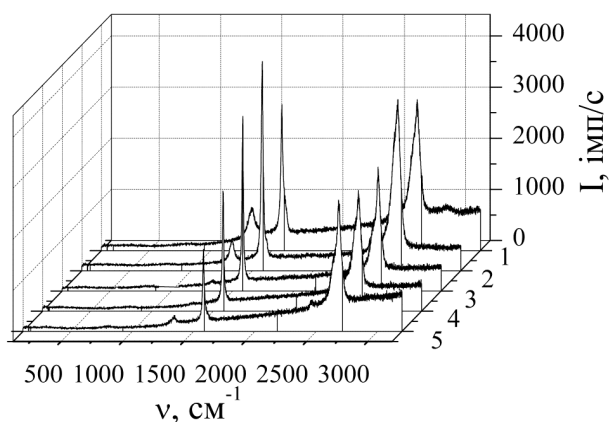


Рис. 13. Раманівські спектри вихідного (1) та розширених графітів при 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секундних режимах

На закінчення наводимо таблицю 1 порівняльних даних з питомої ємності катодних матеріалів літєвих джерел живлення [23], що є на ринку і синтезованих структур.

Питома ємність катодних матеріалів літєвих джерел струму при розряді до 2,75 В

Катодний матеріал	Питома ємність катоду (мА×год/г)
$\text{CF}_x$ (в елементах BR)	150
$\text{MnO}_2$ (в елементах CR)	160
Гібсит вихідний	425
Гібсит <LiCl>	350
Гібсит <FeCl <sub>3</sub> >	550
Гібсит <FeCl <sub>3</sub> +LiCl>	700
Природний халькопірит	365
Синтезований в автоклаві нанохалькопірит	570
Розширений ГП	2250

Як бачимо, перелічені в табл. 1 катодні матеріали продукують значно вищі значення питомої розрядної ємності (від  $350\text{ мА}\cdot\text{год/г}$ ) порівняно з існуючими комерційними джерелами живлення і це при тому, що вони є екологічно чистими і безпечними матеріалами.

## 5. Висновки

У даній роботі проведено вибір природних мінералів, які покращують енергетично – потужнісні характеристики літєвих джерел струму.

1. Вперше доведена можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібситу для ефективного  $\text{Li}^+$ -інтеркаляційного струмоутворення. Його питома ємність складає  $425\text{ мА}\cdot\text{год/г}$  при розряді до напруги 2,7 В, що більш, ніж в 2 рази перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку.

2. Процес інтеркаляції катіонів літію для  $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  супроводжується утворенням двофазних станів в інтервалі  $0 < x < 1$ .

3. Перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів  $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  відбувається при значеннях  $x=1$ . При  $x > 1$   $\text{Li}_x\text{Al}(\text{OH})_3$  є бертолітними системами.

4. Природний, синтезований в автоклаві, інкапсульований в молекулярно-ґратковій матриці та видалений з неї шляхом розчинення матриці халькопірити продемонстрували високі значення питомої ємності та енергії.

5. На відміну від природного та автоклавного халькопіритів  $\text{MCM-41}\langle\text{CuFeS}_2\rangle$  має вище значення  $\Delta G(x)$  і покращену структуру розрядної кривої. І ще кращі характеристики демонструє темплатний нанохалькопірит, який в інтервалі  $0 < x < 2,7$  формує дальтонітну фазу  $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ .

6. Всі матеріали, крім темплатного халькопіриту керуються кінетично-дифузійним контролем. Перехід до нанорозмірності суттєво підвищує потужнісну спроможність літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

7. Вперше показана можливість застосування гідролізованого інтеркальованого сірчаною кислотою графіту першої стадії після його обробки мікрохвильовим електромагнітним випромінюванням для надвисокоємного генерування електричної енергії за літій-інтер-



каляційним механізмом струмоутворюючої реакції. Для 60-секундного режиму отримано гігантське значення запасу питомої ємності  $Q=2250 \text{ мА} \times \text{год} / \text{г}$ , що більш як на порядок вище від аналогічного параметру катодних матеріалів літєвих джерел живлення, що є на ринку.

8. Кінетика процесу інтеркаляції для усіх режимів розширення характеризується кінетично-дифузійним контролем. Еквівалентна електрична схема представляє собою модифіковану схему де-Леві двома імпедансами Варбурга, які відображають паралельно

протікаючі дифузійні процеси в нерозширені (слабше розширені) і більше розширені міжграфенові області.

9. Коефіцієнта дифузії в більше розширених міжграфенових областях є найвищим для 60-секундного режиму. Водночас для нього, коефіцієнт дифузії в менш розширених областях є нижчим навіть від нерозширеної матриці.

10. Дані комбінаційного розсіювання світла свідчать, що різні режими розширення приводять до значних змін D-смуги.

## Література

1. Онищенко, Д. В. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока [Текст] / Д. В. Онищенко, А. К. Цветников, А. А. Попович, В. Г. Куравый // Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2007. – № 118. – С. 1232–1242.
2. Пидлужна, А. Ю. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой [Текст] / А. Ю. Пидлужна, И. И. Григорчук, М. В. Никипанчук, Б. К. Остафийчук, И. М. Будзуляк, М. М. Мицов, Л. С. Яблонь // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 598–602. doi:10.1134/s1023193512040118
3. Григорчук, І. І. Тальк, як новий матеріал–“господар” в інтеркаляційних нанотехнологіях [Текст] / І. І. Григорчук // Доповіді НАН України. – 2002. – № 6. – С. 110–113.
4. Солодкий, Н. Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности [Текст] : справ. пос. / Н. Ф. Солодкий, А. С. Шамриков, В. М. Погрбенков; под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
5. Исупов, В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия [Текст] / В. П. Исупов // Журнал структурной химии. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 832–848. doi:10.1007/bf02903444
6. Исупов, В. П. О взаимодействии гидроксида алюминия с водными растворами хлорида лития [Текст] : тез. докл. / В. П. Исупов, А. П. Немудрый, Н. П. Коцупало, Т. И. Самсонов // Конференция по химии и технологии редких, цветных металлов и солей. – Фрунзе: Илим, 1982. – С. 336.
7. Немудрый, А. П. К вопросу о механизме взаимодействия гидрагиллита с водными растворами хлорида лития [Текст] : тез. докл. / А. П. Немудрый, В. П. Исупов, Н. П. Коцупало // VI Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов. – М: Наука, 1983. – С. 9–10.
8. Burba, J. L. Crystalline lithium aluminates [Текст] / J. L. Burba // Patent № 4348295 (USA). – РЖХим. – 1983. – 12Л49П.
9. Isupov, V. P. Intercalation Method for the Production of Active Aluminium Hydroxide [Text] / V. P. Isupov, L. E. Chupakhina // Chemistry for Sustainable Development. – 1994. – Vol. 2, № 2-3. – P. 535–539.
10. Лаврентьев, А. А. Влияние магнитного упорядочения на электронно-энергетическую структуру  $\text{CuFeS}_2$  [Текст] / А. А. Лаврентьев, Б. В. Габрельян, П. Н. Шкумат, Б. Б. Кулагин, И. Я. Никифоров // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – С. S65–S68. doi:10.1134/s0022476611070080
11. Stoller, M. D. Graphene-Based Ultracapacitors [Text] / M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8, Issue 10. – P. 3498–3502. doi:10.1021/nl802558y
12. Wang, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials [Text] / Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113, Issue 30. – P. 13103–13107. doi:10.1021/jp902214f
13. Hu, J. A hydrothermal reaction to synthesize  $\text{CuFeS}_2$  nanorods [Text] / J. Hu, Q. Lu, B. Deng, K. Tang, Y. Qian, Y. Li, G. Zhou, X. Liu. // Inorganic chemistry Communications. – 1999. – Vol. 2, Issue 12. – P. 569–571. doi:10.1016/s1387-7003(99)00154-9
14. Komatsu, K. Crystal structures of high-pressure phases in the alumina-water system: I: single crystal X-ray diffraction and molecular dynamics simulation of zeta- $\text{Al}(\text{OH})_3$  [Text] / K. Komatsu, T. Kuribayashi, Y. Kudoh, H. Kagi // Zeitschrift fuer Kristallographie 149. – 2007. – Vol. 222, Issue 1. – P. 1–12. doi:10.1524/zkri.2007.222.1.1
15. Kriens, M. The crystal structures of  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  and  $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{O}_7$  [Text] / M. Kriens, G. Adiwidjaja, W. Guse, K. H. Klaska, C. Lathe, H. Saalfeld // Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. – 1996. – P. 344–350.
16. Кабанов, Б. Н. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий [Текст] / Б. Н. Кабанов, А. В. Чекавцев, П. И. Петухова, Н. Н. Томашова, И. Г. Киселев // Электрохимия. – 1986. – Т. 22 (3). – С. 415–417.
17. Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс [Текст] / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Саввова-Стойнова, В. В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
18. Семенцов, Ю. И. Терморасширенный графит [Текст] / Ю. И. Семенцов, М. Л. Пятковский // Неорганическое материаловедение. Под ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода. – 2008. – Т. 2 (2). – С. 410–425.
19. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [Text] / A. C. Ferrari, D. M. Basko // Nature nanotechnology. – 2013. – Vol. 8, Issue 4. – P. 235–246. doi:10.1038/nnano.2013.46
20. Nemanich, R. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite [Text] / R. Nemanich, S. Solin // Phys. Rev. B. – 1979. – Т.12(20). – P. 392. [http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392].

21. Nemanich, R.J. Observation of an anomalously sharp feature in the 2nd order Raman spectrum of graphite [Текст] / R.J. Nemanich, S. A. Solin // Solid State Comm. – 1977. – Vol. 23. – P. 417–420. [doi:10.1016/0038-1098(77)90998-x]
22. Vidano, R. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites [Text] / R. Vidano, D. Fishbach // Solid State Comm. – 1981. – Vol. 39, Issue 2. – P. 341–344. doi:10.1016/0038-1098(81)90686-4
23. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology [Text] / Clive D. S. Tuck // N. Y.: Ellis Horwood, 1991. – 579 p.

*Представлено результати вивчення впливу різних факторів (потужність електричного струму, витрата повітря та технологія синтезу) на нагрів імплантатів на основі нержавіючої сталі. Зразки синтезовано за допомогою іонної імплантації та просочування. Визначено оптимальні діапазони варіювання параметрів за допомогою методу відновлення одномірних залежностей. Виконана оцінка сили впливу та резерву параметрів на температуру поверхні зразків*

*Ключові слова: імплантація, імплантат, метод відновлення одномірних залежностей, каталізатор, електронагрів, температура поверхні*

*Представлены результаты изучения влияния различных факторов (мощность электрического тока, расход воздуха и технология синтеза) на нагрев имплантатов на основе нержавеющей стали. Образцы синтезированы с помощью ионной имплантации и пропитки. Определены оптимальные диапазоны варьирования параметров с помощью метода восстановления одномерных зависимостей. Выполнена оценка силы влияния и резерва параметров на температуру поверхности образцов*

*Ключевые слова: имплантация, имплантат, метод восстановления одномерных зависимостей, катализатор, электронагрев, температура поверхности*

УДК 519.87

## ОПТИМАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТОНАГРЕВА ИМПЛАНТАТОВ

**В. В. Гончаров**

Кандидат химических наук  
Кафедра общей физики и  
технической механики  
Институт химических технологий  
Восточноукраинского национального  
университета им. В. Даля (г. Рубежное)  
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Луганская  
обл., Украина, 93009  
E-mail: gonch\_vit@rambler.ru

### 1. Введение

Применение катализаторов в высокотемпературных процессах синтеза [1] и сжигания [2] углеводородов, синтеза водорода [3] накладывает ряд ограничений на их характеристики. Каталитические композиции для нейтрализации отходящих газов (CO, NO<sub>x</sub> и др.), сжигания углеводородных топлив и получения водорода должны обладать высокой активностью и стабильностью в широком диапазоне температур, термической стойкостью, прочностью конструкции, способностью выдерживать резкие перепады температур и длительные циклы нагружения. Данными характеристиками обладают катализаторы, нанесенные на металл, которые успешно конкурируют с оксидными и керамическими [4, 5].

Металлические носители обладают высокой электро- и теплопроводностью, что обеспечивает нагрев непосредственно катализатора, а не реакционной смеси и существенно снижает энергетические затраты на процесс в целом. И хотя ведется поиск разнообразных источников внутреннего и внешнего подвода энергии, вопросы влияния различных факторов на теплоэнергетические характеристики нанесенных систем, в том числе и каталитических, остаётся открытым. Предпочтительным вариантом

при решении проблемы формирования температурных условий процесса можно считать нанесенные материалы с внутренним нагревом электрическим, в силу их достаточно простого конструктивного оформления. Изучение именно таких систем актуально т. к. оно обеспечит создание нанесенных композиций, позволяющих с минимальными энергозатратами контролировать теплопередачу в гетерогенных процессах.

### 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для гетерогенных катализаторов важным параметром является температура поверхности, на которой происходит реакция. Распространенным способом обеспечить определенный температурный режим в зоне реакции (на поверхности катализатора) является нагрев газовой реакционной смеси. Зависимости каталитических свойств от температуры реакционной смеси [6], морфологии поверхности [7], метода приготовления катализатора [8], типа подложки [9], концентрации активного элемента [10] широко описаны в литературе, в то время как, публикации, касающиеся нагрева непосредственно