

Б.П. Бахматюк¹, І.М. Бордун², І.І. Григорчак¹,

Л.А. Дорош¹, М.М. Міцов¹, А.Ю. Підлужна¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”, НДЛ-34,

²Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра фізики

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОДИНАМІКИ ТА КІНЕТИКИ ІНТЕРКАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ШАРУВАТОГО ТАЛЬКУ

© Бахматюк Б.П., Бордун І.М., Григорчак І.І.,
Дорош Л.А., Міцов М.М., Підлужна А.Ю., 2004

Доведено можливість інтеркалювання шаруватого силікату-тальку літієм. Теоретичні розрахунки хімпотенціалу методом функцій Гріна на основі узагальненої моделі Ізінга добре підтверджують одержані експериментальні дані. Показано, що подрібнення тальку призводить до зменшення опору перенесення заряду та до збільшення швидкості дифузії, що істотно покращує розрядні характеристики талькового катода в літієвому джерелі струму.

There is the possibility of talk intercalation by Lithium are proved in this work. The theoretical evaluation of chemical potential by the Green function method based on generalised Izing model confirms experimental data well. The dispersion of talk gives decrease of resistance of charge transfer and increase diffusion velocity. The discharge characteristics of talk cathode in the lithium electrochemical cells become much better.

Нині відомо [1] доволі багато класів матеріалів, які використовують як матрицю – “господар” при інтеркалюванні. Більшість їх різновидів є синтетичними структурами, і лише один вид серед безпосередніх природних мінералів – графіт – найповніше вивчений в означеному аспекті [2]. Водночас деякі природні мінерали мають цікаві структури з “гостьовими” позиціями, практичне використання яких завжди бажаніше як з огляду на їхню вартість, так і з екологічних міркувань. Особливо це актуально в галузі електрохімічного генерування енергії, в якій сьогодні докладаються значні зусилля для пошуку нових ефективних катодних матеріалів.

Серед окресленого кола сполук особливий інтерес викликає типовий представник шаруватих силікатів – тальк, завдяки оптимальному значенню відстані між шарами та хімічній стійкості ґратки. В ньому незайняті (на відміну від слюд) “гостьові” позиції розташовані між силікатними листами “господаря” (рис. 1) [3].

В експериментах використовувався тальк китайського виробництва з розмірами часток 5, 1 та 0,5 нм. Його інтеркалювання літієм виконують електрохімічним способом за допомогою гальваностатичного розряду в триелектродній електрохімічній комірці з літієвим анодом та 1М розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Після впровадження літію рентгено-дифрактометричні дослідження при Fe-випромінюванні виявили появу додаткових ліній з найбільшою інтенсивністю, якщо $d/n = 2,334 \text{ \AA}$ і $2,017 \text{ \AA}$ (відповідно, $2^{\ominus} = 49,009^{\ominus}$ та $2^{\ominus} = 57,392^{\ominus}$).

Термодинаміка літієвого інтеркалювання вивчалась методом ЕРС з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу [4]. Всі вимірювання виконано за триелектродною схемою в сухій інертній атмосфері. Отримані $x - E$ та $x - dx/dE$ залежності показані на рис. 2. Зменшення крутості графіка зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) при збільшенні концентрації введеного літію $\Delta G(x)$ в інтервалі $0,4 < x < 1,7$ та в околі $x = 3$ і пов'язані з ними максимуми на dx/dE вказують на фазові переходи, а область різкого спаду при $x \sim 3,8$ відповідає впорядкуванню підсистеми інтеркалянту. Підтвердженням цьому може служити отриманий незалежно (з температурних вимірювань) вигляд ентропії розчинення Li в $\text{Li}_x(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2) - \Delta S(x)$ (рис. 3). Враховуючи його, робимо висновок, що природу фазових переходів в околі $x \sim 3,8$ найімовірніше пов'язати з переходом II роду типу “лад – безлад”, а в інтервалі $0,4 < x < 1,7$, де $dx/dE \rightarrow \infty$, маємо фазовий перехід першого роду.

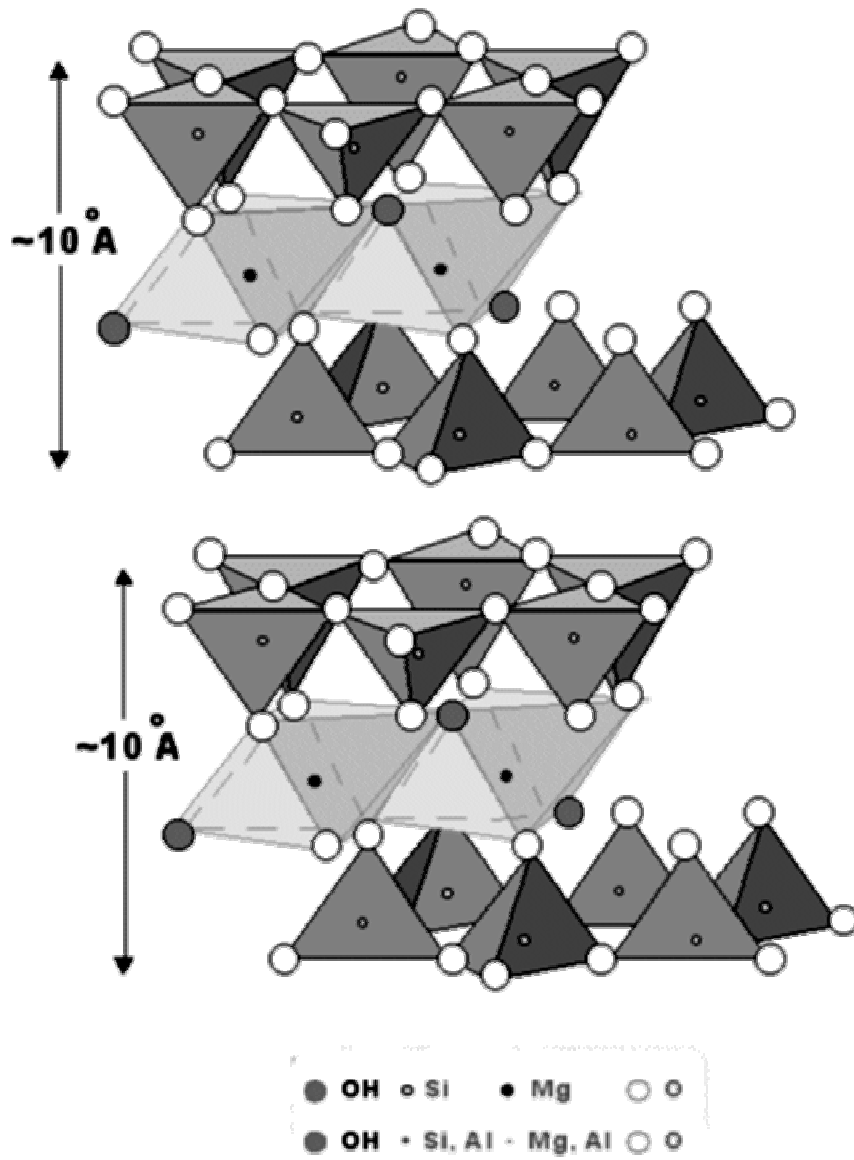


Рис. 1. Структура тальку

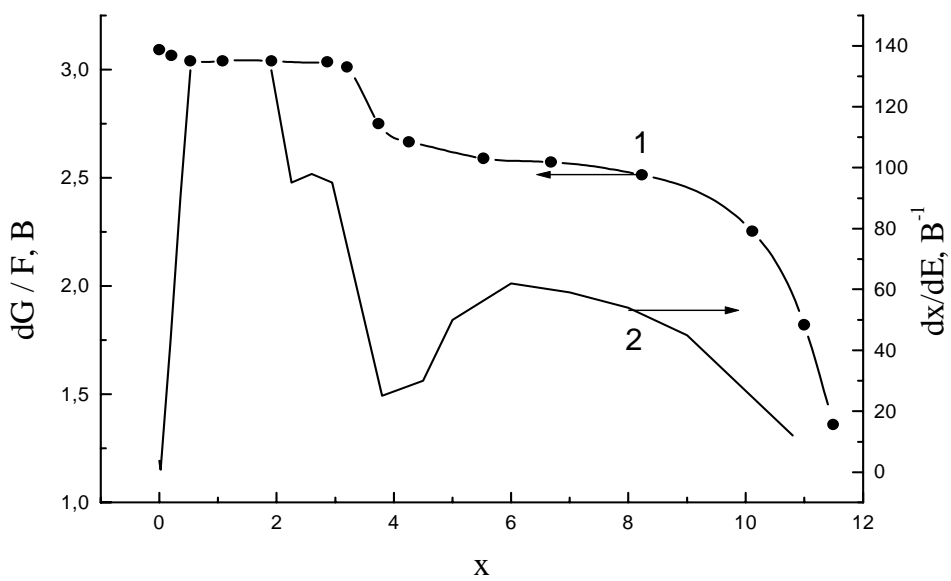


Рис. 2. Залежність зміни енергії Гіббса (1) та диференціальної ємності (2) від концентрації внесеного в тальк літію

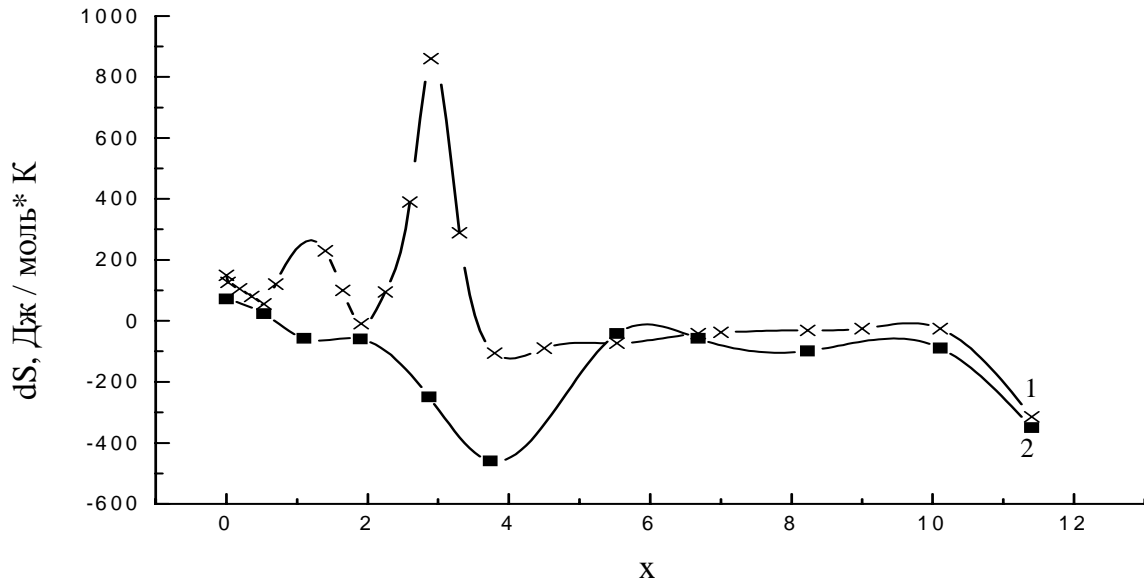


Рис. 3. Ентропія розчинення літію в тальку як функція "гостьового" навантаження при 297 К (1) та 317 К (2)

Для з'ясування механізму появи такої двофазної області розглянемо модельний гамільтоніан системи у вигляді:

$$H = H_0 + H_{\text{int}} + H_{h-g}, \quad (1)$$

де

$$H_0 = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} E_{\alpha, \kappa, \sigma} \hat{C}_{\alpha, \kappa, \sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} \quad (2)$$

гамільтоніан матеріалу—"господаря" (тут α нумерує валентну зону і зону провідності):

$$H_{\text{int}} = E_I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ a_{\sigma} + b_{\sigma}^+ b_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - \frac{1}{2} \Gamma (n_{a\uparrow} n_{b\uparrow} + n_{a\downarrow} n_{b\downarrow}) + I \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^+ b_{\sigma} + h.e) + \\ + W \sum_{\sigma, \zeta} (n_{a\sigma} n_{b\zeta}) - W \sum_{\sigma} (n_{ba} + n_{bc}) + W_{\text{ion}} \quad (3)$$

гамільтоніан "гостьової" підсистеми, вибраний у вигляді, еквівалентному до гамільтоніана Гайтлера–Лондона [5]:

$$H_{h-g} = \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (V_{\alpha, \kappa} a_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e) + \sum_{\alpha, \kappa, \sigma} (\ddot{V}_{\alpha, \kappa} b_{\sigma}^+ C_{\alpha, \kappa, \sigma} + h.e), \quad (4)$$

де $V_{\sigma\kappa} = -\int \varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} \psi_{\alpha, \kappa}(\vec{r}) d^3\vec{r}$, $\hat{V}_{\alpha, \kappa} = V_{\alpha, \kappa} \exp(i\vec{k}\vec{d}_z)$, $\varphi_{at}(\vec{r} - \vec{R}_1)$ – атомарна хвильова функція, $\psi_{\sigma, \kappa}$ – функція Блоха описує взаємодію "гостьового" компонента з носіями заряду матриці.

Необхідно враховувати встановлені такі експериментальні факти:

– поява додаткових рентгенівських рефлексів без помітної дисторсії вихідної кристалічної структури свідчить на користь топохімізму реакції впровадження;

– наявність локалізації носіїв струму, яка супроводжується появою ємності повного відклику локалізованих станів та частотозалежного імпедансу, що характеризує перестрибування по локалізованих станах поблизу рівня Фермі;

– температурна залежність ентропії розчинення Li в тальку із зростанням концентрації інтеркалянту стає все більш немонотонною, що вказує на немонотонність хвоста густини станів вздовж забороненої зони.

Це дає підстави допустити, що взаємодія між двома впровадженими атомами літію (в одну або сусідні “гостьові” позиції) призводить до розщеплення їхньої гібридизованої орбіталі на зв’язувальну і антизв’язувальну гілки з енергетичним положенням відповідно під і над рівнем Фермі.

Така топологія енергетичних рівнів інтеркалянту свідчить про доцільність трансформації моделі Гайтлера–Лондона в метод молекулярних орбіталей для спрощення знаходження одноелектронних станів. Тоді, вводячи нові оператори:

$$\begin{aligned}\hat{A}_\sigma &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma + b_\sigma); & \hat{A}_\sigma^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ + b_\sigma^+) \\ \hat{B}_\sigma &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma - b_\sigma); & \hat{B}_\sigma^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a_\sigma^+ - b_\sigma^+),\end{aligned}\quad (5)$$

в апроксимації Хартрі–Фока одержуємо:

$$\tilde{H}_{\text{int}} = \tilde{E}_1 A_\sigma^+ A_\sigma + \tilde{E}_2 B_\sigma^+ B_\sigma + \tilde{U}_{11} A_\uparrow^+ A_\uparrow A_\downarrow^+ A_\downarrow + \tilde{U}_{22} B_\uparrow^+ B_\uparrow B_\downarrow^+ B_\downarrow, \quad (6)$$

де: $\tilde{E}_1 = E_I - W - |I|$, $\tilde{E}_2 = E_I - W + |I|$ (де E_I – енергія електрона на інтеркальованому, $W = \frac{e^2}{|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|}$, I – енергія гібридизації).

$$\tilde{H}_{h-g} = \sum_{\alpha,\kappa} (2V_{\alpha,\kappa} \cos \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2} A_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e) + \sum_{\alpha,\kappa} (2V_{\alpha,\kappa} \sin \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2} B_\sigma^+ C_{\alpha,\kappa,\sigma} + h.e). \quad (7)$$

Тоді для модифікованого гамільтоніана

$$\tilde{H} = H_0 + \tilde{H}_{\text{int}} + \tilde{H}_{h-g} \quad (8)$$

отримуємо

$$\tilde{E}_1 = E_I - W - |I| + M_1; \quad \tilde{E}_2 = E_I - W + |I| + M_2, \quad (9)$$

де

$$M_1 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \cos^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}}; \quad M_2 = \sum_{\varepsilon,\kappa} \frac{|V_{\alpha,\kappa}|^2 \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{d}_z}{2}}{\omega - E_{\alpha,\kappa}}; \quad (10)$$

Звідси знаходимо умову притягання між впровадженими атомами літію з утворенням зв’язаного стану (E_F – енергія рівня Фермі):

$$\tilde{E}_1 \langle n_{A\uparrow} \rangle + W + E_c + (E_c - \langle n_{A\uparrow} \rangle) < 2E_F,$$

або

$$E_F > E_I - W - |I| + M_1 + T \ln \frac{W}{E_c - E_I + |I| - M_1}. \quad (11)$$

Із (11) чітко видно, що і при ненульовій температурі можливе притягання впроваджених атомів літію, причому без участі фононів. Таке притягання відображає природу фазового переходу I роду.

Наступним кроком було дослідження термодинаміки інтеркаляції шаруватих силікатів. Тому процеси в нашій системі описано іншим гамільтоніаном – розширеним гамільтоніаном Ізінга. Припускалося, що іони можуть займати дві позиції в одній ґратковій комірці (загалом зайнятих позицій може бути більше, як було показано вище), і, очевидно, у разі повного заповнення комірки енергетично вигідним буде розміщення іонів в протилежних станах (f_i, σ_i) і $(f_i, -\sigma_i)$. Загальний вигляд гамільтоніана:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_f \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \{ \varepsilon(n_{f\sigma} + n_{f-\sigma}) + Un_{f\sigma}n_{f-\sigma} \} + \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} J_{f_1 f_2} n_{f_1 \sigma_1} n_{f_2 \sigma_2} (1 - n_{f_1 - \sigma_1})(1 - n_{f_2 - \sigma_2}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} V_{f_1 f_2} n_{f_1 \sigma_1} (1 - n_{f_1 - \sigma_1}) n_{f_2 \sigma_2} n_{f_2 - \sigma_2} + \frac{1}{2} \sum_{f_1, f_2} \sum_{\sigma_1, \sigma_2} W_{f_1 f_2} n_{f_1 \sigma_1} n_{f_1 - \sigma_1} n_{f_2 \sigma_2} n_{f_2 - \sigma_2}\end{aligned}\quad (12)$$

де позначено середнє добутку Фермі-операторів $n_{f\sigma} = \langle a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} \rangle$; перший доданок гамільтоніана описує енергію вільних іонів, а другий – їх взаємодію; $J_{f_1 f_2}$ характеризує взаємодію двох іонів, локалізованих по одному в сусідніх комірках ґратки, а $V_{f_1 f_2}$ – взаємодію трьох іонів, локалізованих так: в одній з двох комірок локалізовані два іони, а в іншій лише один; і останній описує взаємодію чотирьох іонів, локалізованих по два в кожній з сусідніх комірок.

Для отримання рівняння для хімпотенціалу записано рівняння для одноелектронних функцій Гріна $G_{1,1} = \langle\langle a_{f_1\sigma_1} | a_{f_1\sigma_1}^+ \rangle\rangle$ і $F_{-11,1} = \langle\langle n_{f_1-\sigma_1} a_{f_1\sigma_1} | a_{f_1\sigma_1}^+ \rangle\rangle$:

$$[\omega - \varepsilon - B]G_{1,1} = 1 + \left[U + \sum_{f_2\sigma_2} (V_{f_1 f_2} - J_{f_1 f_2}) \langle n_{f_2\sigma_2} \rangle + \sum_{f_2\sigma_2} (W_{f_1 f_2} - 2V_{f_1 f_2} + J_{f_1 f_2}) \langle n_{f_2\sigma_2} n_{f_2-\sigma_2} \rangle \right] F_{-11,1}$$

$$[\omega - \varepsilon - U - A]F_{-11,1} = \langle n_{f_1-\sigma_1} \rangle, \quad (13)$$

тут і далі

$$A = \sum_{f_2\sigma_2} J_{f_1 f_2} \langle n_{f_2\sigma_2} \rangle - \sum_{f_2\sigma_2} (W_{f_1 f_2} - V_{f_1 f_2}) \langle n_{f_2\sigma_2} n_{f_2-\sigma_2} \rangle,$$

$$B = \sum_{f_2\sigma_2} J_{f_1 f_2} \langle n_{f_2\sigma_2} \rangle + \sum_{f_2\sigma_2} (V_{f_1 f_2} - J_{f_1 f_2}) \langle n_{f_2\sigma_2} n_{f_2-\sigma_2} \rangle. \quad (14)$$

В наближенні $\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle = \langle n_{f_1-\sigma_1} \rangle$ отримано таку систему рекурентних рівнянь для хімпотенціалу і середнього

$$\mu = \varepsilon + B + T \ln \left(\frac{2\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle}{1 - 2\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle + \sqrt{(2\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle - 1)^2 + 4\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle(1 - \langle n_{f_1\sigma_1} \rangle) \exp\left(\frac{B - U - A}{T}\right)}} \right), \quad (15)$$

$$\langle n_{f_1\sigma_1} n_{f_1-\sigma_1} \rangle = \frac{\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle}{\exp\left(\frac{\varepsilon + U + A - \mu}{T}\right) + 1}. \quad (16)$$

Розроблена програма самоузгодженого розрахунку хімпотенціалу і середнього $\langle n_{f_1\sigma_1} n_{f_1-\sigma_1} \rangle$ як функцій від $\langle n_{f_1\sigma_1} \rangle$ за заданих параметрів $\varepsilon = -0.1$; $U = 0.2$; $J = -0.1$; $V = 0.05$; $W = 0.2$; дає залежність для хімпотенціалу, добре збіжну з вимірюваними даними (рис. 4).

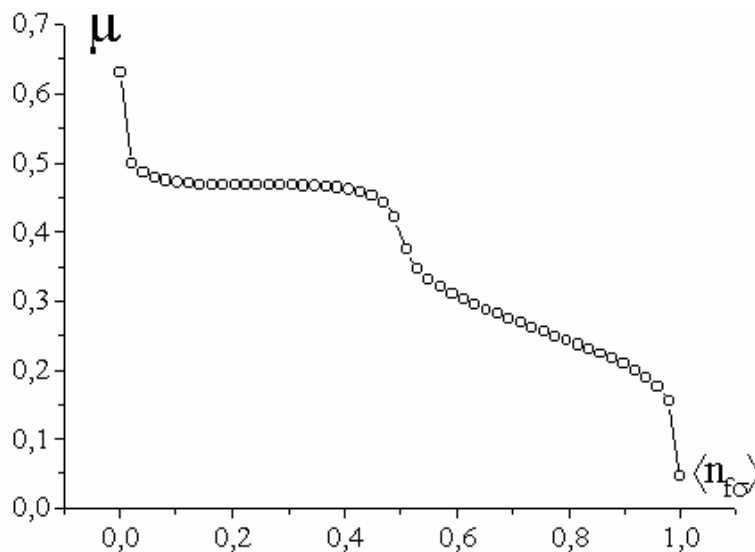


Рис. 4. Числовий розрахунок для хімпотенціалу

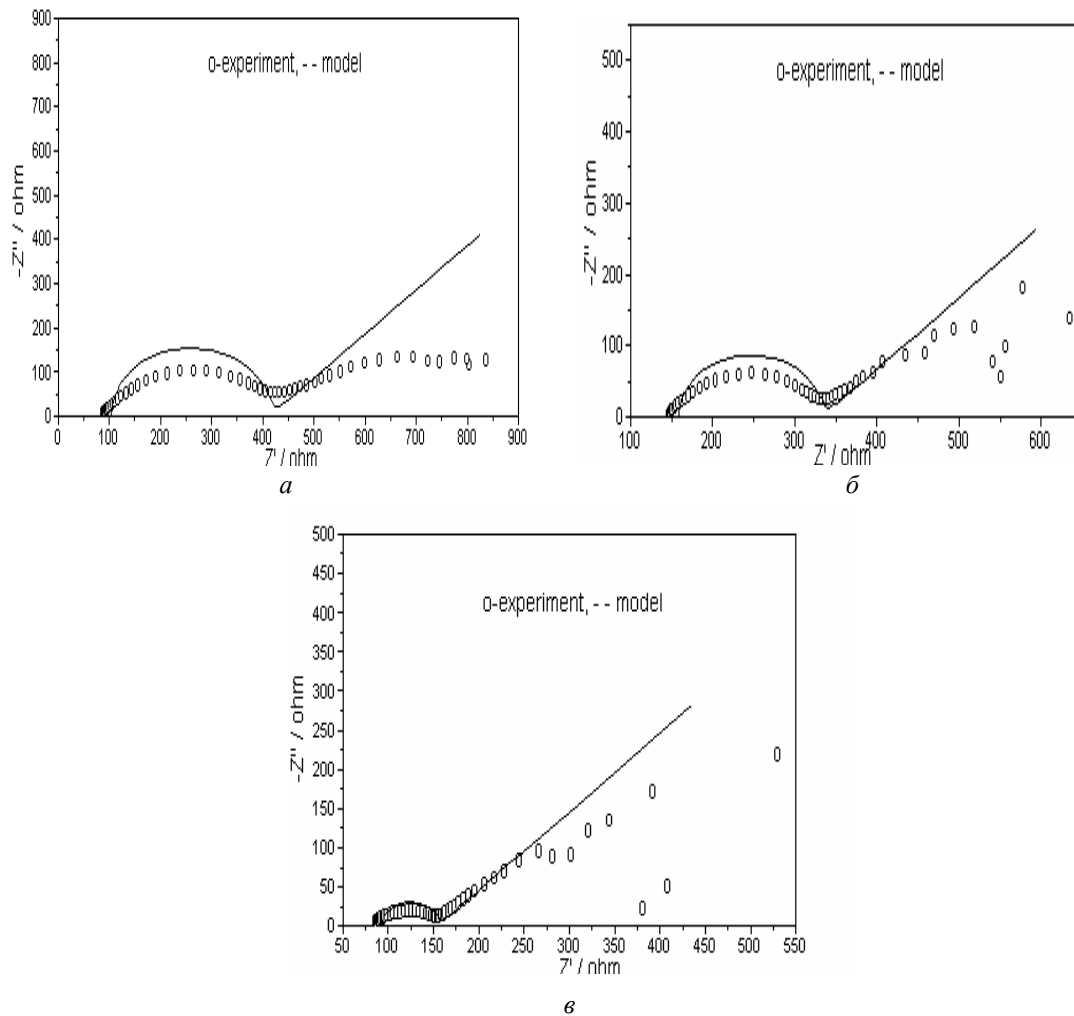


Рис. 5. Діаграми Найквіста для інтеркалювання тальку літєм при 1,2 В з середнім розміром часток 5 мкм (а), 1 мкм (б), і 0,5 мкм (в)

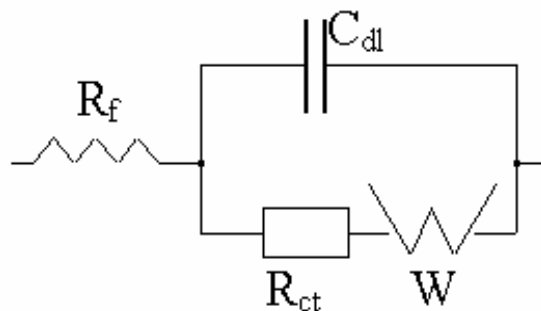


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема межі розділу проінтеркальованого талькового електрода з електролітом

Досліджувалася кінетика інтеркалювання за допомогою імпедансного спектрометра Autolab/FRA-2. Знайдено, що діаграми Найквіста в області інтеркалювання при частотах 10^{-2} – 10^5 Гц мають типовий вигляд з домінуючими стадіями перенесення заряду через межу розділу тальк || електроліт і дифузії впроваджених іонів літію по гостьових позиціях тальку (рис. 5). Одержані імпедансні дані для напруги 1,2 В добре моделюються еквівалентною схемою, зображеною на рис. 6, що дало змогу визначити основні параметри процесу: R_{ct} – опір стадії перенесення заряду, σ – коефіцієнт Варбурга та C_{dl} – ємність подвійного електричного шару межі розділу тальк || електроліт з точністю $\sim 5\%$, які подано в таблиці.

Розмір часток, мкм	$R_{ct} * 10^3$, Ом/г	$C_{dl} * 10^6$, F/г	σ , Ом $s^{-1/2} cm^2$
5	20	92,9	91
1	16,75	276,2	70
0,5	3,3	196,7	66

Як видно, подрібнення призводить до зменшення опору перенесення заряду та до збільшення швидкості дифузії, що відчутно покращує розрядні характеристики талькового катода у літєвому джерелі струму. Ємність подвійного електричного шару як функція розміру зарядонакопичувальних часток має немонотонний характер.

1. Коровин Н.В. *Электрохимическая интеркаляция в электродные материалы. Электродные потенциалы // Электрохимия – 1998. – 34. – № 7. – С. 748–754.*
2. *Физико-химические свойства графита и его соединений / И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. – К., 1990.*
3. Хьюи Дж. *Неорганическая химия. – М., 1987.*
4. Thompson A.G. *Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // Phys. B + C. – 1980. – 99B – № 1-4. – P. 100–105.*

УДК 681.142.2

Н.В. Дорош, Г.Л.Кучмій

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра електронних приладів

МЕТОДИ ТА АЛГОРИТМИ ПІДВИЩЕННЯ ТОЧНОСТІ ТА ІНФОРМАТИВНОСТІ АНАЛІЗУ КАРДІОСИГНАЛІВ

© Дорош Н.В., Кучмій Г.Л., 2004

Описано методи та результати моделювання алгоритмів спектрального аналізу кардіосигналів різної розмірності N для виявлення незначних відхилень початку кардіоциклу. Показано, що при $N=1024$ спектральними методами можна виявляти відхилення $< 1\text{мс}$. Для реалізації таких алгоритмів в електрокардіографі доцільно вбудовувати спеціальні процесори для цифрової обробки сигналів.

The methods and results of modeling of algorithms of the cardiosignals spectral analysis for various dimension N are submitted with the purpose of revealing insignificant deviations of a beginning cardiocycle. It is shown, that at $N=1024$ by spectral methods it is possible to reveal deviations $< 1\text{ms}$. For realization of such algorithms it is expedient to build in cardiographs special processors for spectral processing of signals.

Проблема автоматизованого вимірювання амплітудно-часових параметрів електрокардіографічних сигналів (ЕКГ) та тривалості кардіоциклів ЕКГ і підвищення інформативності аналізу кардіо- та реосигналів є актуальною задачею сучасної медичної електроніки.

За традиційними медичними методами аналізу ЕКГ та реосигналів дослідження тривалості кардіоциклів визначаються з точністю Δt до 10 мс. Однак під час тривалого спостереження за пацієнтами інформативними ознаками є зміни у межах одиниць мс. До зменшення інформативності кардіо- та реосигналів призводить також наявність шумових компонент та артефактів, що виникають під час їх реєстрації.

Для досягнення високої точності вимірювання амплітудних, часових та інтервальних параметрів кардіосигналів застосовують різні підходи та методи аналізу ЕКГ: