

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

**ЯВОРСЬКИЙ ЮРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ**



УДК 539.264:543.427.3:544.6.076.324.4:620.93

**ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ  
СУМІШЕЙ НАНООКСИДІВ Si, Al, Ti, Fe І ЗАРЯДОВІ ЄМНОСТІ  
ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ З КАТОДАМИ НА ЇХ ОСНОВІ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ-2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут».

**Науковий керівник:**

доктор фізико-математичних наук, професор **Зауличний Ярослав Васильович**, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», завідувач кафедри.

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, доцент **Боровий Микола Олександрович**, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, завідувач кафедри;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, **Рудь Олександр Дмитрович**, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач лабораторією.

Захист відбудеться \_\_\_\_\_ 2016 р. о \_\_\_\_\_ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий \_\_\_\_\_ 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
Д 26.207.01  
к.т.н.



Н.П. Коржова

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розширення області застосування нанотехнологій, зумовлене унікальними властивостями наноматеріалів, потребує поглибленого вивчення цих властивостей, які визначаються, зокрема, електронною структурою. Так, завдяки існуванню дуже цікавих фізичних властивостей наноксидів перехідних металів, виникає підвищений інтерес до вивчення їх структурних характеристик, властивостей та особливостей електронної будови. Серед великої кількості унікальних властивостей нанорозмірних оксидів окремо слід відзначити їх інтеркаляційні та електрохімічні властивості, які використовуються для створення новітніх сорбційних матеріалів та катодів літєвих джерел струму (ЛДС). Така увага до цих властивостей спричинена розвинутою дефектною структурою та особливостями міжатомної взаємодії на поверхні наночастинок, які характеризуються великою кількістю розірваних зв'язків і високою поверхневою енергією. Оскільки в оксидах катіони знаходяться в оточенні іонів кисню, то вміст інтеркальованих іонів літію, в першу чергу, залежить від притягання їх кисневими аніонами. При цьому вміст сорбентів та інтеркальованих іонів літію значним чином залежить від їх взаємодії з іонами, що знаходяться на дефектній поверхні наночастинок. Характер такої взаємодії визначається зарядовим станом цих аніонів та енергетичним розподілом в них валентних електронів. Тому дослідження зміни енергетичного розподілу валентних електронів та зарядових станів іонів в залежності від структурних та розмірних особливостей для підвищення інтеркаляційної здатності матеріалів є актуальним завданням. Одним із способів підвищення зарядів приповерхневих аніонів кисню є забезпечення їх взаємодії з атомами інших речовин при наявності відмінності у величинах хімічних потенціалів. З цією метою застосовують різні види термічної та хімічної обробки. При цьому термічна обробка часто призводить до рекристалізації зерен за рахунок дифузійних потоків, а хімічна обробка змінює їх склад. Попередні дослідження електронної структури нанорозмірних сумішей аеросилу та  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ільків В. Я., Зауличний Я. В., Гунько В. М.) виявили перерозподіл електронів від катіонів в додатково розщеплені  $O_{p\pi}$ -зв'язуючі стани внаслідок механоактивації. Це спричинило зростання зарядових ємностей при циклюванні ЛДС з катодом на основі механоактивованого композиту. Тому **актуальним** є вивчення змін енергетичних перерозподілів валентних електронів внаслідок механоактивації сумішей в залежності від зміни їх компонентів, фазового складу та впливу цих факторів на зарядові ємності ЛДС з катодом на основі таких сумішей.

**Зв'язок роботи з науковими темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" і безпосередньо пов'язана з виконанням науково-дослідницької роботи по темі:

"Залежність ємності  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катодів літєвих джерел струму від енергетичного перерозподілу електронів, спричиненого умовами синтезу нанокompозитів" № ДР 0114U000540 (2013-2016).

**Мета та задачі дослідження.** Мета роботи встановити вплив ударно-вібраційної обробки сумішей нанопорошків оксидів Al, Si, Ti, Fe на їх електронну структуру та зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі.

Для досягнення даної мети необхідно вирішити наступні задачі:

- Дослідити структурно-морфологічні характеристики порошоків оксидів перехідних металів та їх сумішей до і після механоактивації методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії;
- Визначити вплив механоактивації на фазовий склад та структурні параметри нанооксидів перехідних металів та їх сумішей методом рентгенофазового аналізу;
- Вивчити вплив механоактивації нанооксидів та їх сумішей на енергетичні розподіли валентних  $Op$ -,  $Tisd$ -,  $Sisd$ -,  $Fesd$ - та  $Alsd$ -електронів в залежності від їх складу;
- Визначити вплив ударно-вібраційної обробки сумішей нанооксидів на зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі;
- Встановити залежність зарядових ємностей ЛДС від енергетичного розподілу валентних електронів.

**Об'єкт дослідження** – структурний стан, зміна електронної структури та зарядової ємності порошкових сумішей  $TiO_2+SiO_2$ ,  $\gamma-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$  під впливом механоактивації.

**Предмет дослідження** – нанорозмірні порошки оксидів титану, кремнію, алюмінію,  $\alpha$  та  $\gamma$  заліза; нанокомпозити вихідних та механоактивованих сумішей  $TiO_2+SiO_2$ ,  $\gamma-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3+SiO_2$  та  $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$ .

**Методи дослідження.** Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), рентгенофазовий аналіз (РФА), метод гальваностатичного циклювання.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

- Вперше виявлено, що в процесі механоактивації на міжфазних контактах наночастинок  $SiO_2$  (аеросил) та  $TiO_2$  (анатаз) при високих локальних тисках внаслідок перекриття  $Op$ -орбіталей додатково розщеплюються  $Op\pi$ -зв'язуючі рівні, які заселяються електронами катіонів, забезпечуючи  $(O-O)\pi$  зв'язки.
- Показано, що при зменшенні вмісту  $TiO_2$  в механоактивованих сумішах  $TiO_2+SiO_2$  заселеність  $Op\pi$ -зв'язуючих станів зростає за рахунок збільшення перенесення  $sd$ -електронів від іонів Si. Це є наслідком зростання величини контактної площі між більшою кількістю дрібних наночастинок аеросилу, нашарованих на крупні зерна  $TiO_2$ .
- Встановлено, що збільшення вкладу електронів в зв'язуючих станах на аніонах ускладнює рекомбінацію  $Li^++e^- \rightarrow Li$  при взаємодії інтеркальованих в катод іонів  $Li^+$  з аніонами. Це перешкоджає утворенню оксидної плівки на частинках матеріалу катодів ЛДС, наявність яких зазвичай блокує де- та інтеркаляцію іонів  $Li^+$  при циклюванні ЛДС.
- Вперше показано, що внаслідок механоактивації вихідного  $\gamma-Fe_2O_3$  та сумішей з  $SiO_2$  електрони, що заселяли негібридизовані  $Fed+Op$ -стани,

перерозподіляються в  $Fed+Op$ -гібридну підсмугу, додатково розщеплену при перекритті  $Op$ -орбіталей поверхневих атомів контактуючих наночастинок. Цей перерозподіл зростає при збільшенні вмісту  $SiO_2$  і незмінній заселеності сильно зв'язаних з катіонами  $Sisd$ -станів. Зростання заселеності  $Op$ -електронів, котрі належать зв'язуючим станам, сприяє збільшенні кількості інтеркальованих іонів літію на поверхню катодного матеріалу, що приводить до зростання зарядової ємності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші  $0,8SiO_2+0,2\gamma-Fe_2O_3$ .

- Вперше показано, що внаслідок механоактивації сумішей наноксидів  $SiO_2+\alpha-Fe_2O_3$   $Sisd$ - та  $Fesd$ -електрони перерозподіляються в незв'язуючі  $O2p$ -стани, котрі виникають за рахунок суперпозиції високоенергетичних гібридних  $Fed+Op$ -станів та незв'язуючих  $O2p$ -орбіталей наночастинок  $SiO_2$ . Це сприяє підсиленню кулонівської взаємодії між аніонами кисню і катіонами.

- Встановлено, що на розрядних кривих ЛДС з механоактивованими катодами  $SiO_2+\alpha-Fe_2O_3$ , які демонструють вдвічі більшу потужність відносно вихідної суміші, виявлені стрибки значень різниці потенціалів, які вказують на пасивацію наночастинок оксидами літію. Це свідчить про рекомбінацію інтеркальованого  $Li^+$  в результаті захоплення слабо зв'язаних високоенергетичних електронів з аніонів кисню.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

Встановлена залежність зарядової ємності літєвих джерел струму з катодами на основі сумішей наноксидів  $TiO_2+SiO_2$ ,  $\gamma-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$  від механоактиваційного енергетичного перерозподілу валентних електронів, що дозволяє цілеспрямовано прогнозувати інтеркаляційну здатність іонів  $Li^+$  в катодні матеріали. Виявлене зростання заряду аніонів кисню в механоактивованих наноксидних сумішах збільшує ступінь інтеркаляції іонів літію в катод ЛДС та підвищує їх енергоемність. Збільшення енергії зв'язку переселених на іони кисню електронів дозволяє вибирати матеріали катодів ЛДС з низькою здатністю до утворення оксидних плівок, блокуючих проникнення в структурні дефекти іонів  $Li^+$ , що сприяє циклюванню ЛДС. Результати роботи можуть бути використані на підприємствах, які займаються виготовленням мобільних джерел струму, а також в науково дослідних лабораторіях, що займаються розробкою ЛДС (Прикарпатський Національний Університет ім. В. Стефаніка, Національний технічний університет України «КПІ», Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) та високосорбційних матеріалів (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України).

**Особистий внесок автора.** Автором самостійно здійснено аналіз літературних джерел з тематики дисертації. Дисертант приймав активну участь у плануванні роботи та проведенні всіх експериментальних досліджень об'єктів дисертаційної роботи. Обробка і аналіз отриманих результатів, написання наукових статей, підготовка доповідей на конференції здійснювалася безпосередньо автором.

Формулювання ідеї роботи, постановка мети, задач досліджень та шляхів їх реалізації, вибір об'єктів та методики досліджень здійснено спільно із науковим керівником д. ф.-м. н. Зауличним Я.В.; синтез досліджуваних систем проводився в

Інституті хімії поверхні НАН України разом із к. т. н. Зарком В. І.; дослідження розподілу валентних електронів здійснювали в Інституті проблем матеріалознавства НАН України, дослідження морфології та розподілу елементів між фазовими складовими виконані в центрі електронної мікроскопії НТУУ «КПІ» разом із пров. інженером Романенко Ю.М, дослідження фазового складу та структурних параметрів здійснювали в Інституті проблем матеріалознавства НАН України разом із д. ф-м. н. Карпцем М. В.

**Апробація отриманих результатів.** Основні результати роботи були представлені автором на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: XIV International conference «Physics and technology of thin films and nanosystems» (May 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine); Міжнародна інтернет-конференція молодих учених та студентів «Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень» (27-28 січня 2015 року, Луцьк, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарьовські читання - 2015” (1-3 квітня, 2015 року, Київ, Україна); Науково-технічна конференція: фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ-2015 (20-25 квітня 2015 року, Суми, Україна); Восьма міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (23-24 квітня 2015 року, Київ, Україна); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine); V міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5» (3-5 грудня 2015 року, Київ, Україна).

**Публікації.** За отриманими результатами опубліковано 13 наукових праць, з них 6 статей у фахових журналах та 7 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних та міжнародних наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літературних робіт по темі дослідження (розділ 1), експериментальної частини (розділ 2), чотирьох розділів за результатами досліджень, висновків та списку використаної літератури. Повний обсяг дисертації становить 161 сторінки, з них 132 сторінок основного тексту, який включає в себе 92 рисунки, 20 таблиць. Список використаних джерел становить 195 найменувань.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, сформульовані мета та задачі дослідження, визначені методи, об'єкт і предмет дослідження, а також наукова новизна отриманих результатів та їх практична цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи, кількість публікацій та наводяться дані про структуру та обсяг дисертації.

**Перший розділ** дисертації присвячено літературному огляду з досліджуваної тематики. У даному розділі зроблений детальний виклад основних характеристик об'єктів дослідження. Особлива увага акцентується на розгляді структури, електрохімічних властивостей та електронної структури нанорозмірних оксидів Al, Ti, Si, та Fe і їх сумішей, а також їх практичного застосування. Розглянуто різноманітні теоретичні та експериментальні методи

дослідження та синтезу цих оксидів. З аналізу та узагальнення літературних даних випливає необхідність вивчення впливу ударно-вібраційної обробки нанопорошкових сумішей на електронну структуру та зарядові ємності ЛДС в залежності від їх атомно-кристалічної структури та фазового складу.

У **другому розділі** коротко описані синтез, методи дослідження електронної структури, фазового складу, структурно-морфологічних характеристик вихідних та механоактивованих сумішей і зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Вихідні суміші  $x-(\text{SiO}_2)+y-(\alpha,\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $x-(\text{Al}_2\text{O}_3)+y-(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  та  $x-(\text{SiO}_2)+y-(\text{TiO}_2)$  (де  $x$ ,  $y$  - відповідний масовий вміст компоненти) отримували перемішуванням протягом 5 хвилин у ступці з наступним додатковим 3-х секундним змішуванням у механічному вібраційному млині Ardenne (Німеччина) в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм, при частоті коливання реактора 50 Гц. Виготовлення механоактивованих (після ударно-вібраційної обробки) сумішей проводився в цьому ж вібраційному млині Ardenne протягом 5 хв. Механоактивація супроводжується високими локальними тисками, які можна вирахувати за рівнянням:

$$p = \frac{F}{s} = \frac{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{2l}{t^2}}{s} \quad (1)$$

де,  $F=1.26\text{Н}$  - сила з якою діє кулька на певну площу,  $\rho=7800\text{ кг/м}^3$  - густина кульки із хромованої сталі,  $r=5\cdot 10^{-3}\text{м}$  - радіус кульки,  $l=15\cdot 10^{-3}\text{м}$  – переміщення кульки між ударами,  $t=10^{-2}\text{с}$ ,  $s$ -площа контакту при ударі. При кожному ударі площа контакту має різне значення, відповідно і тиск при зменшенні чи збільшенні цієї площі матиме відповідну величину. Наприклад, при значенні контактуючої площі  $10\text{ мкм}^2$  тиск становитиме  $12,6\text{ ГПа}$ .

Фазовий склад та структурні параметри вихідних та механоактивованих сумішей визначали методом рентгенівської дифракції з використанням монохроматичного  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання на дифрактометрі RINT2000 (Rigaku, Японія).

Морфологію та розміри частинок зразків визначали за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) CM30 (Philips, Germany) та скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) Selmi PEM-106И (SELMI, Україна).

Експериментальні дослідження електронної структури нанорозмірних оксидів перехідних металів та їх сумішей до та після ударно-вібраційної обробки проводили за допомогою рентгенівської емісійної спектроскопії (РСМ-500).

Метод ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії (УМРЕС) дозволяє одержати інформацію про енергетичний розподіл валентних електронів в приповерхневих шарах матеріалів і тому його застосування являється високоінформаційним для вивчення особливостей міжатомної взаємодії в нанорозмірних системах. Дослідження рентгенівських  $\text{TiL}\alpha$ -,  $\text{SiL}\alpha$ -,  $\text{AlL}\alpha$ -,  $\text{FeL}\alpha$ - та  $\text{OK}\alpha$ - емісійних смуг дозволяє отримати інформацію про енергетичний розподіл, відповідно, валентних  $\text{Tisd}$ -,  $\text{Sisd}$ -,  $\text{Alsd}$ -,  $\text{Fesd}$ - та  $\text{Op}$ -станів в звичайних та механоактивованих сумішах вивчених оксидів. Збудження цих спектрів при бомбардуванні електронним пучком дозволяє видаляти з поверхні наночастинок

хемосорбенти, що забезпечує відсутність їх впливу на форму і енергетичне положення особливостей рентгенівських емісійних смуг і, як наслідок, достовірність отриманих результатів. Апаратурні спотворення в області  $TiLl$ -лінії не перевищували 0,2 еВ, розкид інтенсивності для  $OK\alpha$ -,  $SiL\alpha$ -,  $AlL\alpha$ -смуг складав 3%, а для  $TiL\alpha$ - і  $FeL\alpha$ -смуг 5%. Енергетичне положення досліджуваних смуг визначалося відносно реперних  $CrLl$ -,  $CoLl$ - та  $ZrM\zeta$ -ліній чистих металів. Точність визначення точок спектрів складала 0,1 еВ.

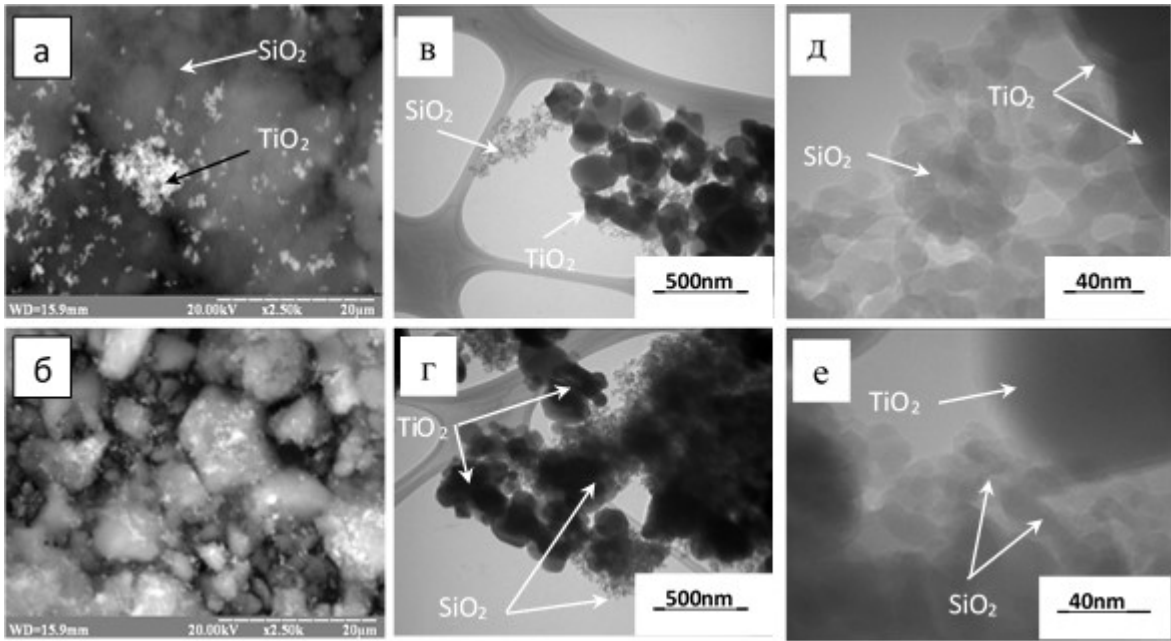
Дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі вихідних та механоактивованих сумішей оксидів перехідних металів проводили на універсальному стенді для дослідження інтеркаляційних властивостей ЛДС TIONiT P2.00 (Україна) в гальваностатичному режимі. Діапазон напруги вибирався з врахуванням хімічних потенціалів катодного матеріалу та матеріалу аноду (металічний Li). При визначенні оптимального заряд/розрядного струму було вибрано струм, який має значення 0,1 від теоретично розрахованої питомої ємності ЛДС (0,1С). Обробку результатів проводили з використанням програм Microsoft Excel та OriginPRO.

У **третьому розділі** викладені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та механоактивованих сумішей  $x-SiO_2+y-TiO_2$ , а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Прекурсорами для виготовлення вихідних та механоактивованих сумішей  $x-SiO_2+y-TiO_2$  ( $x$ -0,8; 0,6; 0,4; 0,1;  $y$ -0,2; 0,4; 0,6; 0,9) були пірогенний  $SiO_2$  з розміром наночастинок 7-9 нм і питомою поверхнею  $230\text{ м}^2/\text{г}$  та синтезований золь-гель методом  $TiO_2$  (анатаз) з розмірами частинок 50-300 нм та ОКР 87 нм. Аналіз результатів СЕМ виявив, що після механоактивації чистого діоксиду кремнію розподіл наночастинок практично не змінюється, в той час як механоактивація чистого  $TiO_2$  приводить до утворення агрегатів. Рентгенодифракційний аналіз показав, що відмінність фазового складу та структурних параметрів  $TiO_2$  до і після механоактивації знаходяться в межах похибки експерименту. Враховуючи вищезгадане та незмінність внаслідок механоактивації  $OK\alpha$ -смуги емісії вихідних  $SiO_2$  та  $TiO_2$ , можна стверджувати про відсутність міжатомиї взаємодії між наночастинками вихідних оксидів.

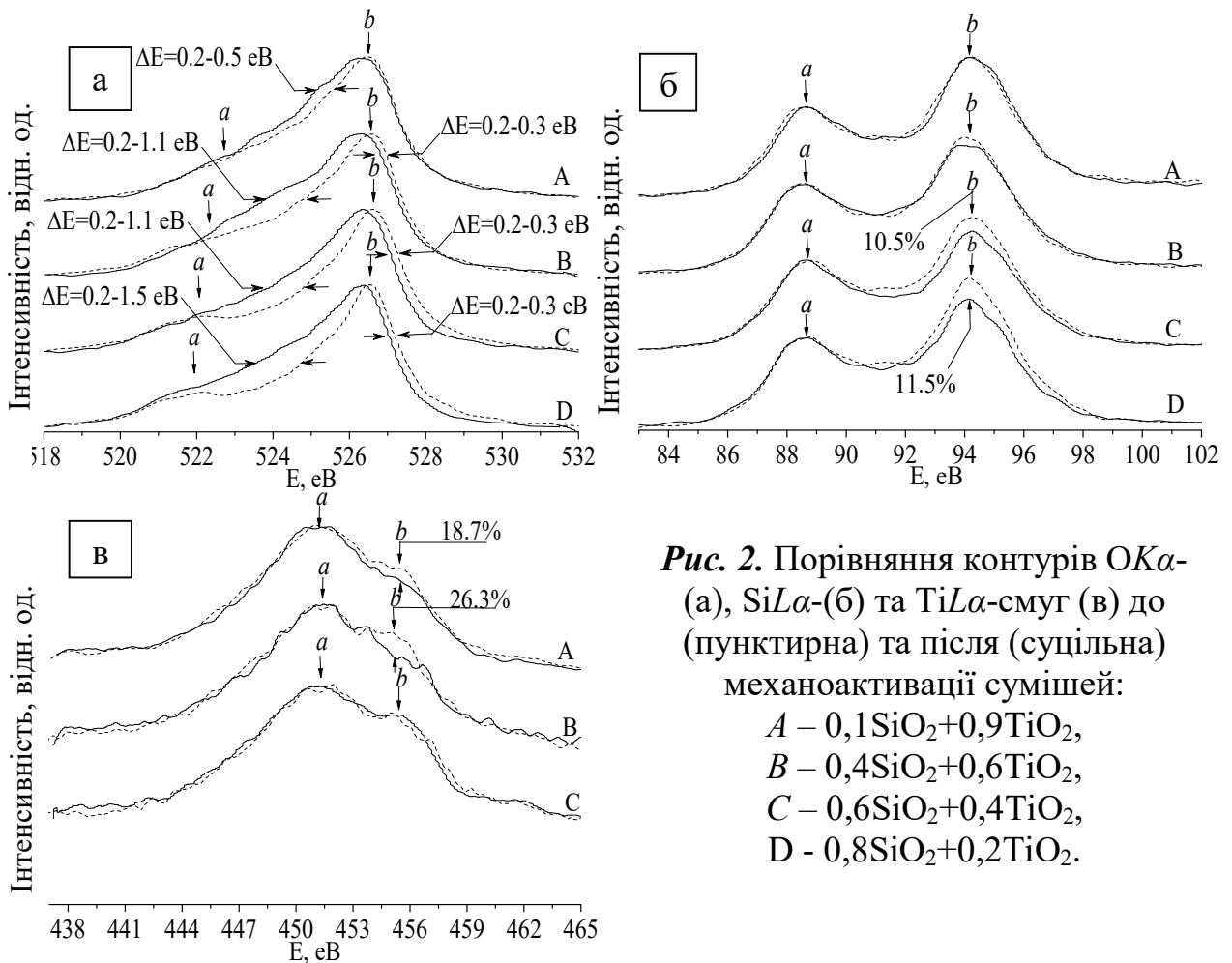
Порівняння СЕМ зображень (рис. 1) вихідної та механоактивованої сумішей  $0,8SiO_2+0,2TiO_2$  показує, що внаслідок механоактивації наночастинки  $TiO_2$  вкраплюються в сформовані агломерати розмірами 20-50 мкм з наночастинок  $SiO_2$ . З ПЕМ зображень (рис. 1, в-е) цих сумішей чітко видно, що в вихідній суміші наночастинки оксидів кремнію та титану розподіляються по всьому об'єму без утворення суцільних контактів між собою, тоді як після механоактивації суміші спостерігається об'єднання частинок в агломерати розміром більше 1 мкм за рахунок нашарування наночастинок  $SiO_2$  на більш крупні частинки  $TiO_2$ . Подібні зміни структурно-морфологічних характеристик спостерігаються і для сумішей із іншими масовими співвідношеннями компонент. Окрім того, за даними рентгеноструктурного аналізу внаслідок механоактивації сумішей з вмістом  $SiO_2$  10, 40, 60 та 80 мас. % спостерігається збільшення ОКР  $TiO_2$  на 2, 9, 16 та 14 нм, відповідно та зменшення параметра ґратки "с" на 0,0006-0,0008 нм в сумішах з





**Рис. 1.** СЕМ (а, б) та ПЕМ (в-е) зображення  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{TiO}_2$  до (а, в, д) та після (б, г, е) механоактивації.

вмістом  $\text{SiO}_2$  40, 60, 80 мас. %, при цьому це не супроводжуються зміною фазового складу сумішей. Тому варто з'ясувати, як впливають ці зміни на енергетичний розподіл валентних електронів, які можуть відобразитися відмінностями тонкої структури  $\text{OK}\alpha$ -,  $\text{SiL}\alpha$ - та  $\text{TiL}\alpha$ -смуг емісії (рис. 2).

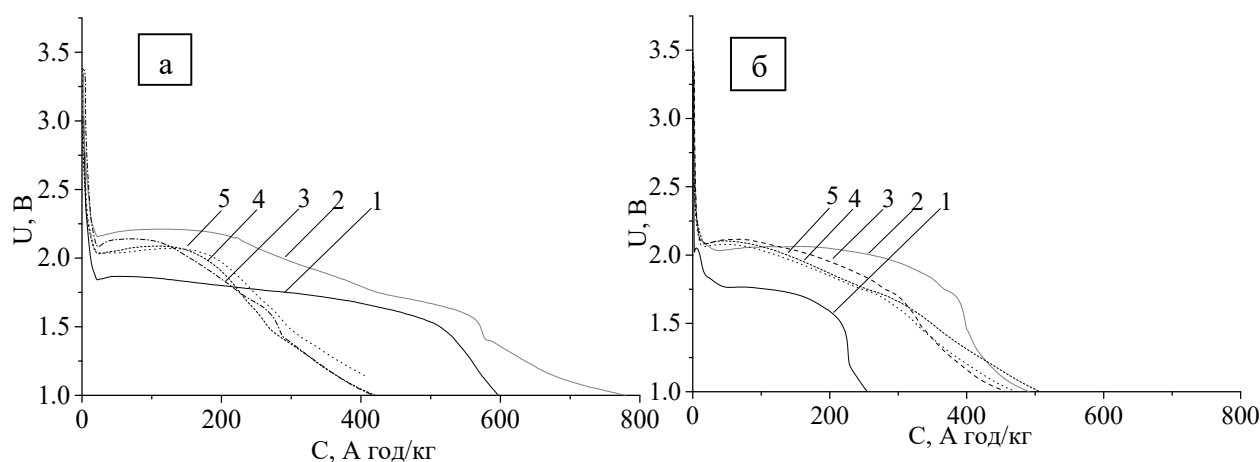


**Рис. 2.** Порівняння контурів  $\text{OK}\alpha$ - (а),  $\text{SiL}\alpha$ - (б) та  $\text{TiL}\alpha$ -смуг (в) до (пунктирна) та після (суцільна) механоактивації сумішей:

- A –  $0,1\text{SiO}_2+0,9\text{TiO}_2$ ,
- B –  $0,4\text{SiO}_2+0,6\text{TiO}_2$ ,
- C –  $0,6\text{SiO}_2+0,4\text{TiO}_2$ ,
- D –  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{TiO}_2$ .

З порівняння  $OK\alpha$ -,  $SiL\alpha$ - та  $TiL\alpha$ -смуг видно, що розширення  $OK\alpha$ -смуг механоактивованих сумішей на 0,5-1,5 eВ в області, де відображаються  $Op\pi$ -стани, супроводжується зниженнями інтенсивностей високоенергетичних підсмуг  $SiL\alpha$ -смуги на 9-15% та  $TiL\alpha$ -спектрів на 7,5-13%. Це є результатом переносу електронів від кремнію та титану на розщеплені внаслідок додаткового перекриття  $Op$ -валентних орбіталей поверхневих атомів контактуючих наночастинок при високих локальних тисках під час ударно-вібраційної обробки. При цьому вклад перенесених внаслідок механоактивації в  $Op\pi$ -стани  $sd$ -електронів від катіонів кремнію та титану відповідає їх вмісту в сумішах, тобто при збільшенні вмісту діоксиду кремнію в суміші перенос електронів від Ti зменшується, а від Si збільшується. Це свідчить про зростання заряду кисню за рахунок  $Op\pi$ -зв'язаних електронів, який має зменшувати рекомбінаційну здатність іонів  $Li^+$  на поверхні катодного матеріалу, що підтверджується даними гальваностатичного циклювання ЛДС з катодами на основі вихідних та механоактивованих сумішей  $SiO_2+TiO_2$  з різним масовим співвідношенням компонент.

З розрядних кривих вихідної та механоактивованої суміші  $0,8SiO_2+0,2TiO_2$  (рис. 3) видно, що початкова зарядова ємність ЛДС з катодом на основі вихідної суміші має значення 600 А·год/кг, тоді як початкова зарядова ємність ЛДС з механоактивованим катодом сягає тільки 256 А·год/кг. Таке різке зменшення зарядової ємності є наслідком утворення агломератів під час механоактивації. При наступному циклі зарядова ємність обох ЛДС зростає, проте форма другої



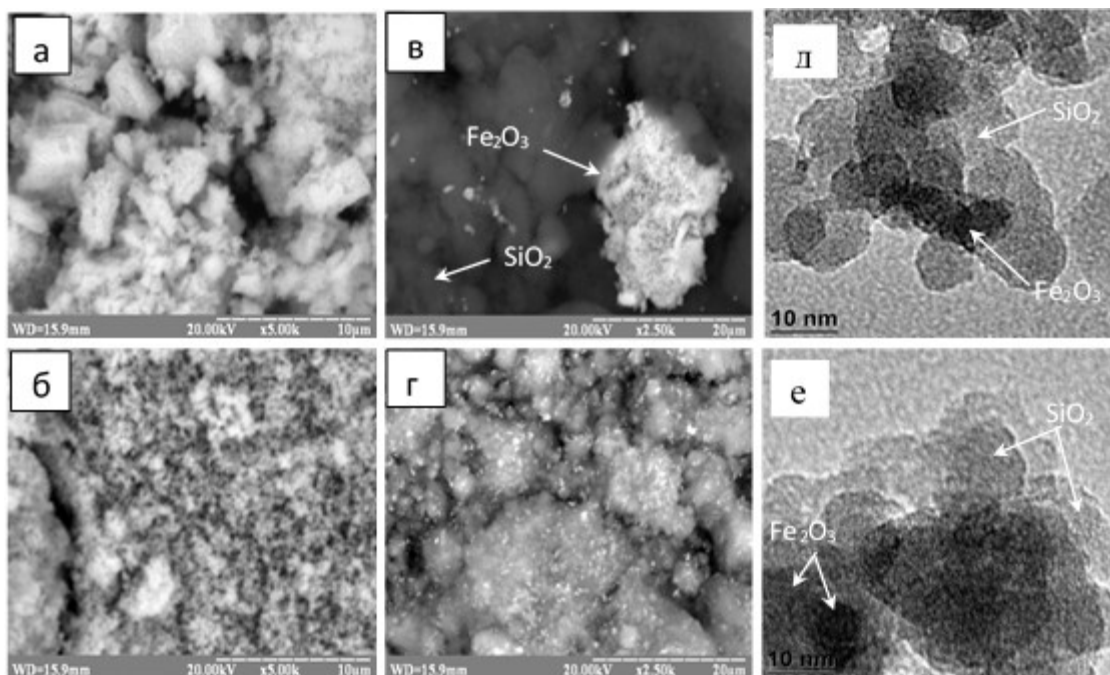
**Рис. 3.** Розрядні криві вихідної (а) та механоактивованої (б) суміші  $0,8SiO_2+0,2TiO_2$ . 1-5 номер циклу

розрядної кривої ЛДС на основі вихідної суміші свідчить про утворення оксидів літію на поверхні катодного матеріалу, що при подальшому циклюванні супроводжується різким зменшенням зарядової ємності ЛДС. В той же час при наступному циклюванні ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші зарядова ємність ЛДС стабілізується з незначним спадом потужності у 0,93 рази. Така стабілізація є наслідком вказаного зниження рекомбінаційної здатності іонів  $Li^+$ . Оскільки цим іонам набагато важче в порівнянні з простою сумішшю, де  $Op$ -електрони засиляють більш високоенергетичну область, відривати від аніонів кисню електрон і рекомбінувати на поверхні катодного матеріалу та утворити

пасивуючу плівку, яка буде перешкоджати наступній інтеркаляції іонів літію в структуру катодного матеріалу. При збільшенні вмісту  $\text{TiO}_2$  в суміші до 60 та 90 мас. % спостерігається зменшення зарядових ємностей ЛДС на основі вихідних сумішей за рахунок меншої інтеркаляційної здатності  $\text{TiO}_2$ . Внаслідок механоактивації суміші  $0,4\text{SiO}_2+0,6\text{TiO}_2$  спостерігається зростання зарядової ємності за рахунок збільшення заряду кисню. Механоактивація основи катодного матеріалу  $0,1\text{SiO}_2+0,9\text{TiO}_2$  приводить тільки до зміни потужності ЛДС, що зв'язано із зростанням заряду кисню завдяки переносу електронів тільки з високоенергетичних  $\text{Tisd}$ -станів в  $p_\pi$ -стани кисню.

У четвертому розділі викладені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та механоактивованих сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x$ -0,8; 0,5; 0,2;  $y$ -0,2; 0,5; 0,8), а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

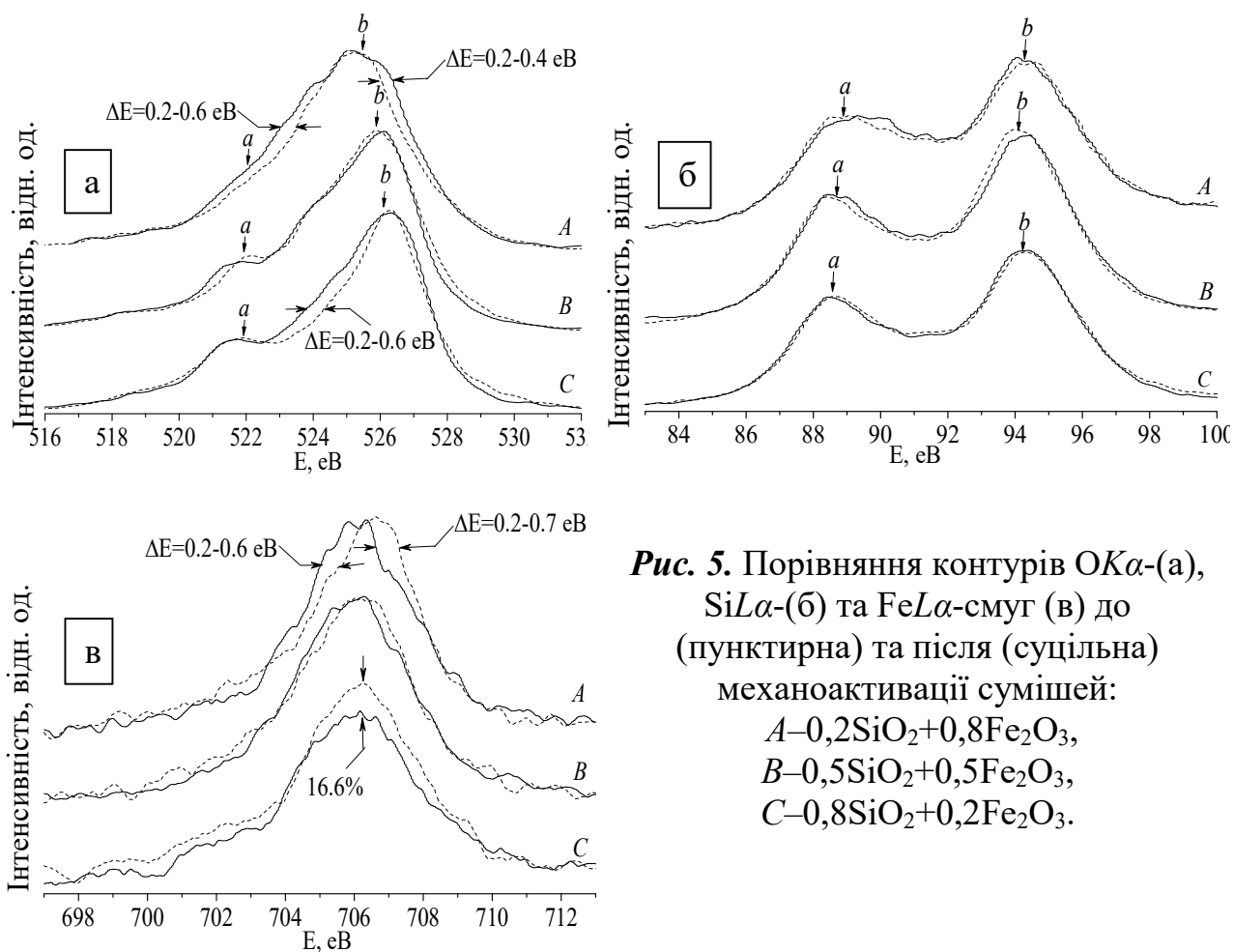
Аналіз результатів СЕМ мікроскопії (рис. 4, а, б) показав, що вихідний прекурсор  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  складається з агрегатів наночастинок (5-10 мкм), які подрібнюються на дрібніші (менше 1 мкм) внаслідок механоактивації. З аналізу ПЕМ зображень видно, що розмір наночастинок гематиту становить 10-14 нм. Рентгенофазовий аналіз вихідного прекурсора показав, що він складається на 96,5% з маггеміту із 3,5% домішкою  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ОКР становить 11 нм, внаслідок його механоактивації зміни фазового складу, параметрів ґраток та ОКР знаходяться в межах похибки експерименту.



**Рис. 4.** СЕМ (а-г) та ПЕМ (д, е) зображення вихідного (а) та механоактивованого (б)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та суміші  $0,2\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$  до (в, д) та після (г, е) механоактивації.

З СЕМ зображень вихідної та механоактивованої суміші  $0,2\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$  (рис. 4, в, г) видно, що внаслідок механоактивації відбувається подрібнення агломератів маггеміту до розмірів менших 1 мкм та утворення нових агломератів розмірами 5-40 мкм, які складаються із наночастинок  $\text{SiO}_2$  та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Подібні

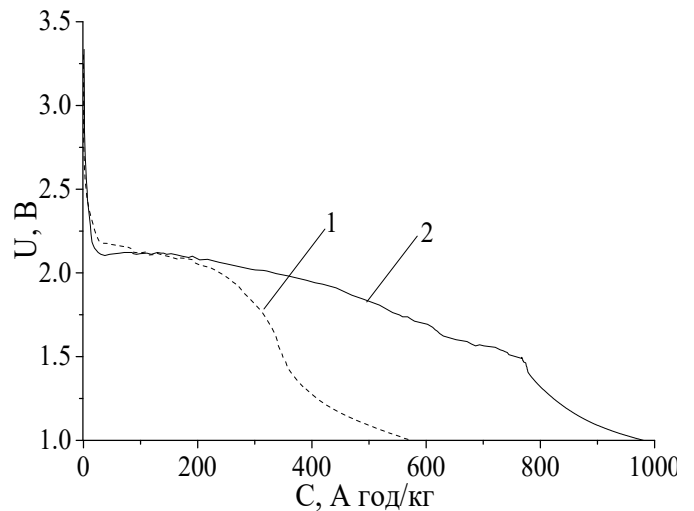
зміни морфології спостерігаються і для сумішей з вмістом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  50 та 80 мас. %, проте при збільшенні вмісту маггеміту в суміші розміри агломератів зменшуються до 5-30 та 5-20 мкм відповідно. Порівняння ПЕМ зображень цієї ж суміші (рис. 4, д, е) до і після механоактивації показало, що агрегати вихідної суміші (40-60 нм), які складаються з наночастинок  $\text{SiO}_2$  та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  з розмірами 8-10 та 10-15 нм відповідно, мають менш щільну структуру в порівнянні із агрегатами механоактивованої суміші. Рентгенодифракційні дослідження даних сумішей не виявили внаслідок механоактивації нових фаз, а також зміни ОКР і параметрів ґраток. Тому для з'ясування характеру взаємодії компонент в агломератах необхідно розглянути енергетичний розподіл  $Op$ -,  $Sisd$ - та  $Fesd$ -електронів, який відображаються рентгенівськими  $OK\alpha$ -,  $SiL\alpha$ - та  $FeL\alpha$ -смугами емісії, відповідно (рис. 5).



**Рис. 5.** Порівняння контурів  $OK\alpha$ -(а),  $SiL\alpha$ -(б) та  $FeL\alpha$ -смуг (в) до (пунктирна) та після (суцільна) механоактивації сумішей:  
 А- $0,2\text{SiO}_2+0,8\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 В- $0,5\text{SiO}_2+0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
 С- $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Розширення  $OK\alpha$ -, зниження інтенсивності  $FeL\alpha$ - та незмінність  $SiL\alpha$ -смуг внаслідок механоактивації сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  відображає переселення не гібридизованих  $Fed+Op$ -електронів в  $Fed+Op$ -гібридну підсмугу, додатково розщеплену при перекритті  $Op$ -орбіталей поверхневих атомів контактуючих наночастинок. При зменшенні вмісту  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  додаткова заселеність гібридних  $Op+Fesd$ -рівнів залишається незмінною. Це свідчить про виникнення взаємодії між наночастинами маггеміту та аеросилу. Незмінність при цьому  $SiL\alpha$ -смуги вказує на те, що сильно зв'язані залишкові електрони кремнію не здатні переходити в розщеплені гібридні стани кисню.

Порівняння розрядних кривих (рис. 6) ЛДС з катодами на основі вихідної та механоактивованої суміші  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$  показало, що внаслідок механоактивації основи катодного матеріалу зарядова ємність ЛДС зростає від значення 570 А·год/кг до 970 А·год/кг тобто у 1,7 раз, а потужність при цьому збільшується у 1,75 раз. Внаслідок зростання заряду кисню за рахунок збільшення заселеності *Or*-станів посилюється кулонівське притягання іонів  $\text{Li}^+$  в структурні дефекти наночастинок катодного матеріалу, що приводить до вказаного зростання зарядової ємності та потужності ЛДС.



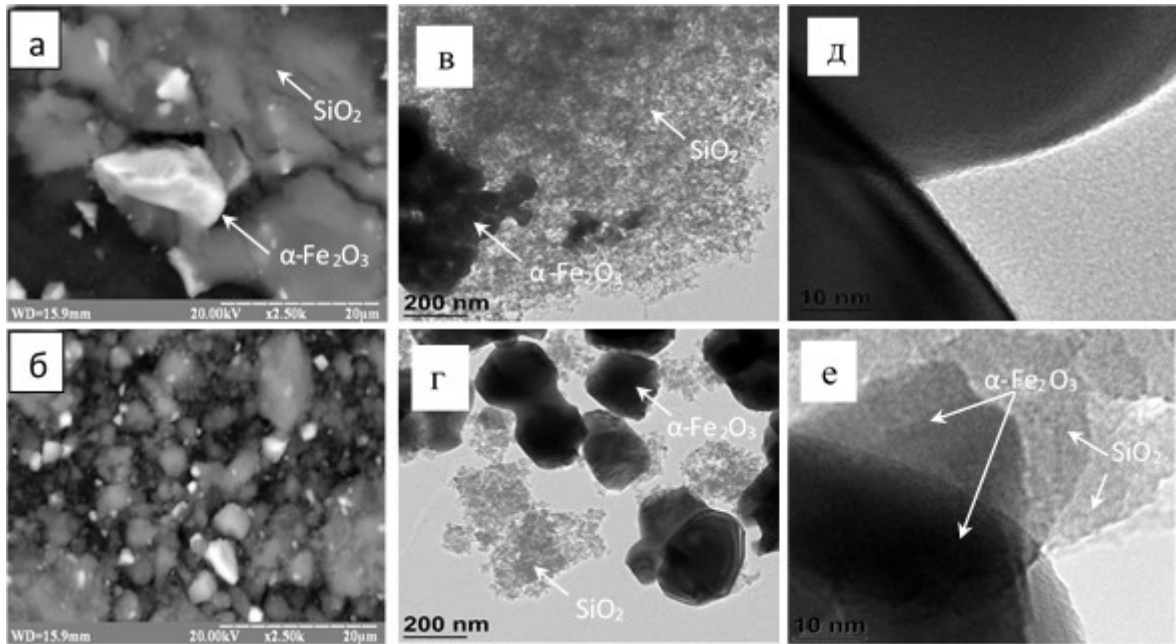
**Рис. 6.** Розрядні криві вихідної (1) та механоактивованої (2) суміші  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

У п'ятому розділі висвітлені експериментальні результати дослідження особливостей електронної структури, морфологічні та структурні характеристики вихідних та механоактивованих сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=0,8; 0,5; 0,2; y=0,2; 0,5; 0,8$ ), а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Енергетичне положення стель валентних зон  $\alpha$ - та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  майже співпадають, проте розподіл електронів у валентній смугі дещо відрізняється, як і відрізняється будова кристалічної решітки. Ці фактори поряд із морфологічними особливостями повинні суттєво впливати на міжатомну взаємодію між поверхневими наночастинами при ударно-вібраційній обробці, а в подальшому і на інтеркаляційну здатність катодного матеріалу ЛДС.

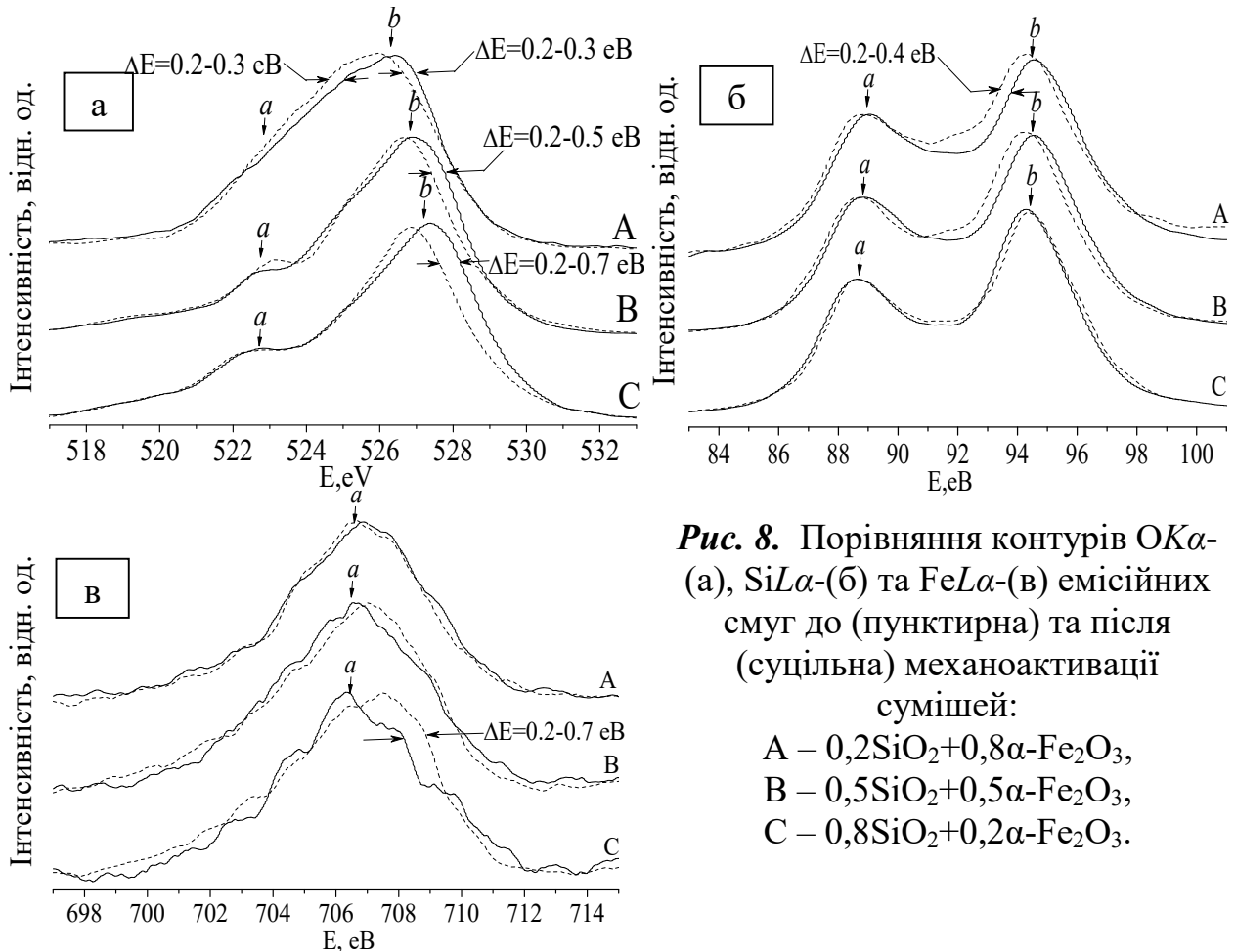
З ПЕМ зображення вихідного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  видно, що розмір його наночастинок знаходиться у межах 200-500 нм. Аналіз СЕМ зображень прекурсора  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до і після ударно-вібраційної обробки показав, що внаслідок механоактивації відбувається подрібнення як дрібних 2-20 мкм, так і більш крупних 50-70 мкм кристалів гематиту на частинки 2-10 мкм та 20-50 мкм відповідно. Дане подрібнення не супроводжується змінами ОКР, параметрів ґраток та фазового складу суміші.

З СЕМ зображень вихідної та механоактивованої суміші  $0,8\text{SiO}_2+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  видно (рис. 7), що внаслідок механоактивації відбувається подрібнення частинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до розмірів менших за 3 мкм. Крім того, спостерігається рівномірний розподіл частинок обох оксидів між собою. За даними рентгеноструктурного аналізу це супроводжується зменшенням ОКР на 22 нм. З ПЕМ зображень видно (рис. 7, в-е), що наночастилки аеросилу нашаровуються на частинки гематиту, які подрібнюються від розмірів 200-500 нм до 100-250 нм в процесі механоактивації. Збільшення вмісту в суміші  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до 50 та 80 мас. % також приводило до зменшення ОКР внаслідок механоактивації, проте тільки на 15 та 8 нм, відповідно. Оскільки відомо, що зменшення розмірів наночастинок супроводжується зміною електронної структури, то проаналізуємо вплив



**Рис. 7** СЕМ (а, б) та ПЕМ (в-е) зображення  $0,8\text{SiO}_2+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до (а, в, д) та після (б, г, е) механоактивації.

механоактивації на розподіл  $Op$ -,  $Sisd$ - та  $Fesd$ -електронів в сумішах  $\text{SiO}_2+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , які відповідно відображаються рентгенівськими  $OK\alpha$ -,  $SiL\alpha$ - та  $FeL\alpha$ -смугами емісії (рис. 8).



**Рис. 8.** Порівняння контурів  $OK\alpha$ -(а),  $SiL\alpha$ -(б) та  $FeL\alpha$ -(в) емісійних смуг до (пунктирна) та після (суцільна) механоактивації сумішей:

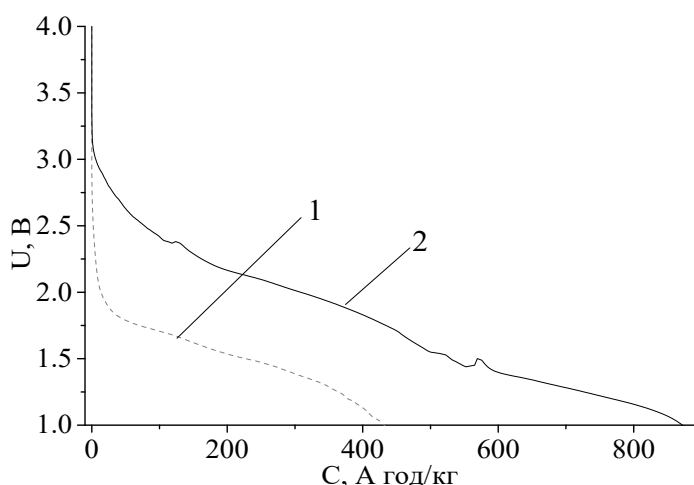
- A –  $0,2\text{SiO}_2+0,8\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
- B –  $0,5\text{SiO}_2+0,5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,
- C –  $0,8\text{SiO}_2+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Зміщення внаслідок механоактивації високоенергетичних контурів та піків “b” OK $\alpha$ -смуґ в короткохвильову сторону супроводжується зниженням інтенсивності в області енергій  $h\nu=(91\div 95)$  eV SiL $\alpha$ -смуґи, а також FeL $\alpha$ -смуґ в  $h\nu=(707\div 709)$  eV. Це свідчить про перерозподіл *sd*-електронів кремнію та заліза в незв’язуючі *p*-стани кисню. При цьому перенос електронів від кремнію до кисню зростає при збільшенні вмісту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а перенос електронів від заліза зменшується. Це свідчить про виникнення міжатомної взаємодії між наночастинками SiO<sub>2</sub> та  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> внаслідок перекриття O2*p*-орбіталей та високо-гібридизованих Fe3*d*+O*p*-станів поблизу стелі валентної зони і додаткового розщеплення високоенергетичних O*p*-рівнів, які заповнюються перенесеними *sd*-електронами від кремнію і заліза. В результаті цього збільшується заряд кисню за рахунок високоенергетичних електронів в незв’язуючих станах.

Завдяки збільшенню аніонних зарядів сумішей після механоактивації зростає інтеркаляційна здатність іонів Li<sup>+</sup>. Це приводить до зростання вдвічі зарядової ємності та потужності в 2,35 рази ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші з вмістом SiO<sub>2</sub> 80 мас. %, що добре видно з порівняння розрядних кривих (рис. 9) ЛДС з такими катодами. Поряд зі зростанням заряду аніонів, підвищенню цих характеристик сприяє подрібнення частинок, а, як наслідок, і збільшення питомої поверхні механоактивованої суміші. Проте зростання заряду кисню за рахунок заселеності електронами O*p*- високоенергетичних незв’язуючих станів сприяє рекомбінації іонів літію на поверхні катодного матеріалу та утворенні пасивуючої (оксидної) плівки, яка перешкоджає наступному циклюванню ЛДС з катодом на основі такої суміші. Про це свідчить форма розрядної кривої, а саме стрибки напруги в області ємностей 550-600 А·год/кг. Подібний процес утворення оксидної плівки на поверхні катодного матеріалу спостерігався і для суміші з максимальним вмістом  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проте з більш вираженим характером.

**Шостий розділ** присвячений експериментальному вивченню впливу механоактивації на структуру та енергетичний розподіл валентних електронів нанорозмірних сумішей кристалічних порошків  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним масовим співвідношенням компонент, а також дослідженню зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Результати, отримані в попередніх розділах, показали, що механоактивація сумішей аморфного і кристалічних прекурсорів приводить до зміни електронної структури, що свідчить про наявність міжатомної взаємодії на міжфазних контактах наночастинок. Це приводило до змін зарядових ємностей ЛДС з катодами на

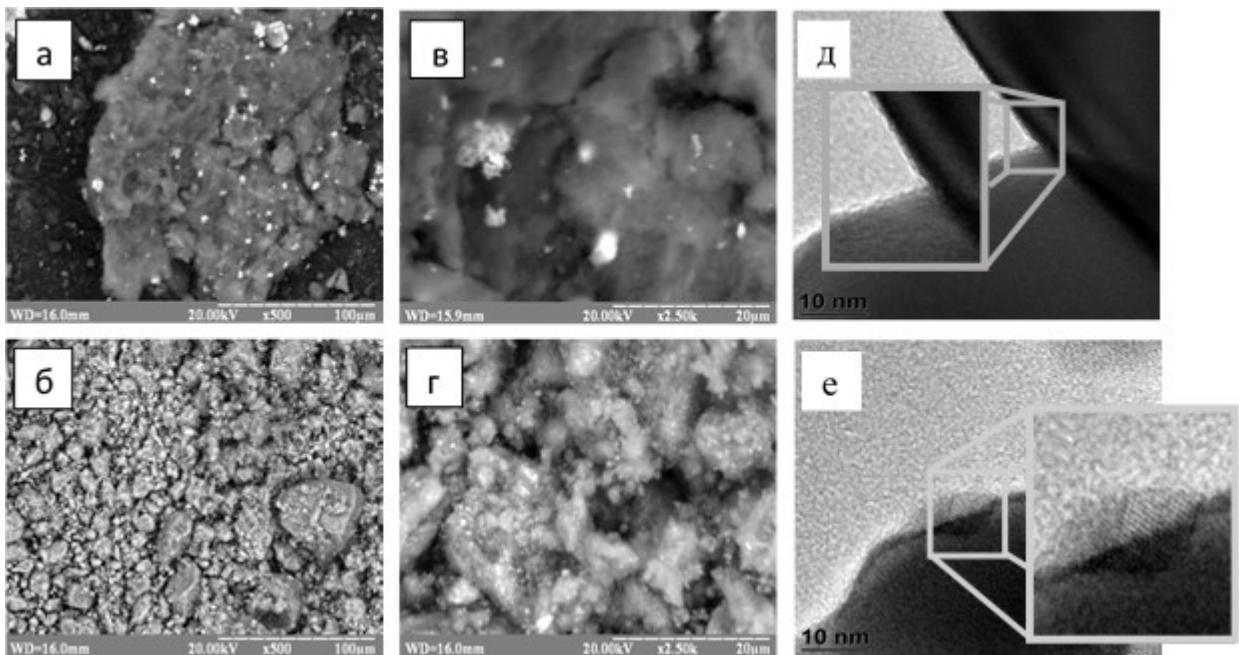


**Рис. 9.** Розрядні криві вихідної (1) та механоактивованої (2) суміші 0,8SiO<sub>2</sub>+0,2 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

їх основі. В зв'язку з цим необхідно було з'ясувати, що відбувається з сумішами двох кристалічних оксидів внаслідок їх механоактивації. Для вирішення цієї задачі було обрано  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , який використовувався в попередніх дослідженнях та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з розмірами частинок 35-45 нм та питомою поверхнею 89 м<sup>2</sup>/г.

Аналіз СЕМ зображень прекурсора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до і після ударно-вібраційної обробки показав, що механоактивація оксиду алюмінію приводить до подрібнення та ущільнення агломератів. Розміри агломератів в вихідному  $\text{Al}_2\text{O}_3$  складають 10-130 мкм тоді, як після механоактивації їх розмір зменшився до 1-30 мкм. За даними рентгенофазового аналізу вихідний прекурсор складається на 78,8% з  $\theta$ - та з 21,2%  $\delta$ -фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дані про зміни параметрів ґратки та фазового складу внаслідок механоактивації знаходяться в межах похибки експерименту, в той час як ОКР зростає на 10-12 нм. Змін форми та положення емісійних ОК $\alpha$ - та  $\text{AlL}\alpha$ -смуґ не виявлено, що свідчить про незмінність розподілу  $\text{Op}$ - та  $\text{Sisd}$ -валентних електронів.

З СЕМ зображень (рис. 10, а, б) вихідної та механоактивованої суміші  $0,8\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  видно, що внаслідок механоактивації відбувається утворення менших за розміром 4-40 мкм, проте більш щільних агломератів. При цьому (рис.

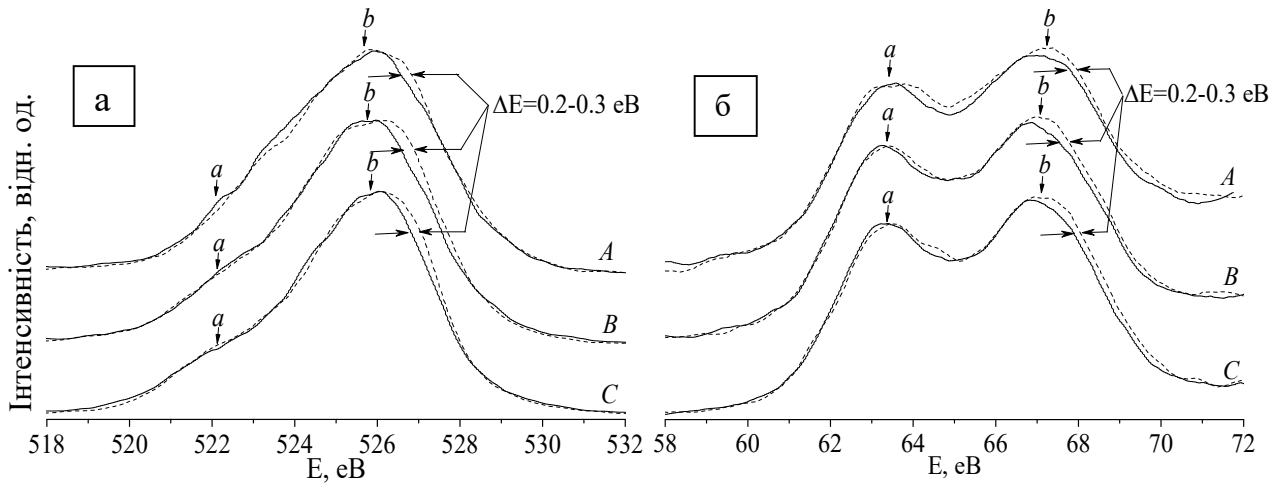


**Рис. 10.** СЕМ (а-г) та ПЕМ (д,е) зображення  $0,8\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до (а,в,д) та після (б,г,е) механоактивації.

10, в, г) відбувається подрібнення частинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до розмірів менших за 1 мкм та рівномірний їх розподіл по всьому об'єму наноконструктури. Аналіз ПЕМ зображень (Рис. 10, д, е) цієї суміші показав, що внаслідок механоактивації відбувається інденування твердіших та менших наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в більш м'якші та крупніші наночастинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в той час як в вихідній суміші об'єднання частинок відсутнє. Подібні зміни морфологічних характеристик спостерігаються і для сумішей з вмістом оксиду заліза 50 та 80 мас. %. Рентгеноструктурний аналіз сумішей з вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  80 та 50 мас. % показав, що внаслідок ударно-вібраційної обробки при сталому фазовому складі та незмінних параметрах ґраток відбувається збільшення ОКР  $\theta$  та  $\delta$  фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також  $\alpha$  фази



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  на  $(11-13) \pm 8$  нм, при цьому механоактивація суміші з найменшим вмістом оксиду алюмінію приводить до збільшення ОКР  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  тільки на 5 нм, що знаходиться в межах похибки експерименту.

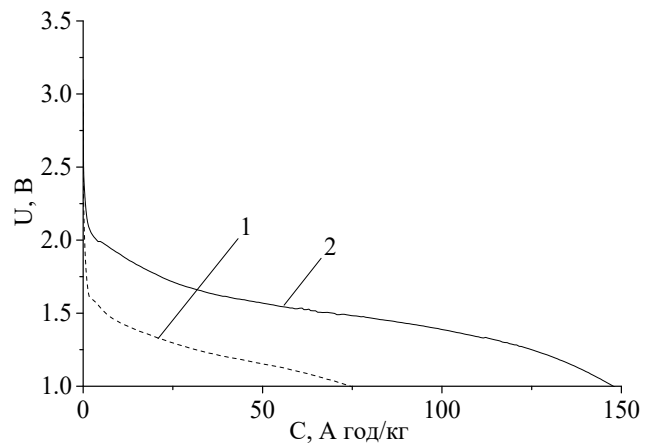


**Рис.11.** Порівняння контурів ОК $\alpha$ - (а) та AlL $\alpha$ - (б) смуг до (пунктирна) та після (суцільна) механоактивації сумішей: А –  $0,2\text{Al}_2\text{O}_3+0,8\text{Fe}_2\text{O}_3$ , В –  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ , С –  $0,8\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$

За результатами дослідження УМРЕС (рис. 11) сумішей  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним масовим співвідношенням до і після механоактивації виявлено, що їх ударно-вібраційна обробка спричиняє лише незначне зменшення (в межах похибки) інтенсивності ОК $\alpha$ - та AlL $\alpha$ -смуг в високоенергетичній області енергій. Незначне звуження емісійних смуг кисню та алюмінію після механоактивації свідчить про відсутність міжатомної взаємодії між наночастинками цих кристалічних оксидів. Виявлене індентування вказує лише на те, що цей процес реалізується локально без утворення міжатомних зв'язків. Визначене (рис. 12) зростання зарядової ємності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші  $0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{Al}_2\text{O}_3$  може бути наслідком збільшення дефектності при руйнуванні кристалів  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Вперше вивчений вплив ударно-вібраційної обробки на структурно-морфологічні характеристики і міжатомну взаємодію на міжфазних контактах частинок нанорозмірних порошків аморфного  $\text{SiO}_2$  з  $\text{TiO}_2$  (анатаз),  $\gamma$ - і  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та кристалічних  $\text{Al}_2\text{O}_3+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в залежності від їх структури та хімічного складу. Досліджено залежність зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі цих сумішей від зміни їх електронної структури внаслідок механоактивації. В результаті отримано наступні нові дані:



**Рис. 12.** Розрядні криві вихідної (1) та механоактивованої (2) суміші

1. Методом УМРЕС виявлено, що при ударно-вібраційній обробці сумішей  $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ , виникнення міжатомної взаємодії на міжфазних контактах, внаслідок нашарування наночастинок оксиду кремнію на частинки оксиду титану, відображається на розширеннях  $OK\alpha$ -смуг в області енергій, яка відповідає  $Op_\pi$ -станам, і зниженнях інтенсивностей високоенергетичних віток  $SiLa$ - та  $TiLa$ -смуг емісії. Ці зміни відображають додаткове розщеплення  $Op_\pi$ -рівнів внаслідок перекриття  $Op$ -орбіталей, що обумовлено дією високих напруг в області контакту та заповненням цих рівнів електронами з високоенергетичних станів кремнію та титану. Заряд іонів кисню зростає в основному завдяки збільшенню заселеності зв'язуючих  $Op_\pi$ -станів.

2. Показано, що збільшення електронної густини в  $Op_\pi$ -зв'язаних станах знижує рекомбінаційну здатність іонів  $\text{Li}^+$ , що перешкоджає утворенню плівок оксидів літію навколо наночастинок. Внаслідок цього після циклювання стабілізується зарядова ємність ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші  $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$  з та мінімальним вмістом оксиду титану, .

3. Виявлено розширення  $OK\alpha$ - і  $FeLa$ -смуг емісії в низькоенергетичну область внаслідок ударно-вібраційної обробки сумішей  $\text{SiO}_2+\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Це є результатом розщеплення низькоенергетичних  $Op+\text{Fe}3d$ -зв'язуючих гібридних станів при перекритті  $Op$ -орбіталей кисню поверхневих атомів на міжфазних границях наночастинок  $\text{SiO}_2$  та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При цьому незмінність емісійної  $SiLa$ -смуги є наслідком того, що залишкові  $Sisd$ -електрони набагато сильніше зв'язані з катіонами в порівнянні з  $Fed$ -електронами.

4. Встановлено, що зростання заряду кисню за рахунок додаткового заселення  $Op$ -станів в низькоенергетичній області приводить до збільшення зарядової ємності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші  $0,8\text{SiO}_2+0,2\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  завдяки зростанню кулонівської взаємодії аніонів  $\text{O}^{2-}$  та іонів  $\text{Li}^+$  і збільшенню проникності останнього в структурні порожнини обох оксидів та взаємодії  $\text{Li}^+$  з дефектами цих структур.

5. На прикладі механоактивації системи  $\text{SiO}_2+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  встановлена концентраційна залежність переносу електронів від катіонів кремнію та заліза в високоенергетичні незв'язуючі стани кисню. При збільшенні вмісту  $\text{SiO}_2$  перенос електронів від  $\text{Si}^+$  зменшується, а від  $\text{Fe}^+$  зростає.

6. Показано, що в процесі механоактивації поряд з подрібненням наночастинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , збільшується заселеність високоенергетичних  $Op$ -станів суміші  $0,8\text{SiO}_2+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , що приводить до зростання заряду кисню, і сприяє підвищенню ступеня інтеркаляції іонів літію в структурні дефекти катодного матеріалу. Однак заселення цих станів підвищує імовірність рекомбінації іонів  $\text{Li}^+$  і утворення пасивуючої плівки навколо частинок катодного композиту, що приводить до відсутності циклювання ЛДС.

7. Показано, що при механоактивації порошкових сумішей кристалічних  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на їх міжфазних контактах міжатомна взаємодія не виникає, а зарядова ємність ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші  $0,8\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  зростає внаслідок механічного вколювання твердіших наночастинок оксиду алюмінію в більш м'якші частинки оксиду заліза.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Zaulychnyy Ya. V. Effect of Mechanical Activation of Highly Disperse  $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Mixtures on Distribution of Valence Electrons / Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, **Yu. V. Yavorskyi**, V. I. Zarko, S. S. Piotrowska, V. M. Mishchenko // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2015. – V. 37, № 8. – P. 1063-1075.
2. Зауличний Я. В. Механоактивація сумішей  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  та її вплив на розподіл валентних електронів / Я.В. Зауличний, **Ю.В. Яворський**, В.М. Гунько, В.І. Зарко, В.Я. Ільків, М.В. Карпець, В.О. Коцюбинський // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2015. – Т. 16, № 1. – С. 55-61.
3. Zaulychnyy Ya. V. Effect of mass ratio of initial precursors and mechanical activation on distribution of valence electrons in  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  mixtures / Ya.V. Zaulychnyy, **Y.V. Yavorskyi**, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, S.S. Piotrowska, I.M. Gasuk, V.V. Ugorchuk, M.M. Vidlvanuy, M.V. Harlan // *Наноструктурное материаловедение.* – 2015. – №1. – С. 4-12.
4. Яворський Ю. В. Вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів сумішей  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  / **Ю. В. Яворський**, Я. В. Зауличний, В. Я. Ільків, О. І. Дудка, А. П. Чмерук, В. І. Зарко, М. В. Карпець // *Фізична інженерія поверхні.* – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 371-382.
5. Зауличний Я. В. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів при формуванні нанорозмірних сумішей  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  пірогенним синтезом / Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, **Ю.В. Яворський**, В.М. Гунько, В.І. Зарко, М.В. Карпець // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2015. – Т. 16, № 2. – С. 425-431.
6. Зауличний Я. В. Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  та  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  до та після механо-активаційного синтезу / Я. В. Зауличний, **Ю. В. Яворський**, В.Я. Ільків, О. І. Дудка, В. М. Гунько, В. І. Зарко, І. М. Гасюк, А. М. Бойчук // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2015. – Т. 16, № 4. – С. 679-684.
7. Zaulychnyy Y. V. Structural dependence of the energy distribution of valence Fe (sd)- and O (p)-electrons in iron oxide / Y. V. Zaulychnyy, V. V. Moklyak, V. V. Kotsyubynsky, **Y. V. Yavorskyi**, A. B. Hrubbyak // XIV international conference “Physics and technology of thin films and nanosystems”, May 20-25, 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine, P. 518.
8. Яворський Ю. В. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до і після механоактивації / **Ю. В. Яворський**, Я. В. Зауличний, В. Я. Ільків, В. І. Зарко // *Матеріали Міжнародної інтернет-конференції молодих учених та студентів «Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень»*, 27-28 січня 2015р., Луцьк, Україна, С. 49.
9. Яворський Ю. В. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів сумішей  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  до і після механоактивації / **Ю. В. Яворський**, Я. В. Зауличний, В. І. Зарко, І. М. Гасюк, В. М. Гунько, С. С. Петровська, В. В. Угорчук // *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання-2015»*, 1-3 квітня 2015р., Київ, Україна, С.93.

10. Яворський Ю. В. Механоактивація та її вплив на розподіл валентних електронів та інтеркалаційні властивості сумішей  $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / **Ю. В. Яворський**, В. Я. Ільків, Я. В. Зауличний // Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка», 20-25 квітня 2015, Суми, Україна, С. 82.

11. Яворський Ю. В. Вплив механоактивації на розподіл валентних електронів та інтеркаляційні властивості сумішей  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $x=0,2; 0,5; 0,8; y=0,8; 0,5; 0,2$ ) / **Ю. В. Яворський**, Я. В. Зауличний, В. Я. Ільків, С. С. Петровська, І.М. Гасюк, А. Б. Груб'як, П. І. Колковський // Збірка тез доповідей восьмої міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 23-24 квітня 2015 р., Київ, Україна, С. 97.

12. Yavorskyi Y. V. The Energy Distribution Changes Of the Valence Electrons of Mixtures  $x\text{-SiO}_2 + y\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}$  Before and After Mechanical Activation / **Y. V. Yavorskyi**, Ya. V. Zaulychnyy, V. Ya. Ilkiv, V. I. Zarko, M. V. Karpets, V. O. Kotsyubynsky // XV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine, P. 218.

13. Чмерук А. П. Вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів сумішей  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  / А.П. Чмерук, **Ю.В. Яворський**, Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків // Матеріали V міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5», 03-05 грудня 2015 р., Київ, Україна, С.318-321.

## АНОТАЦІЯ

**Яворський Ю. В. Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові ємності літєвих джерел струму з катодами на їх основі. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

У дисертаційній роботі методами скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та емісійної спектроскопії вивчено вплив ударно-вібраційної обробки сумішей  $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  на морфологічні, структурні та електронно-структурні характеристики цих сумішей. Методом гальваностатичного циклювання досліджено залежність зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі таких сумішей від змін обумовлених механоактивацією.

Виявлено енергетичний перерозподіл валентних електронів компонент нанокompatитів внаслідок виникнення міжатомної взаємодії між поверхневими атомами наночастинок в результаті ударно-вібраційної обробки сумішей. Встановлено, що міжатомна взаємодія між поверхневими наночастинами в

основному є результатом збільшення заселеності  $Or$ -станів внаслідок перекриття  $Or$ -орбіталей. При цьому заселення  $Or_{\pi}$ -зв'язуючих станів супроводжується збільшенням зарядової ємності ЛДС з катодом на основі таких сумішей та циклюванням, тоді як заселення незв'язуючих високоенергетичних  $Or$ -станів приводить до зростання зарядової ємності та рекомбінаційної здатності іонів літію і утворення оксидної (пасивуючої) плівки  $LiO$  на поверхні катодного матеріалу ЛДС, що перешкоджає наступному його циклюванню.

Ці результати роботи можуть бути використані на підприємствах, які займаються виготовленням мобільних джерел струму, а також в науково-дослідних лабораторіях, що займаються розробкою нових катодних матеріалів літійових іонних джерел струму та високо сорбційних матеріалів.

**Ключові слова:** *нанооксиди перехідних металів, механоактивація, емісійна смуга, електронна структура, рентгенівська спектроскопія, валентна смуга, рентгенофазовий аналіз, літій-іонне джерело струму, катодний матеріал.*

## АННОТАЦІЯ

**Яворский Ю. В. Влияние механоактивации на электронную структуру смесей оксидов Si, Al, Ti, Fe и зарядовые емкости литиевых источников тока с катодами на их основе. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

В диссертационной работе методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и эмиссионной спектроскопии изучено влияние ударно-вибрационной обработки смесей  $TiO_2+SiO_2$ ,  $\gamma-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3+SiO_2$ ,  $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$  на морфологические, структурные, электронно-структурные характеристики этих смесей. Методом гальваностатического циклования исследована зависимость зарядовых емкостей литиевых источников тока с катодами на основе таких смесей от изменений, обусловленных механоактивацией.

Установлено, что высокие локальные давления, которые сопровождают процесс ударно-вибрационную обработку, способствуют возникновению межатомного взаимодействия между поверхностными наночастицами  $SiO_2$  и  $TiO_2$ , результатом чего является изменение морфологии и структуры нанокомпозитов, а именно, образования агломератов. Во время механоактивации смесей  $TiO_2+SiO_2$  при высоких локальных давлениях в результате перекрывания  $Or$ -орбиталей  $Or_{\pi}$ -уровни дополнительно расщепляются и заполняются электронами из высокоэнергетических  $sd$ -уровней кремния и титана. Это отображается на расширении  $OK\alpha$ -полос в области энергий, соответствующих  $Or_{\pi}$ -состояниям и снижении интенсивности высокоэнергетичных веток  $SiL\alpha$ - и  $TiL\alpha$ - эмиссионных полос. Благодаря увеличению заселенности  $Or_{\pi}$ -состояний растет связанный заряд ионов кислорода.

Показано, что в результате механоактивации исходного  $\gamma-Fe_2O_3$  и смесей его с  $SiO_2$  электроны, которые заселяли негибридные  $Fed+Or$ -состояния,

перераспределяются в  $Fed+Op$ -гибридные состояния, дополнительно расщепленные при перекрытии  $Op$ -орбиталей поверхностных атомов контактирующих наночастиц. Это перераспределение возрастает при увеличении содержания  $SiO_2$  и неизменной заселенности сильно связанных с катионами  $Sisd$ -состояний. Рост связанного заряда приводит к увеличению количества интеркалированных ионов лития в поверхность катодного материала, что приводит к росту зарядовой емкости ЛДС с катодом на основе механоактивированной смеси  $0,8SiO_2+0,2\gamma-Fe_2O_3$ .

Впервые установлено, что в результате механоактивации смесей  $SiO_2+\alpha-Fe_2O_3$ ,  $Sisd$ - и  $Fesd$ -электроны перераспределяются в несвязанные  $O2p$ -состояния, возникающие за счет суперпозиции высокоэнергетических гибридных  $Fed+Op$ -состояний  $\alpha-Fe_2O_3$  и несвязующих  $O2p$ -орбиталей наночастиц  $SiO_2$ . Благодаря чему усиливается кулоновское взаимодействие между анионами кислорода и катионами.

Установлено, что в процессе механоактивации межатомное взаимодействие между кристаллическими наночастицами  $Al_2O_3$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  не происходит, а незначительное снижение интенсивности  $OK\alpha$ - и  $AlLa$ -полос эмиссии в высокоэнергетической области смесей  $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$  происходит благодаря механическому проникновению твердых наночастиц  $Al_2O_3$  в более крупные и мягкие частицы  $\alpha-Fe_2O_3$ .

Выявлено перераспределение валентных электронов компонент нанокомпозитов в результате возникновения межатомного взаимодействия между поверхностными атомами наночастиц в результате ударно-вибрационной обработки смесей. Установлено, что межатомное взаимодействие между поверхностными наночастицами в основном является результатом увеличения заселенности  $Op$ -состояний в результате перекрытия  $Op$ -орбиталей. При этом заселение  $Op_{\pi}$ -связывающих состояний сопровождается увеличением зарядовой емкости литиевых источников тока с катодом на основе таких смесей и циклования, тогда как заселение несвязывающих высокоэнергетических  $Op$ -состояний приводит к росту зарядовой емкости и рекомбинационной способности ионов лития и образования оксидной (пассивирующей) пленки на поверхности катодного материала литиевых источников тока, что препятствует циклованию ЛДС.

Полученные результаты работы могут быть использованы на предприятиях, занимающихся изготовлением мобильных источников тока, а также в научно-исследовательских лабораториях, занимающихся разработкой новых катодных материалов литиевых ионных источников тока и высоко сорбционных материалов.

**Ключевые слова:** *нанооксиды переходных металлов, механоактивация, эмиссионная полоса, электронная структура, рентгеновская спектроскопия, валентная полоса, рентгенофазовый анализ, литий-ионный источник тока, катодный материал.*

**ABSTRACT**

**Yavorskyi Yu.V. Effect of mechanical activation on electronic structure of mixtures of Si, Al, Ti, Fe nanooxides and charge capacity of lithium current supplies with cathodes on these mixtures basis. – Manuscript.**

Thesis for the candidate degree in physics and mathematics according to the speciality 01.04.07 – solid state physics. - Frantsevich Institute for the Problem of Materials Science of NASU, Kyiv, 2016.

Effect of mechanical activation of  $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mixtures on the morphological, atomic- and electronic-structural characteristics of these mixtures has been studied by means of scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and emission spectroscopy. Dependence of charge capacity of lithium current supplies with cathodes on these mixtures basis on changes of the above-mentioned characteristics has been investigated applying the galvanostatic cycling method.

The energy redistribution of the valence electrons of nanocomposites components as a result of the origin of interatomic interaction between surface atoms of nanoparticles due to mechanical activation of mixtures has been revealed. It has been found that interatomic interaction between surface nanoparticles was a result of increasing occupation of the  $Op$ -states due to the overlapping of the  $Op$ -orbitals. At the same time occupation of the  $Op_\pi$ -binding states has been followed by increasing charge capacity of lithium current supplies with cathodes on these mixtures basis and cycling whereas occupation of nonbinding high-energy  $Op$ -states resulted in increasing of charge capacity and recombinational ability of lithium ions and formation of LiO oxide (passivation) film on the surface of cathode material of lithium current supplies.

These results can be used in enterprises engaged in manufacturing mobile power sources, as well as in scientific research laboratories that develop new cathode material of lithium ion power sources and high sorption materials.

**Key words:** *nanooxides of transition metals, mechanical activation, emission band, electronic structure, X-ray emission spectroscopy, valence band, X-ray phase analysis, lithium current supplies, cathode material.*