

Міністерство освіти і науки України

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ТА  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МАКРО- ТА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ  
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ

РЕФЕРАТ

- 1. МОРОЗ Микола  
Володимирович –** кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування
- 2. ГУДЬ Володимир  
Миколайович –** кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри автоматизації, електротехнічних та комп'ютерно-інтегрованих технологій Національного університету водного господарства та природокористування
- 3. РУДИК Богдан  
Петрович –** завідувач навчальними лабораторіями кафедри хімії та фізики Національного університету водного господарства та природокористування

## ВСТУП

З розвитком науки і техніки постійно підвищуються вимоги до функціональних властивостей конструктивних матеріалів незалежно від їхньої фізико-хімічної природи. Доведено, що такі матеріали можуть мати широке практичне застосування у медицині, військовій техніці, відновлюваній енергетиці, при виготовленні високоефективних електронних пристроїв у якості нових твердотільних джерел живлення, активних елементів сенсорів та багатьох інших сферах промисловості. Тому, дослідження комплексу властивостей існуючих та синтез нових функціональних матеріалів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

В останні десятиліття особливої уваги серед дослідників набувають системи, властивості яких зумовлені їхньою модифікацією на нанорівні. Серед усього різноманіття найбільш перспективних нових матеріалів, з огляду на їхні фізико-хімічні властивості, є наноструктуровані системи на основі модифікованих напівпровідників та діелектриків. При цьому, питання керованого синтезу та комплексного дослідження нових матеріалів, шляхом модифікації їхньої структури на нанорівні, залишається відкритим.

**Метою роботи** є розробка на науковій основі технологічних режимів синтезу нових макро- та наноструктурованих матеріалів шляхом ідентифікації їхніх фазових діаграм стану, термодинамічних, електрофізичних та сорбційних властивостей.

Для **досягнення поставленої мети** з огляду на **наукову новизну досліджень** в роботі розроблено та створено:

- нову технологію керованого синтезу суперіонних сплавів;
- установку для електролітичного синтезу наночастинок оксидів та сульфідів групи  $A^2B^6$ ;
- нові нанопористі мембрани на основі модифікованих полімерів.

**Вперше розроблено** нові технології синтезу наночастинок та наноструктурованих систем. **Вперше встановлено** вплив зовнішніх полів різної природи на наноструктуру полімерних мембран. **Вперше проведено** комплексні дослідження по визначенню транспортних властивостей нових суперіонних сплавів. **Вперше досліджено** вплив технологічних режимів синтезу наночастинок на їхній розподіл за розмірами.

**Актуальність роботи** пов'язана з тим, що створення та впровадження у виробництво нових макро- та наноструктурованих матеріалів є одним з найперспективніших напрямів світової науки та сучасної техніки. Поліпшення комплексу властивостей досліджуваних систем можливе шляхом напрямленої модифікації наноструктури. Численними дослідженнями встановлено, що властивості поверхні твердих тіл істотно відрізняються від об'ємних. Таким чином, синтез та дослідження нових наноструктурованих функціональних матеріалів з наперед заданими властивостями дозволяє розв'язати актуальні задачі сучасного матеріалознавства.

Важливість роботи підтверджується її узгодженням з державними науково-технічними програмами “Нові функціональні та інтелектуальні матеріали”, “Нові речовини та матеріали хімічного виробництва” і державної цільової науково-технічної програми “Розроблення і створення сенсорних наукоємних продуктів” на 2008-2017 роки.

**Наукова значимість** роботи полягає в тому, що **вперше встановлено** значення термодинамічних функцій суперіонних сплавів, що відкриває можливості до синтезу нових макро- та наноструктурованих матеріалів з наперед заданими властивостями. **Вперше досліджено** транспортні властивості гідрофобних модифікованих полімерів методом діелектричної спектроскопії.

**Практична значимість, економічна та соціальна ефективність** роботи пов'язана з можливістю створення та експлуатації нових матеріалів для електроізоляції високовольтних ліній електропередач, що функціонують в умовах підвищеної вологості, активних елементів сенсорів визначення складу речовин, покриття електростатичних сепараторів нового покоління, високоефективних паливних елементів альтернативних джерел живлення. Розроблено економічно ефективні технології синтезу макро- та нанорозмірних матеріалів.

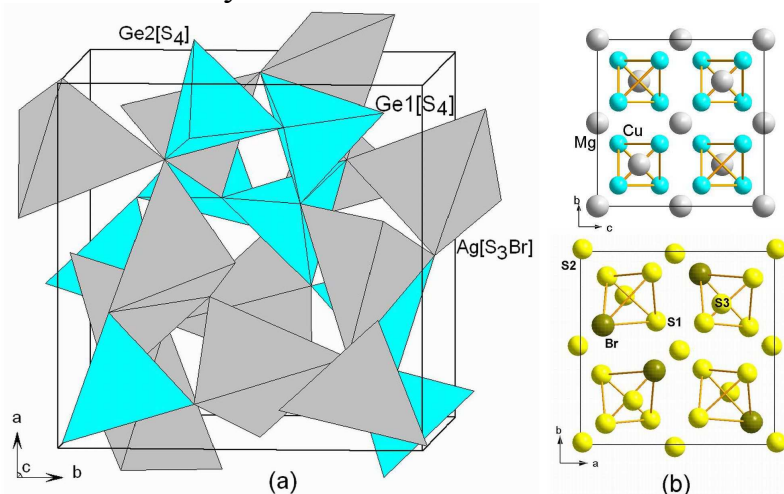
Результати досліджень можуть бути використані при створенні кондуктометричних та ємнісних сенсорів з меншим енергоспоживанням у порівнянні з **кращими світовими аналогами**. Синтезовано нові суперіонні матеріали, що мають при нормальних умовах співмірні транспортні властивості у **порівнянні із кращими світовими аналогами**. Використання властивостей наномодифікованих полімерних матеріалів у якості покриття електростатичних сепараторів відкриває можливості до розробки нових технологій утилізації компонентів електроніки, **які не мають аналогів у світі**. Розроблено нові магнітні системи з рівномірним магнітним полем на поверхні, **що не мають аналогів у світі**, які використовуються в магнітних сепараторах з рівномірним полем виробництва НВФ «Продекологія» (м. Рівне). Розроблено нову технологію синтезу наночастинок оксиду та сульфїду цинку електролітичним методом, яка дозволяє зменшити вартість отриманого матеріалу у **порівнянні з кращими світовими аналогами**.

Результати роботи використовуються в роботі гуртка «Матеріалознавство» Рівненської малої академії учнівської молоді та студентській науковій роботі Національного університету водного господарства та природокористування. За тематикою роботи авторами підготовлено більше 20 переможців Всеукраїнських конкурсів студентських наукових робіт в галузях: «Енергетика», «Електротехніка та електромеханіка», «Електричні машини та апарати», «Інформаційні технології».

**Наукові результати роботи** відображено в 42 публікаціях у фахових виданнях, зокрема 31 статті у реферованих журналах Білорусії, Євросоюзу, Китаю, Молдови, Росії, США. Індекс цитування наукових робіт за даними наукометричної бази **SCOPUS** складає **38**. Значимість роботи підтверджується її цитуванням визнаними вітчизняними та закордонними науковцями. Зокрема, на роботи авторів посилаються вчені з Японії, Німеччини, Китаю та Сінгапуру. Роботи авторів процитовано в більш ніж 50 наукових і науково-прикладних журналах. Сумарний **h-індекс** авторів роботи за даними наукометричної бази **SCOPUS** складає **6**. Новизну та конкурентоспроможність технічних рішень захищено **8 патентами**, у тому числі **4 патентами на винахід**, серед яких **2 закордонних**. Загальна кількість публікацій до роботи складає 101 наукову працю.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ Ag-ПРОВІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПЛАВІВ

Обмеженість фізико-хімічних властивостей елементарних та бінарних напівпровідників стимулює до пошуку нових тернарних та тетрарних сплавів. У розділі детально описано умови синтезу нової чотириелементної сполуки  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$ . Уперше встановлено, що в  $p$ - $T$ - $x$  просторі системи  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{GeS}_2$ - $\text{AgBr}$  проміжна фаза  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  утворюється при  $T=727$  K по перитектичній реакції розплаву з  $\text{GeS}_2$ . Тиск газової фази над розплавом є необхідною умовою здійснення перитектичного процесу. Визначено кристалічну структуру чотириелементної фази: просторова група  $P2_13$ ,  $a = 10.16702(7)$  Å,  $Z = 4$ . Швидким гартуванням розплаву сплав складу  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  отримано також у склоподібному стані.



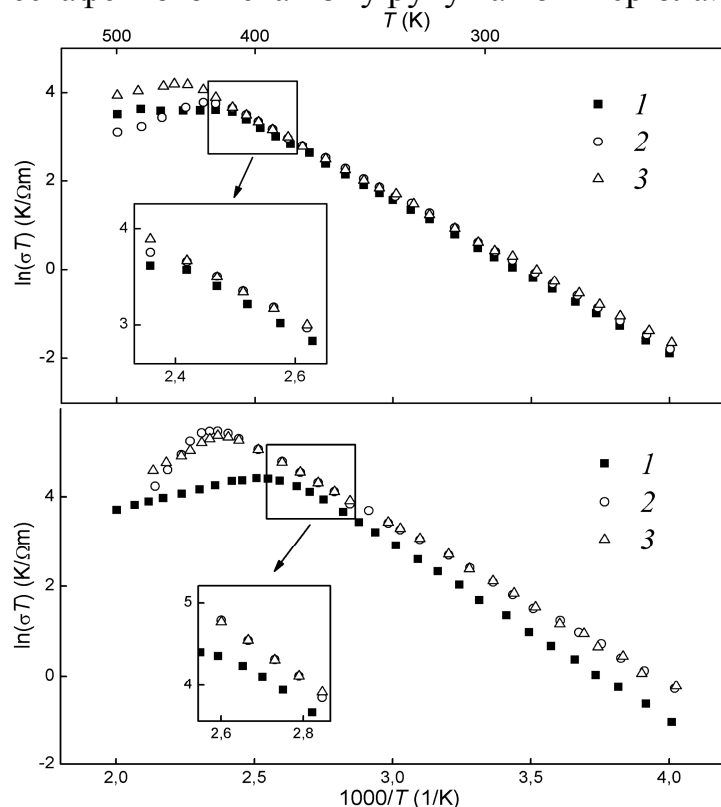
**Рис. 1.** Кристалічна структура  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$ : (a) 3D упаковка тетраедрів  $\text{Ge}[\text{S}_4]$  та  $\text{Ag}[\text{S}_3\text{Br}]$ ; (b) порівняння аніонної підґратки  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  зі структурою  $\text{MgCu}_2$  (просторова група  $Fd-3m$ )

Встановлено, що в кристалічній структурі  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  аніони S та Br формують розупорядковану підґратку типу  $\text{MgCu}_2$ . В елементарній комірці є 136 тетраедричних пустот, у двадцяти з яких знаходяться катіони германію та срібла (8 Ge та 12 Ag). Решта 116 пустот залишаються незайнятими (рис. 1).

Наявність одночасно великої кількості незайнятих позицій в кристалічній структурі сполуки та рухливих катіонів срібла створюють передумови для високої іонної провідності фази  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$ . Електропровідність кристалічного та склоподібного сплавів досліджено в інтервалі температур 250–495 K на постійному струмі зондовим методом, під тиском аргону  $p \sim 10^5$  Па (рис. 2). Для досліджень використовували електрохімічні комірки (ЕХК) трьох типів:  $\text{Ag}|\text{сплав}|\text{Ag}$  (a),  $\text{Ag}|\text{сплав}|\text{Ag}_3\text{SBr}|\text{Ag}$  (b) та  $\text{Ag}|\text{сплав}|\text{Ag}_3\text{SI}|\text{Ag}$  (c) з зондами  $\text{Ag}(\text{Ag}+\text{Ag}_3\text{SBr})|\text{сплав}$ , де  $(\text{Ag}+\text{Ag}_3\text{SBr})$  означає добре перетерту механічну суміш дрібнодисперсних срібла та сульфоброміду срібла. Суміш забезпечує омичний контакт зі сплавом. Шари сполук  $\text{Ag}_3\text{SBr}$  та  $\text{Ag}_3\text{SI}$  в ЕХК слугували для інжекції аніонів галогенів в сплави та блокування електронної складової електропровідності.

Встановлено, що кристалічний та склоподібний сплав є чисто іонними провідниками. Апроксимація електропровідності лінійною залежністю в координатах Арреніуса нижче  $T=420$  K є вказівкою на визначальний вклад у величину питомої електропровідності дрейфових  $\text{Ag}^+$ . Захоплені дефектами

транспортних каналів дрейфові  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  проявляють себе як активні учасники естафетного механізму руху катіонів срібла.



**Рис. 2.** Температурні залежності електропровідності кристалічного (зверху) та склоподібного (знизу) сплавів  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$ : 1, 2, 3 – в ЕХК (a), (b) та (c) відповідно

Вивчення та практична реалізація нових процесів у різних областях неорганічного матеріалознавства неможливі без попереднього аналізу значень термодинамічних функцій досліджуваних фаз, що беруть в них участь. Методи термодинаміки дозволяють найбільш раціональним шляхом встановити зміст фізичного або хімічного перетворення речовини, проаналізувати умови перебігу таких процесів. Крім того, комплексний аналіз приналежності сполук конкретним фазовим ділянкам концентраційного простору відповідних систем та температурних змін значень термодинамічних функцій необхідний для встановлення важливої технологічної інформації щодо оптимальних умов синтезу напівпровідникових сполук. Зокрема, з аналізу концентраційних змін значень термодинамічних функцій сплавів перерізу  $\text{PbSe-PbTe}$  системи  $\text{Ag-Pb-Se-Te}$  нами вперше встановлено, що в рівноважному стані формується проміжна фаза бертолідного типу з вмістом 70–73%  $\text{PbSe}$ , обмежений твердий розчин на основі  $\text{PbTe}$  з вмістом  $\sim 15$  мол.%  $\text{PbSe}$ , двофазні області в інтервалах  $\sim 15-70$  та  $73-100$  мол.%  $\text{PbSe}$ . Термодинамічні функції сплавів були розраховані з використанням методу ЕРС. З цією метою вперше запропоновано та апробовано використання в якості іоноселективних мембран електрохімічних комірок ефективних суперіонних стекел  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br(I)}$ , що мають ряд переваг у порівнянні з рідкими електролітами, а також є термодинамічно стійкими в околі кімнатної температури, на відміну від кристалічної сполуки  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$ .

Відмінність  $\sigma$  сплавів в ЕХК (a)-(c) обумовлена різною лінійною густиною та типом галогенів, зв'язаних у структуру транспортних каналів. Фактором, що обмежує величину лінійної густини галогенів в каналах є швидкість електролізу сплавів кристалічної та склоподібної фаз  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  (комірки (a)) та тернарних сполук  $\text{Ag}_3\text{SBr(I)}$  (комірки (b), (c)).

Встановлено, що за параметрами питомої провідності ( $\sigma$ ) та енергії активації носіїв заряду ( $\Delta E$ )  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  належить до класу суперіонних матеріалів. При  $T=300$  К числові значення  $\sigma$  ( $1/(\Omega\text{m}\cdot\text{m})$ ) та  $\Delta E$  (eV) становлять  $4.99 \cdot 10^{-3}$ , 0.298 та  $17.1 \cdot 10^{-3}$ , 0.340 для кристалічного та склоподібного сплавів відповідно.

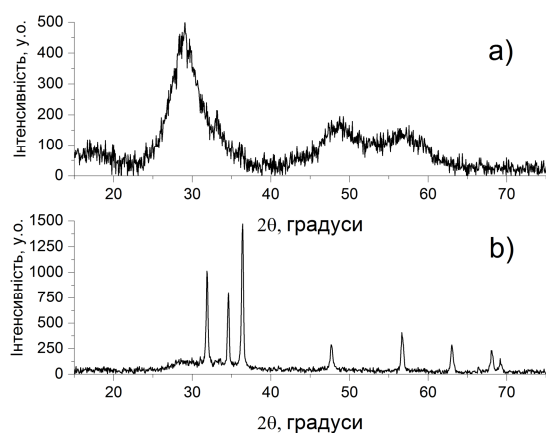
## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ ТА СУЛЬФІДУ ЦИНКУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

У розділі представлено результати експериментальних досліджень оксиду та сульфїду цинку у високодисперсній формі отриманого електролітичним методом.

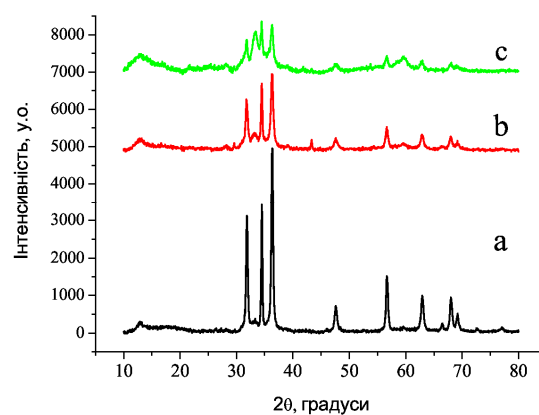
Для синтезу оксиду цинку новим методом були використані цинкові електроди та розчин NaCl як електроліт. Густина постійного струму задавали в діапазоні  $(0,8 \div 3) \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2$ , концентрацію NaCl змінювали в межах  $0,5 \div 6 \text{ г/л}$ .

Показано, що реакція, за якою відбувається синтез ZnO залежить від температури розчину електроліту, тому варіювання умов синтезу дозволяє змінювати середній розмір нанокристалів. Вперше встановлено взаємозв'язок між температурою електроліту та розподілом частинок за розмірами синтезованого порошку.

Рентгеноструктурні дослідження одержаних запропонованим методом наночастинок показали, що ZnO кристалізується у гексагональній структурі вюрциту  $C_{6v}^3$ , просторова група  $R\bar{6}_3mc$ , рис. 3, параметри елементарної комірки становлять:  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,20 \text{ \AA}$ , а їхнє співвідношення  $c/a \approx 1,6$ . Встановлено, що зі зменшенням температури рис. 4 інтенсивність піків та їхні розміри зменшуються (рентгенівські профілі збільшують півширину). Нехарактерні піки для оксиду цинку при  $2\theta = 13^\circ$ ;  $33^\circ$ ;  $59,5^\circ$  виявилися приналежними гідрокарбонату цинку  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , поява якого може бути пояснена наявністю в електроліті карбоксильних іонів.



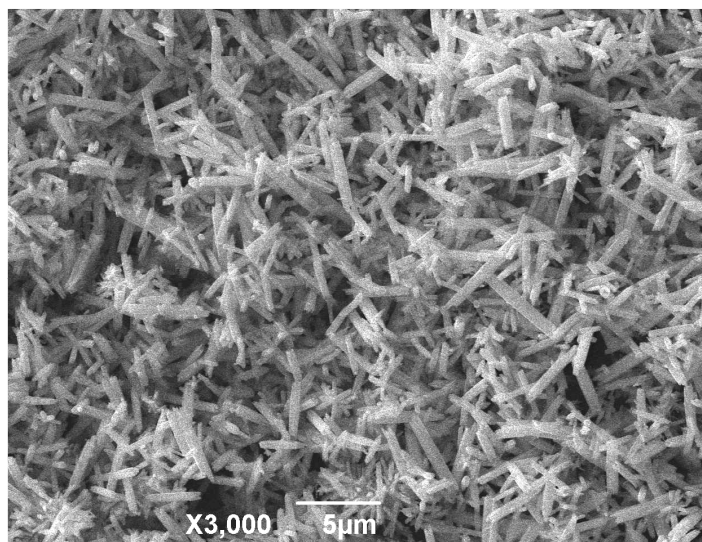
**Рис. 3.** Рентгенівські дифрактограми наночастинок: а – ZnS (сфалерит), б – ZnO (вюрцит)



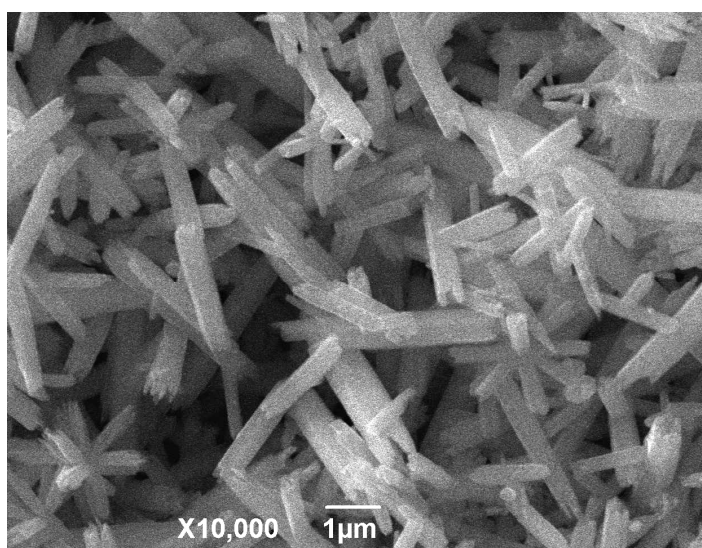
**Рис. 4.** Рентгенівські дифрактограми наночастинок ZnO при температурах а – 75°C, б - 26°C, с - 19°C

Заміна електроліту на розчин тіосульфату дозволила синтезувати сульфід цинку. В результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу встановлено, що кристалічна структура отриманого ZnS є кубічною – типу сфалерит  $T_d^2$ . При більш високих температурах ( $70 \div 98^\circ\text{C}$ ) отримано суміш ZnO та ZnS.

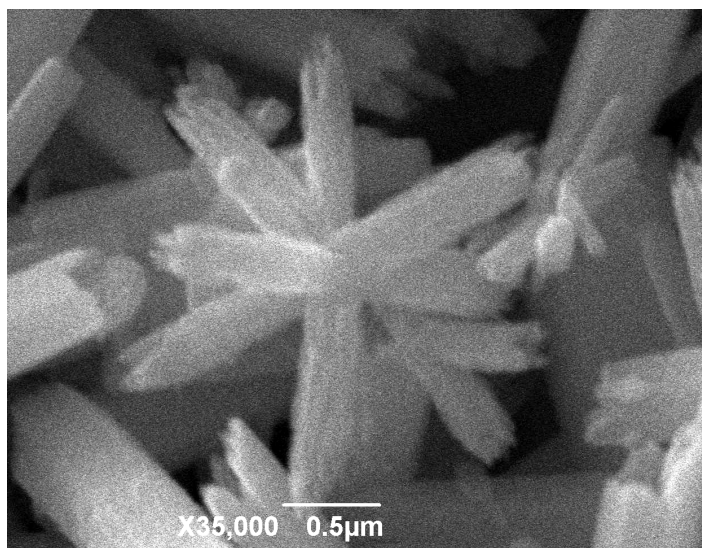
Оцінки розмірів отриманих нанокристалів ZnO та ZnS здійснювалися непрямыми та прямими методами. Для опосередкованих вимірювань розмірів наночастинок, були використані методи Шеррера та Вільямсона-Холла, котрі аналізують значення півширини рентгенівського профілю на піввисоті. Розміри отримані за методом Шеррера становлять  $\sim 33 \text{ нм}$  для ZnO та  $\sim 1,2 \text{ нм}$  для ZnS.



a



б



в

**Рис. 5.** Знімки наночастинок ZnO отримані скануючою електронною мікроскопією. Збільшення у: а) 3000 разів, б) 10000 разів, в) 35000 разів

Відмінність методу Вільямсона-Холла полягає у врахуванні впливу на значення півширини діючих на наночастинку механічних напружень (розвинена поверхня частинки, дефекти кристалічної структури). Розміри отримані методом Вільямсона-Холла для ZnO та ZnS становлять відповідно 83нм та 4,4нм, діючі механічні напруги складали  $\epsilon = 9,6 \cdot 10^{-4}$  для ZnO та  $\epsilon = 0,026$  для ZnS. Напруги є розтягуючими у обох випадках.

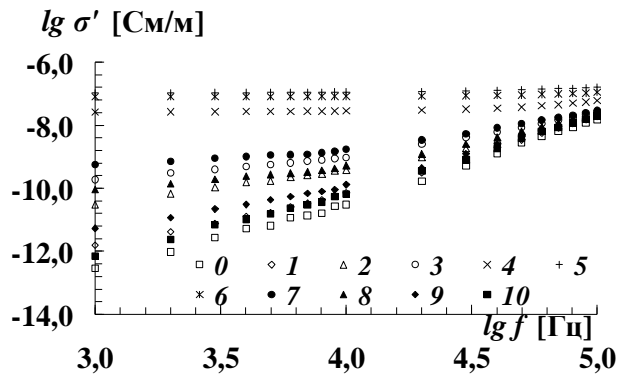
Як видно з фотографій (рис.5) отриманих методом електронної скануючої мікроскопії, наночастинки мають форму видовжених правильних гексагональних призм, голок, біголок, тетраголок, тетраподів, трубок. Отримано розподіл отриманих частинок за розмірами: статистичне значення ширини становило  $d = 135$ нм, середнє квадратичне відхилення  $\sigma = 76$ нм, для довжини  $l = 824$ нм і  $\sigma = 471$ нм відповідно.

Після проведення синтезу у електролізері було відібрано кілька проб для дослідження спектрів пропускання електроліту із завислими наночастинками для визначення  $E_g$  оптичними методами. Усереднене значення ширини забороненої зони становило 3,35 еВ для ZnO, та 3,71 еВ для ZnS, що узгоджується з значеннями  $E_g$ , отриманими іншими дослідниками. Аналіз спектрів фотолюмінесценції ZnO показав, що розчинений у електроліті кисень зменшує концентрацію дефектів наночастинок.

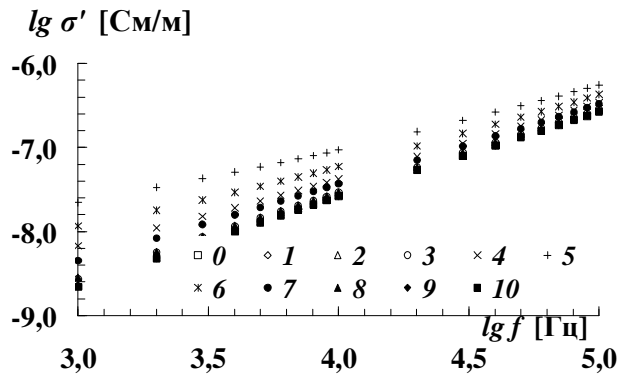


## ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

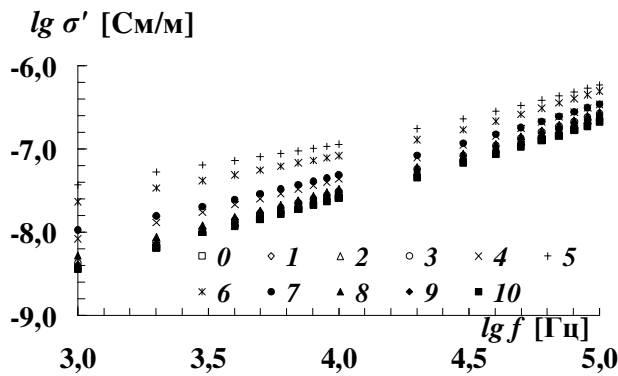
У розділі представлено результати досліджень сорбційних та електрофізичних властивостей модифікованих полістиролу (ПС), полівінілхлориду (ПВХ), поліметилметаакрилату (ПММА).



а



б



в

**Рис. 6.** Частотні залежності величин дійсних часток комплексної питомої електропровідності для ПС – (а), ПВХ – (б) та ПММА – (в) при відносній вологості в рівноважному стані: 0% – (0), 18% – (1), 38% – (2), 58% – (3), 84% – (4), 100% – (5), 84% – (6), 60% – (7), 40% – (8), 19% – (9), 0% – (10) (0–5 під час сорбції, 6–10 – десорбції)

В результаті досліджень методом діелектричної спектроскопії (рис.6) встановлено, що зміна величини дійсної частини комплексної питомої електропровідності полімерів в координатах  $\sigma'(p/p_0, f)$  аналітично описується співвідношенням:

$$\sigma'(p/p_0, f) = \sigma'_0(p/p_0) \cdot f^{k(p/p_0)}, \quad (1)$$

де  $p/p_0$  – відносна вологість водяної пари,  $\sigma'_0$  – питома електропровідність зразка на "нульовій" частоті,  $k$  – параметр, що характеризує величину дисперсії електропровідності.

При цьому показано (рис. 7), що залежності  $\lg \sigma'_0(p/p_0)$  та  $k(p/p_0)$  носять нелінійний характер, котрий задовільно описується співвідношеннями виду:

$$\lg \sigma'_0(p/p_0) = \sum_{i=0}^3 a_i (p/p_0)^i, \quad (2)$$

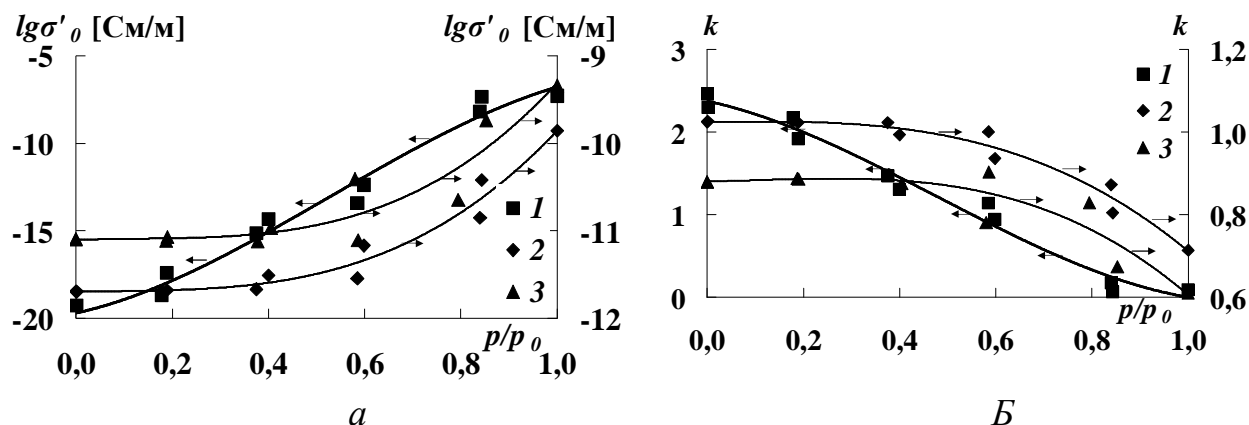
$$k(p/p_0) = \sum_{i=0}^3 b_i (p/p_0)^i. \quad (3)$$

Значення параметрів апроксимації  $a_i$  і  $b_i$  поліномів (2-3) для досліджених полімерів представлені у таблиці.

Дослідження вологонасиченого ПС методом ПЧ-спектроскопії показали, що у полімері переважають мономерні молекули води розміром 0,28 нм, хоча присутні і димери розміром 0,45 нм, що задовільно узгоджується з розмірами пор визначеними за даними анігіляції позитронів у полімері отриманими іншими дослідниками. У той же час, при дослідженні ПВХ встановлено наявність трьох типів молекул води, котрі характеризуються різною надмолекулярною структурою.



Вода першого типу містить молекули  $H_2O$ , які одночасно взаємодіють з трьома та більше молекулами води. Вода другого типу містить молекули, які одночасно взаємодіють з двома сусідніми. Вода третього типу містить димери або вільні молекули  $H_2O$ , які слабо взаємодіють з сусідніми. Це вказує на те, що у ПВХ переважають пори розміром більшим від 0,67 нм, характерним для тримеру води.



**Рис. 7.** Залежності величин питомої електропровідності на постійному струмові (а) і показника ступеня  $k$  рівняння (б) полімерів від відносної вологості водяної пари в рівноважному стані для: 1 – ПС, 2 – ПВХ, 3 – ПММА

#### Значення параметрів апроксимації $a_i$ у рівнянні (2) і $b_i$ у рівнянні (3)

Полімер	Параметри апроксимації							
	$a_3$	$b_3$	$a_2$	$b_2$	$a_1$	$b_1$	$a_0$	$b_0$
ПС	-11,700	2,539	18,650	-3,663	6,051	-1,256	-19,707	2,376
ПВХ	2,263	-0,324	-0,527	-0,003	0,106	0,013	-11,697	1,025
ПММА	2,604	-0,424	-0,985	0,124	0,178	0,024	-11,103	0,880

Аналіз ІЧ-спектрів ПММА показав, що, на відміну від ПВХ, волога сорбована полімером містить переважно димери та мономеру води. Це вказує на те, що пори полімеру повинні бути меншими від тримеру води  $<0,67$  нм. При цьому методом анігіляції позитронів встановлено, що ПММА містить пори розміром 0,52 нм.

Сорбційні дослідження полімерів показали, що найбільш суттєві зміни спостерігаються для ПС модифікованого у постійному магнітному полі, величина дійсної частини комплексної діелектричної проникливості  $\Delta\epsilon'_c$  більш як у 3 рази перевищує значення для вихідного полімеру. Це, очевидно, обумовлено переорієнтацією макромолекулярного ланцюга полімеру у магнітному полі.

Аналіз змін величини  $\Delta\epsilon'_c$  вологонасиченого ПВХ свідчить, що радіаційне опромінення та постійне магнітне поле змінюють вологовміст модифікованого при температурі склування полімеру в рівноважному стані не більш ніж на 10 %. У той же час, для радіаційно опроміненого при нормальних умовах ПВХ спостерігається більша зміна величини діелектричної проникливості при десорбції, ніж при сорбції.

Вимірювання приростів діелектричної проникності модифікованого ПММА полімерів показали, що їхні зміни при  $T=393\text{ K}$  складають не більше як 10%. Опромінений при нормальних умовах полімер має меншу величину приросту діелектричної проникності ніж вихідний, що свідчить про зменшення вологопоглинання радіаційно опроміненим ПММА.

## ВИСНОВКИ

У роботі досліджено властивості нових макро- та наноструктурованих функціональних матеріалів різної фізико-хімічної природи. За результатами проведених експериментальних досліджень зроблено наступні висновки:

1. Вперше встановлено умови синтезу сполуки  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$ , визначено її кристалічну структуру. Досліджено електропровідність кристалічної та склоподібної фаз на постійному струмі зондовим методом. Показано, що за параметрами електро- та масоперенесення  $\text{Ag}_3\text{Ge}_2\text{S}_5\text{Br}$  належить до класу суперіонних матеріалів.

2. Вперше запропоновано та апробовано використання в якості іоноселективних мембран електрохімічних комірок ефективних суперіонних стекол  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3\text{Br(I)}$ , що мають ряд переваг у порівнянні з рідкими електролітами, а також є термодинамічно стійкими фазами в околі кімнатної температури.

3. Використовуючи метод ЕРС, з аналізу концентраційних змін значень термодинамічних функцій сплавів перерізу  $\text{PbSe-PbTe}$  системи  $\text{Ag-Pb-Se-Te}$ , вперше встановлено формування в рівноважному стані проміжної фази бертолідного типу з вмістом 70–73%  $\text{PbSe}$ , обмеженого твердого розчину на основі  $\text{PbTe}$  з вмістом ~15 мол.%  $\text{PbSe}$ , двофазних областей в інтервалах ~15–70 та 73–100 мол.%  $\text{PbSe}$ .

4. Вперше розроблено новий економічно ефективний електролітичний метод синтезу напівпровідникових наночастинок оксиду та сульфіду цинку. Досліджено вплив технологічних режимів синтезу нанокристалів на їхній розподіл за розмірами. Розроблено нову методику отримання наночастинок з наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

5. В результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу наночастинок встановлено, що отриманий оксид цинку кристалізуються у структурі вюрциту, а сульфід цинку – сфалериту. Аналіз спектрів фотолюмінесценції  $\text{ZnO}$  показав, що розчинений у електроліті кисень зменшує концентрацію дефектів наночастинок.

6. Вперше проведено комплексні дослідження нових модифікованих наноструктурованих полімерів сорбційними методами. Встановлено вплив сорбованої вологи, постійного магнітного поля та радіаційного опромінення на структуру ПС, ПВХ та ПММА-систем і показано, що характер взаємодії молекул води з полімером залежить від вмісту вологи. Встановлено, що, за рахунок міжмолекулярної взаємодії компонентів, величина коефіцієнта дифузії вологи в ПС, ПВХ та ПММА, у випадку  $T=\text{const}$ , при десорбції вища, ніж при сорбції, що пов'язано із змінами надмолекулярної структури.

7. На основі дослідження та аналізу процесів вологопроникливості наноструктурованих полімерних систем при малих вологовмістах методом

діелектричної спектроскопії, вперше встановлено, що модифікація лінійних полімерів наповнювачами або дія на них магнітного чи радіаційного поля зумовлює зміну вологопоглинання матеріалу. Вказано шляхи напрямленого регулювання процесу масопереносу в системах та їх практичне використання.

8. Встановлено причини аномальних явищ дифузії вологи в ПС, ПВХ та ПММА-системах. Показано, що сорбована ПС волога зумовлює зменшення поглинання ІЧ-випромінювання в області деформаційних коливань бензольного кільця мономерної ланки полімеру. Доведено, що стан сорбованої полімером вологи залежить від розміру пористої структури, зокрема, у вологонасиченому ПС переважають мономерні молекули води, у ПММА – крім мономерів, існують димери, а волога, поглинута ПВХ, містить високомолекулярні асоціати води.

9. Показано, що під дією сорбованої вологи електропровідність наноструктурованих ПС-систем змінюється на 5 десяткових порядків при частоті 1 кГц. Лінійний характер залежності логарифма провідності матеріалу від активності водяної пари вказує на шляхи його практичного використання як активного елемента сенсорів вологості.

### Претенденти на здобуття премії

доцент кафедри ХіФ НУВГП, к.ф.-м.н., доц.

М.В. Мороз

доцент кафедри АЕКіТ НУВГП, к.ф.-м.н., доц.

В.М. Гудь

завідувач навчальними лабораторіями  
кафедри ХіФ НУВГП

Б.П. Рудик

