

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

ІЛЬКІВ ВОЛОДИМИР ЯРОСЛАВОВИЧ



УДК 539.264:543.427.3:544.6.076.324.4:620.93

**ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ
НАНОКОМПОЗИТІВ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ І ЗАРЯДОВУ ЄМНІСТЬ 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 імені Ігоря Сікорського».

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук, професор **Зауличний Ярослав Васильович**, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», завідувач кафедри «Металознавства та термічної обробки» Інженерно-фізичного факультету.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор **Карбівський Володимир Леонідович**, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділом;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Мацуй Людмила Юріївна**, Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, завідувач лабораторією.

Захист відбудеться 19 жовтня 2016 р. о 14⁰⁰ 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. Кржижанівського, 3.

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

Автореферат розісланий 15 вересня 2016р.

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



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Унікальні властивості наноматеріалів в першу чергу пов'язані з високою поверхневою енергією внаслідок великого вкладу розірваних міжатомних зв'язків в дефектному приповерхневому шарі наночастинок. Це спричиняє високу здатність цих атомів до взаємодії з атомами інших речовин в процесі хемосорбції, інтеркаляції тощо. Відмінність хімічних потенціалів наночастинок різних речовин сприяє зміні характеру взаємодії між поверхневими атомами, завдяки чому в композитах можуть виникати властивості, відмінні від таких в монофазних системах. Поряд з високосорбційними, фотокаталітичними та іншими властивостями в останній час широко вивчається інтеркаляційна здатність речовин, зокрема наноксидів для їх використання в якості катодів літійових джерел струму (ЛДС). Однією із проблем таких катодів є стабільність при циклюванні ЛДС, оскільки в цих процесах виникають пасивуючі літій-оксидні плівки, які блокують інтер- та деінтеркаляцію іонів Li^+ в матеріали катодів. Враховуючи велику потребу в мобільних високо-ємнісних, екологічно чистих джерелах струму, важливо з'ясувати механізми міжатомної взаємодії в матеріалах таких катодів і їх вплив на електрохімічні характеристики ЛДС. Оскільки на сорбційні, фотокаталітичні та інші властивості матеріалів повинна істотно впливати взаємодія з іонами приповерхневих шарів, то проведене в роботі дослідження енергетичних розподілів валентних електронів і зарядових станів іонів в сумішах до та після ударно-вібраційного і пірогенного методів синтезу є важливим для з'ясування механізмів реалізації вказаних процесів. При цьому знайдений спосіб підвищення заряду аніонів кисню зі збільшеною енергією зв'язку дозволяє впливати на ступень інтеркаляції іонів літію в катоди ЛДС, виготовлених на основі отриманих $x-SiO_2+y-Al_2O_3$ композитів. Тому виконані дослідження залежності формування електронної структури нанокompозитів $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ від методу їх синтезу та вплив її особливостей на розрядні характеристики ЛДС з катодами на основі SiO_2/Al_2O_3 є **актуальним**.

Зв'язок роботи з науковими темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, і безпосередньо пов'язана з виконанням науково-дослідницьких робіт з таких тем:

- «Вплив розмірного фактору, а також структурного стану на електронну будову та фізико-хімічні властивості фаз втілення на основі перехідних металів», № д/р 0108U000244(2008 – 2010 рр.);

- «Залежність ємності SiO_2/Al_2O_3 -катодів літійових джерел струму від енергетичного перерозподілу електронів, спричиненого умовами синтезу нанокompозитів», № д/р 0114U000540 (2014 – 2016 рр.).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є з'ясування особливостей електронної структури після ударно-вібраційної обробки сумішей нонорозмірних оксидів Al, Si, Ti, отриманих пірогенним синтезом SiO_2/Al_2O_3 -композитів та її вплив на зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі.

Для досягнення даної мети необхідно вирішити наступні **задачі**:

- дослідити структурно-морфологічні характеристики порошків оксидів та їх сумішей до і після ударно-вібраційної обробки і пірогенних $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів;

- визначити вплив способу отримання на фазовий склад та структурні параметри наноксидних сумішей;

- вивчити вплив ударно-вібраційної обробки наноксидів та їх сумішей на енергетичні розподіли валентних $\text{O}p$ -, Tisd -, Sisd -, Alsd -електронів в залежності від їх складу;

- визначити особливості формування електронної структури $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів, отриманих пірогенним синтезом;

- визначити вплив методів отримання $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -сумішей наноксидів на зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі;

- встановити залежність зарядових ємностей ЛДС від енергетичного розподілу валентних електронів в композитах.

Об'єкти дослідження – структурний стан, електронна структура та зарядові ємності нанорозмірних оксидів і їх сумішей.

Предмет дослідження – нанорозмірні пірогенні порошки аморфного кремнезему (аеросил), оксиди алюмінію та титану; вихідні суміші $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ та після ударно-вібраційної обробки (УВО), пірогенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композити.

Методи дослідження. Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), рентгенофазовий аналіз (РФА), метод гальваностатичного циклювання, спектроскопія електрохімічного імпедансу (СЕІ), циклічна вольтамперометрія (ЦВА).

Наукова новизна отриманих результатів

- Вперше встановлено, що при зменшенні розмірів наночастинок Al_2O_3 внаслідок збільшення вкладу розірваних міжатомних зв'язків в поверхневому та приповерхневих атомних шарах звуження енергетичного розподілу $\text{O}p$ -станів супроводжується зменшенням зарядів кисню та алюмінію.

- Вперше показано, що при ударно-вібраційній деформації наночастинок сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ з'єднуються по міжфазних границях внаслідок утворення на них $(\text{O}-\text{O})\pi$ - зв'язків. Зростання зарядів іонів внаслідок переносу s -електронів від кремнію і алюмінію в додатково розщеплені $\text{O}p$ -рівні посилює кулонівську складову міжіонної взаємодії.

- Вперше виявлено, що збільшення зарядів аніонів в композитах $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ після ударно-вібраційної обробки забезпечує різке підвищення зарядової ємності ЛДС з катодами на їх основі внаслідок посилення кулонівського притягання іонів Li^+ до аніонів на поверхнях та в структурних дефектах матеріалу.

- Вперше показано, що внаслідок неспроможності іонів літію до рекомбінації з $\text{O}p$ -зв'язаними електронами на поверхні наночастинок не виникають щільні літій-оксидні плівки, і після безперешкодної деінтеркаляції на 2-му циклі ступінь впровадження літію зростає в 1,5 рази, тоді як збільшення заселеності $\text{O}p$ -незв'язуючих станів сприяє рекомбінації $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ та приводить до блокування ітнер-, деінтеркаляційних процесів.

- Вперше встановлено, що в процесі одночасного пірогенного синтезу композитів $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ кремнезем росте на поверхнях наночастинок оксиду алюмінію, а їх валентні смуги сформовані подібно до таких в композитах, отриманих ударно-вібраційною обробкою сумішею нанопорошків.

Практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи.

Встановлений енергетичний перерозподіл валентних електронів, що супроводжується зростанням зарядів аніонів в структурних дефектах на міжфазних границях після ударно-вібраційної обробки нанорозмірних оксидів, зокрема $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$, що дозволяє прогнозувати ступінь інтеркаляції іонів літію в катоди ЛДС, виготовлених на їх основі. З'ясований механізм процесів інтер- та деінтеркаляції в залежності від здатності до рекомбінації Li^+ з електронами в зв'язуючих і незв'язуючих станах, співвідношення яких визначається ваговими вмістами SiO_2 і Al_2O_3 в композитах, що дає можливість вибрати оптимальний склад катодів ЛДС, при циклюванні яких зарядова ємність зростає та стабілізується. Тому проведені в дисертації дослідження і отримані результати практично значимі для розробки нових високоефективних і стабільних мобільних джерел струму. Виявлені особливості утворення міжатомних зв'язків при різних умовах синтезу нанорозмірних композитів мають наукове значення для розуміння механізмів формування властивостей в нанорозмірних композиційних матеріалах.

Особистий внесок автора. Автором самостійно здійснено аналіз літературних джерел з тематики дисертації. Дисертант приймав активну участь у плануванні роботи та проведенні всіх експериментальних досліджень нанорозмірних оксидів перехідних металів. Обробка і аналіз отриманих результатів здійснювалася безпосередньо автором, написання наукових статей, підготовка доповідей на конференції проводилося з авторським колективом.

Формулювання ідеї роботи, постановка мети, задач досліджень та шляхів їх реалізації, підбирання об'єктів та методик досліджень здійснено спільно із науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Зауличним Я.В.; синтез досліджуваних систем відбувався в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ разом із к.т.н. Зарком В. І.; дослідження розподілу валентних електронів здійснювалось в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, СЕМ-дослідження виконані в центрі електронної мікроскопії НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» разом із пров. інженером Романенко Ю.М, ТЕМ-дослідження проводилися в Берлінському центрі матеріалів та енергії ім. Гельмгольца, дослідження фазового складу та кристало-структурних параметрів здійснювався в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ разом із д.ф.-м.н., проф. Карпцем М.В., дослідження електрохімічних параметрів матеріалів катодів для ЛДС проводилися в Прикарпатському національному університеті ім. Василя Стефаника.

Апробація отриманих результатів. Основні результати роботи були представлені автором на наступних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: II міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2» (23-25 грудня 2009 року, Київ, Україна); 8th

International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials». (May 17 – 22, 2010, Residence Synyogora, Ukraine); III міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3» (28-29 грудня 2010 року, Київ, Україна); XIII International conference «Physics and technology of thin films and nanosystems» (May 16-21, 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine); II конференція молодих учених «Реальність та перспективи матеріалознавства» (Червень 21-25, 2011, Урочище «Бурлівщина», Переяслав – Хмельницький, Україна); III-я международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений». (Май 23-25, 2012, Киев, Украина); 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); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine).

Публікації. За отриманими результатами опубліковано 15 наукових праць, з них 6 статей у фахових журналах та 9 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних та міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літературних робіт з теми дослідження (розділ 1), експериментальної частини (розділ 2), чотирьох розділів за результатами досліджень, висновків та списку використаної літератури. Повний обсяг дисертації становить 155 сторінок, з них 121 сторінка основного тексту, який включає в себе 85 рисунків, 15 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'єкти і предмет дослідження, а також наукова новизна отриманих результатів та їх практична цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи, кількості публікацій, структури та обсягу дисертації.

Перший розділ дисертації присвячено літературному огляду з досліджуваної тематики. У даному розділі проаналізовані морфологія, атомно-кристалічна і електронна структура та властивості нанорозмірних оксидів, а також їх залежність від складу та методів синтезу композицій на їх основі. З аналізу літературних даних виявлено, що дослідження електронної структури таких композицій і впливу особливостей енергетичного розподілу валентних електронів, зокрема на інтеркаляційну здатність іонів літію в композиційні матеріали катодів ЛДС та їх зарядову ємність, відсутні. Оскільки ці властивості безпосередньо залежать від міжіонної взаємодії Li^+ на поверхні в структурних дефектах та порожнинах цих наноматеріалів, то на основі проведеного огляду сформульовані мета та задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** коротко описані синтез, методи дослідження електронної структури, фазового складу, структурно-морфологічних характеристик вихідних

та після УВО сумішей і пірогенних $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів, а також зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Вихідні оксиди отримували пірогенним синтезом при подачі TiCl_4 , SiCl_4 і AlCl_3 у O_2/H_2 полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів SiO_2 , Al_2O_3 та TiO_2 . Складні пірогенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композити отримували дещо в інший спосіб. Пара SiCl_4 разом із H_2 і повітрям подавалась на спалювання через пальниковий пристрій, а пари AlCl_3 із сублиматора транспортувалися у кільцевий дозатор, який огортав верхню частину полум'я. Через отвори в дозаторі пара AlCl_3 інжектувалась безпосередньо в полум'я. Керування кількістю подачі пари AlCl_3 в середовище дозволило отримати складні оксиди з різним вмістом кремнію та алюмінію.

Для приготування вихідних монофазних сумішей були вибрані аморфний SiO_2 (аеросил) з питомою поверхнею $300 \text{ м}^2/\text{г}$ та Al_2O_3 з питомою поверхнею $89 \text{ м}^2/\text{г}$. Суміші $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-SiO}_2$ ($x=0.2, 0.3, 0.75$; $y=0.8, 0.7, 0.25$ де x і y - вагові частки компонент) були приготовлені звичайним змішуванням порошків в чашці Петрі протягом 2 годин. УВО даних сумішей проводили 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 протягом 5 хв. Системи зразків $x\text{-Al}_2\text{O}_3 + y\text{-TiO}_2$ ($x=0.8, 0.6, 0.35$; $y=0.2, 0.4, 0.65$, де x і y - вагові частки компонент) були отримані аналогічним способом із пірогенних високодисперсних двофазних кристалічних $\theta+\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ та (рутил, анатаз) TiO_2 .

Фазовий склад та структурні параметри вихідних, після УВО сумішей та пірогенних $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів визначали методом рентгенівської дифракції з використанням монохроматичного $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання на дифрактометрі RINT2000 (Rigaku, Японія) та ДРОН-УМ1.

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

Експериментальні дослідження особливостей електронної структури нанорозмірних оксидів, їх сумішей до і після ударно-вібраційної обробки та пірогенних $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів проводили на рентгенівському спектрометри-монохроматорі РСМ-500 (SCBXА, Буревісник, Санкт-Петербург, Росія).

Метод ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії (УМРЕС) дозволяє одержати інформацію про енергетичний розподіл валентних електронів в приповерхневих шарах матеріалів, а тому його застосування є високоінформативним для вивчення особливостей міжатомної взаємодії в нанорозмірних системах. Дослідження рентгенівських емісійних $\text{OK}\alpha$ -, $\text{SiL}\alpha$ -, $\text{AlL}\alpha$ - та $\text{TiL}\alpha$ - смуг дозволяє отримати інформацію про енергетичний розподіл валентних Op -, Sisd -, Alsd - та Tisd -станів відповідно в досліджуваних зразках. Первинне збудження 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, що є наслідком достовірності отриманих результатів. Апаратурні спотворення в області $\text{OK}\alpha$ -лінії не перевищували $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$ та $\Delta E \approx 0,2 \text{ eV}$ при

дослідженні $AlLa$ та $SiLa$, розкид інтенсивності складав 3%. Енергетичне положення досліджуваних смуг визначалося відносно реперних $CrLl$ - та $ZrM\zeta$ -ліній чистих металів. Точність визначення точок спектрів складала 0,1 еВ.

Дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі вихідних, після УВО сумішей оксидів та пірогенних SiO_2/Al_2O_3 -композитів 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 та 0,01 від теоретично розрахованої питомої ємності ЛДС. Обробку результатів проводили з використанням програм Microsoft Excel та OriginPRO.

У **третьому розділі** викладені результати експериментального дослідження особливостей формування електронної структури наноксиду алюмінію залежно від розмірів ОКР θ - і δ -фази, які були вибрані для синтезу SiO_2/Al_2O_3 -композитів.

Таблиця 1 – Хімічний і фазовий склад, питома поверхня, середні розміри ОКР наночастинок та півширина OKa – смуг, отриманих від наноксидів Al_2O_3

Хімічний склад	$S_{п.п}$, m^2/g	d, нм	Фазовий склад	ΔE при $1/2 I_{max}$, еВ
$Al_2O_3+4\%SiO_2$	81	20	θ	4,4
Al_2O_3	89	17	θ	3,8
Al_2O_3	85	13	θ	3,4
Al_2O_3	140	7	$\delta+20\%Am$ фаза	3,3
Відносна похибка	$\pm 5\%$	± 2	$\pm 5\%$	± 5

В отриманих нанорозмірних порошках Al_2O_3 (табл. 1) лише в одній δ -фазі було 20% аморфної складової. Розрахунок ОКР показав, що в наслідок УВО Al_2O_3 з питомою поверхнею $89 m^2/g$ відбувається зменшення розмірів з 17 до 13 нм, тоді як найбільша ОКР відповідає 20 нм пірогенного Al_2O_3 з 4-ма % SiO_2 , згідно з хіманалізом.

Як відомо з розрахунків та спектральних досліджень інших фаз електронної структури Al_2O_3 , найбільш заселені у валентній смузі є Op -стани кисню. Тому із порівняння OKa -смуги емісії (рис. 1) усіх досліджених нами θ -фаз, зведених до однакової пікової інтенсивності, видно, що зменшення розмірів ОКР від 20 до 17 нм спричинило звуження головного максимуму «b» OKa -смуги в низькоенергетичній вітці на 0,2,-0,3 еВ внаслідок зниження інтенсивності спектра в області енергій фотонів $h\nu=(522,5-524,0) eV$ і у високоенергетичному інтервалі $h\nu=(526,0-528,0) eV$ на 0,2-0.6 еВ, а зменшення розмірів ОКР до 13 нм призводить до ще більшого звуження лише у високоенергетичній частині вітки. Звуження енергетичного розподілу в довгохвильовій області, де відображаються змішані ковалентно-зв'язуючі, гібридизовані $Alspd+Op$ - та слабозв'язуючі Opp -стани є наслідком зникнення розщеплення енергетичних рівнів при розриві ковалентних складових Al-O та O-O – зв'язків, відповідно, σ - і π -типу. Значно більше звуження OKa -смуги у високоенергетичній вітці відображає зменшення заселеності незв'язуючих станів електронами, перенесеними від катіонів.

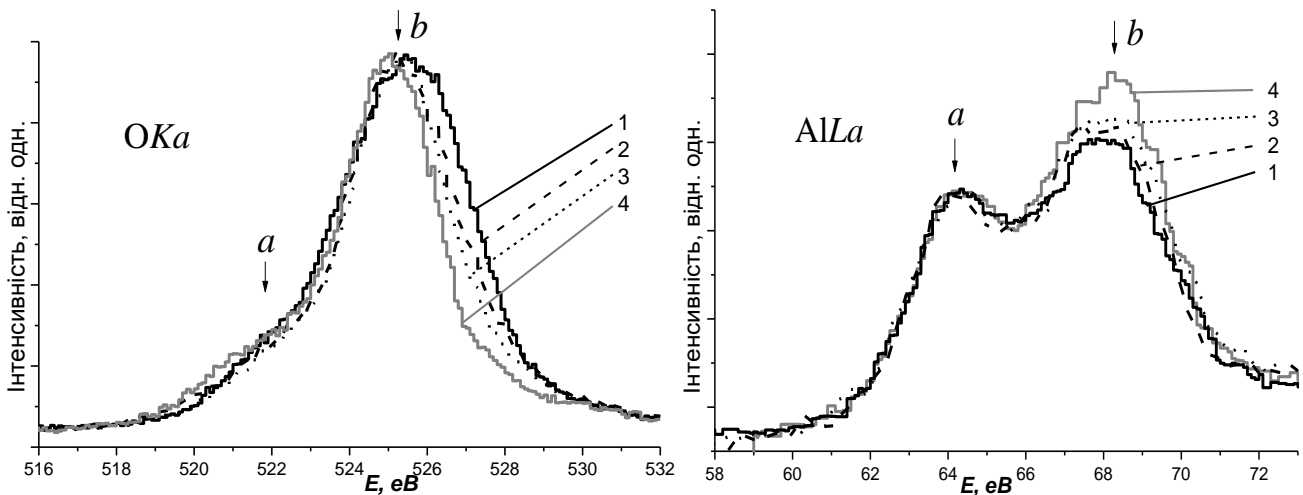


Рисунок 1 – Рентгенівські емісійні *OKa*- та *AlLa*-спектри отримані від θ - Al_2O_3 з розмірами ОКР 20 (1), 17(3), 13 (3) нм та δ - Al_2O_3 з розмірами ОКР 7 (4) нм

Зниження заселеності *Op*-рівнів можливе, якщо внаслідок розриву *Al-O*-зв'язків частина електронів повернулася із *Op*-незв'язуючих в *Alsd*-стани, перехід яких дозволений правилами відбору $|\Delta l|=1$. Із порівняння (рис. 1) *AlLa*-спектрів видно, що інтенсивність високоенергетичного максимуму «b», який відображає заселеність *Alsd*-станів, зростає при зменшенні розмірів ОКР і досягає найбільшого значення δ - Al_2O_3 з розміром ОКР 7 нм при найменшій заселеності високоенергетичних незв'язуючих *Op*-станів, розподіл яких вузький на 1,2 eV, ніж в θ - Al_2O_3 з розміром ОКР 20 нм. Оскільки поверхнева енергія наночастинок дуже висока, також свій вклад вносить відштовхування між аніонами, то великий заряд поверхневих аніонів кисню стає енергетично не вигідним і електрони із найвищих енергетичних рівнів (з під стелі валентної зони) переходять в стани катіонів з нижчою енергією.

У **четвертому розділі** викладені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик, електронної структури вихідних та після УВО сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,8; 0,7; 0,25; y=0,2; 0,3; 0,75$), а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Аналіз результатів СЕМ показав, що в наслідок УВО чистих оксидів відбувається ущільнення та агломерація частинок, ступінь якої в SiO_2 (аеросил) значно менший, ніж у θ - Al_2O_3 . Оскільки за результатами ПЕМ дослідження в агломератах між наночастинками зберігаються чіткі границі розділу, а електронна структура практично не відрізняється, то можна вважати, що об'єднання є суто механічне.

Із СЕМ зображення вихідної суміші $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2 а) видно, що наноксиди з великою питомою поверхнею розподілені хмароподібно, тоді як після УВО утворюються щільні агрегати з чітко окресленими формами (рис. 2 б). Порівняння ПЕМ зображень до і після УВО виявило ущільнення та подрібнення частинок (рис. 2 в, г) внаслідок їх обробки. Із великих збільшень видно, що наночастинки об'єднуються між собою як внаслідок проникання на 2-5 нм однієї в іншу (рис. 2 д), так по міжфазних границях, розміри яких менші, ніж 0,4 нм, що цілком достатньо для виникнення на них міжатомної взаємодії. Рентгеноструктурний аналіз показав, що фазовий склад (талб. 2) сумішей після

УВО не змінюється, однак при збільшенні вмісту Al_2O_3 відбувається зменшення розмірів ОКР, тому слід з'ясувати природу об'єднання наночастинок, вивчивши енергетичний розподіл валентних електронів до і після УВО за $\text{OK}\alpha$ -, SiLa - та AlLa -спектрами.

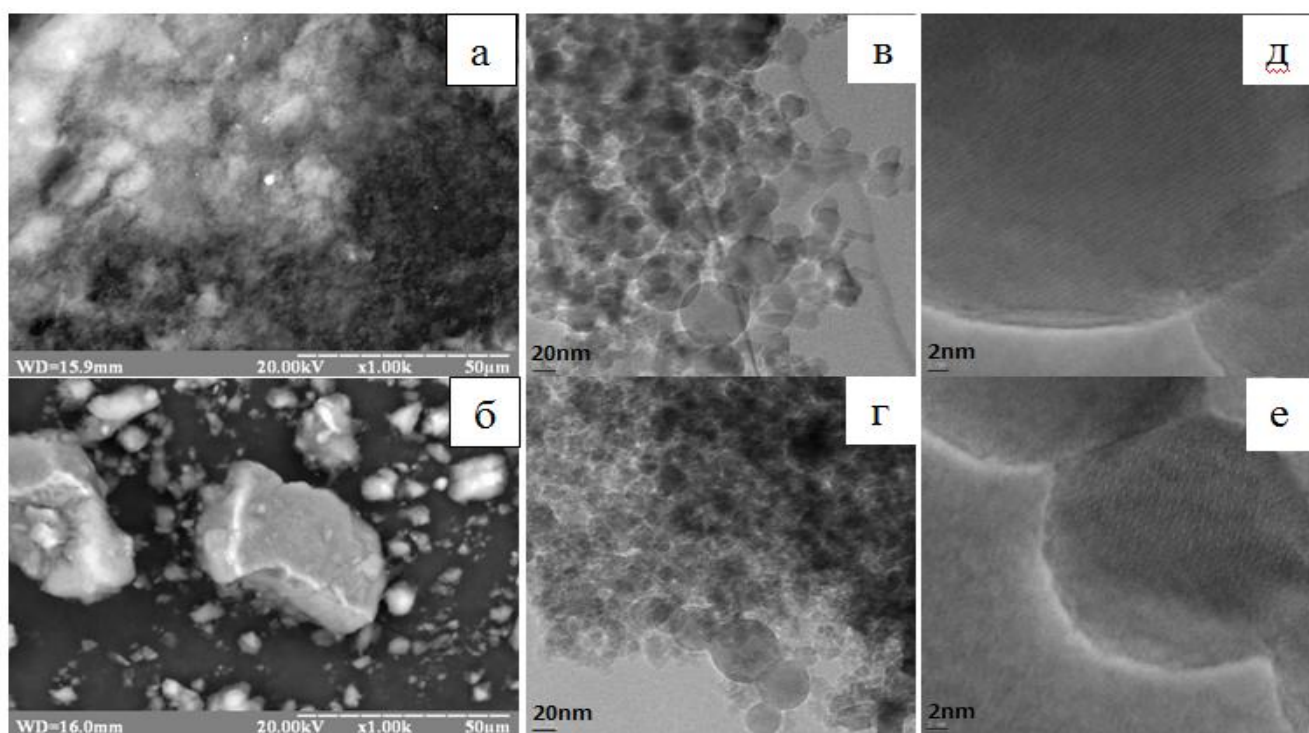


Рисунок 2 – СЕМ (а, б) та ПЕМ (в-е) зображення суміші $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ до (а, в) та після УВО (б, г, д, е)

Таблиця 2 - Хімічний і фазовий склад, середні розміри ОКР наночастинок

Склад зразків (масова частка компонент)	Метод отримання	Фазовий склад	ОКР D, нм
$0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш УВО	$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 80\% \text{ Am. SiO}_2$	17
		$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 80\% \text{ Am. SiO}_2$	16
$0,7\text{SiO}_2+0,2\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш УВО	$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 70\% \text{ Am. SiO}_2$	17
		$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 70\% \text{ Am. SiO}_2$	15
$0,25\text{SiO}_2+0,75\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш УВО	$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 25\% \text{ Am. SiO}_2$	17
		$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3 + \sim 25\% \text{ Am. SiO}_2$	12
Відносна похибка		$\pm 5\%$	± 2

Із порівняння $\text{OK}\alpha$ -смуг емісії (рис. 3) видно, що внаслідок УВО в усіх $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ спостерігається розширення енергетичного розподілу Op -станів зі зміщенням його центру ваги в бік нижчих енергій $\sim 1,2$ еВ. До цього призвело розщеплення Op_π -рівнів при перекритті Op -орбіталей на контактних міжфазних границях і заселення Op_π -зв'язуючих станів Als d та Sisd електронами, що відображається в зниженні інтенсивностей високоенергетичних під смуг SiLa - та AlLa -спектрів. При цьому зміщення піку енергетичного розподілу Op -станів та їх низько енергетичного розширення розщеплених Op_π -рівнів в області енергій, що відображаються енергетичним розподілом фотонів в інтервалі $h\nu=(523-526)$ еВ, практично не залежать від вмісту Al_2O_3 . Оскільки Op_π -рівні розщеплюються на зв'язуючі й антизв'язуючі стани, то, очевидно, частково заселяються Op_π^* -

антизв'язуючі стани під стелю валентної зони. Так як зниження інтенсивностей максимуму «а», де в OKa відображаються Op -стани, задіяні в $Alsp+Op$ та $Sisp+Op$ -ковалентних зв'язках σ -типу, приблизно пропорційно відповідає зростанню інтенсивностей OKa під стелю валентної зони, то очевидно, що Op_{π^*} -антизв'язуючі стани заселяються електронами, енергія яких зросла внаслідок дисторсії, зокрема видовження $Si-O$ - та $Al-O$ -зв'язків при деформації наночастинок і виникнення $(O-O)p_{\pi}$ -зв'язків на їх міжфазних границях. Отже, утворення на контактних границях міжіонних зв'язків при УВО і додатковий перенос електронів на аніони кисню приводить до зростання їх заряду.

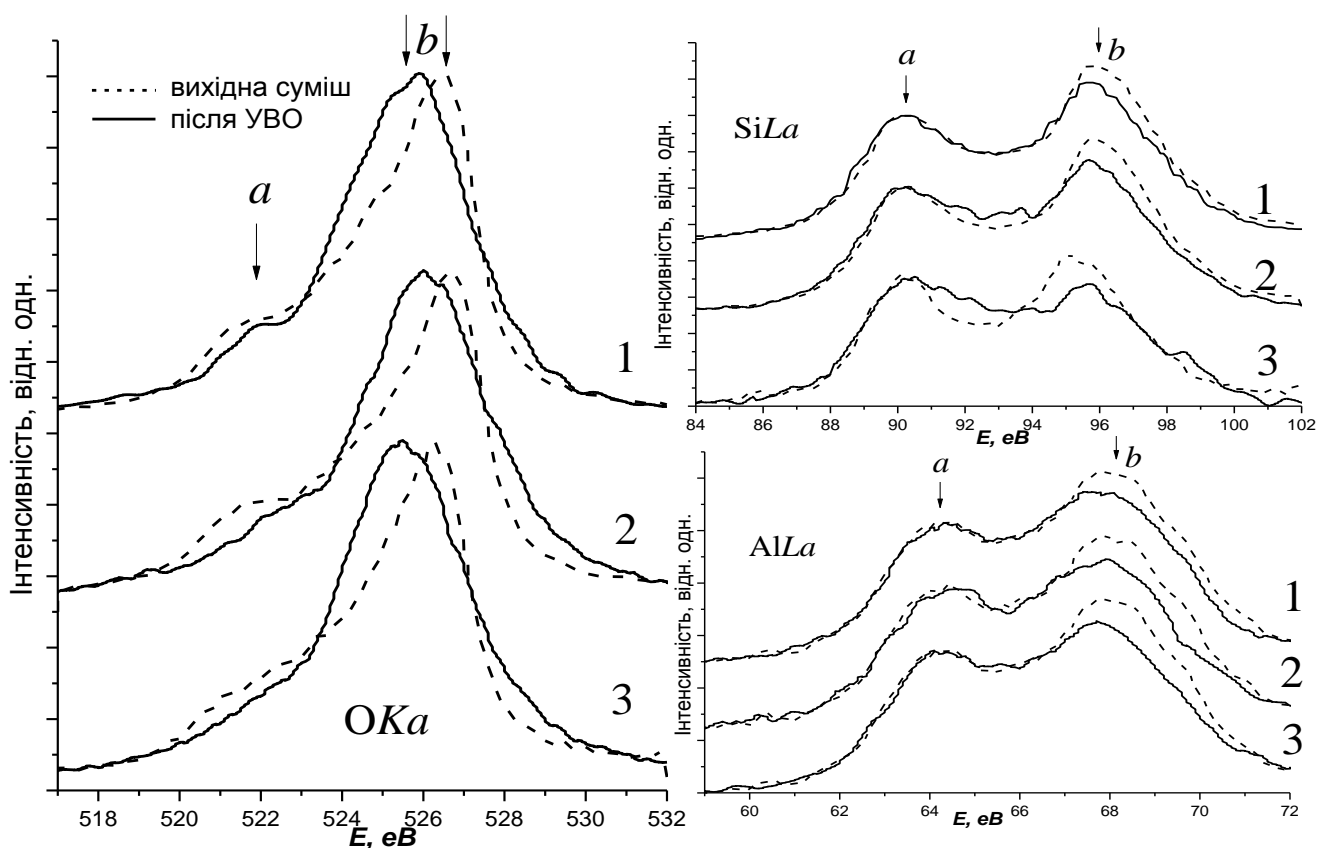


Рисунок 3 – Порівняння OKa -, $SiLa$ - та $AlLa$ -смуг емісії сумішей $0,8SiO_2+0,2Al_2O_3$ (1), $0,7SiO_2+0,3Al_2O_3$ (2), $0,25SiO_2+0,75Al_2O_3$ (3) до і після УВО

Зарядові ємності ЛДС з катодами на основі вихідних сумішей $x-SiO_2+y-Al_2O_3$ ($x=0,8; 0,7; y=0,2; 0,3$) при першому циклі розряду становили 12 та 18 $A \cdot год/кг$ відповідно, а при кожному наступному їх значення знижувалися приблизно в 3 рази (розрядний струм становив 0,83 мА). Водночас УВО цих сумішей призвела до 10-кратного збільшення зарядової ємності ЛДС з виготовленими із них катодами. При циклюванні ЛДС з катодом на основі УВО-композиту $0,8-SiO_2+0,2Al_2O_3$ спостерігалось зростання зарядової ємності на 30%. Тому для надійного аналізу впливу особливостей електронної структури УВО-композитів на процеси інтер- та деінтеркаляції літію, вивчали розрядні криві при струмі 0,02 мА. При цьому виявилось, що зарядова ємність ЛДС з даним катодом зростала на 200 $A \cdot год/кг$ при кожному наступному циклі (рис. 4 а), і на розрядних кривих відсутні будь-які різкі спади напруги, які би свідчили про появу Li -оксидних плівок, що блокують його інтеркаляцію.

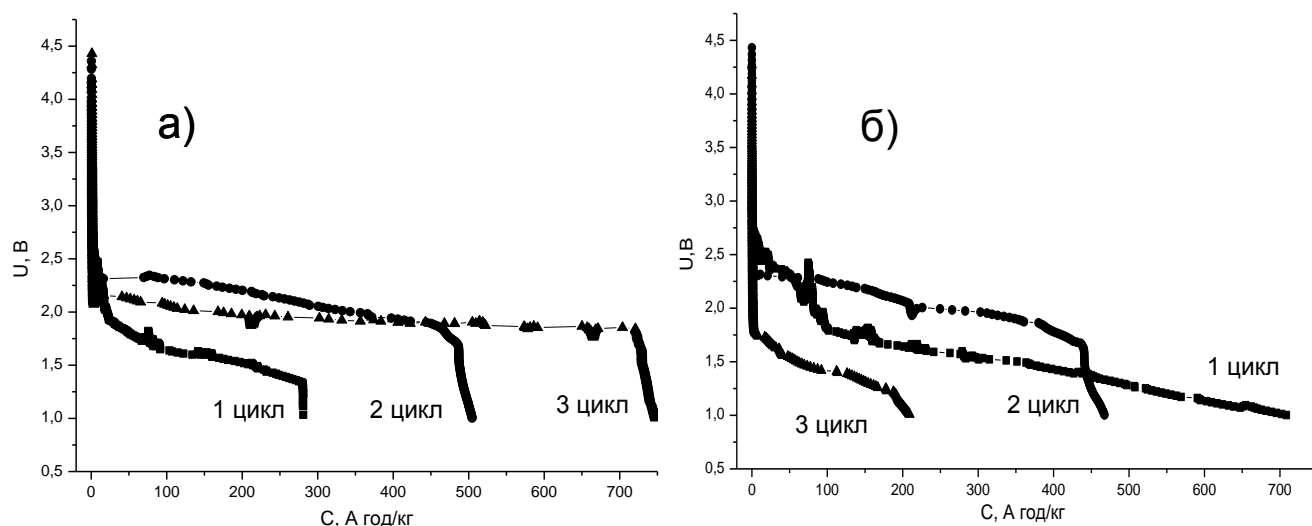


Рисунок 4 – Розрядні криві ЛДС з катодами на основі УВО-сумішей $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) та $0,7\text{SiO}_2 + 0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) (струм розряду комірки становив $0,02\text{ mA}$)

При збільшеному вмісті $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в УВО-композиті $0,7\text{-SiO}_2 + 0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ заряд кисню більший, ніж при 20 % оксиду алюмінію, за рахунок заселеності Op_{π^*} -антизв'язуючих станів, і тому зарядова ємність ЛДС з цим катодом (рис. 4, б) на першому циклі розряду на $400\text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$ більша, ніж в попередньому складі. Однак уже при $C=100\text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$ спостерігається спад напруги на $1,5\text{ V}$, що вказує на утворення Li -оксидної плівки, в результаті чого при кожному наступному циклі зарядова ємність зменшується на $250\text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$.

Отже, зростання зарядової ємності при збільшенні зарядів аніонів на міжфазних границях є наслідком підвищення ступеню впровадження Li^+ в структурні порожнечі і дефекти катодного матеріалу завдяки посиленню кулонівської взаємодії Li^+ і O^{2-} . При цьому додаткове заповнення зв'язуючих станів виключає рекомбінацію іонів літію до атомарного і не сприяє утворенню оксидної плівки навколо наночастинок в катоді, тоді як при додатковому заповненні високоенергетичних Op_{π^*} -антизв'язуючих станів рекомбінація $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$ відбувається досить легко з наступним виникненням оксидів на поверхні наночастинок. Ефект зростання зарядової ємності ЛДС з катодами на основі УВО-композиту $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ був підтверджений при збільшених розрядних струмах $I = 0,1\text{C}$ ($0,86\text{ mA}$) і виявилось, що півтораразове збільшення зарядової ємності є наслідком зростання з $0,12$ до $0,18$ ступеню впровадження Li^+ в катод. Із імпедансних спектрів (рис. 5, а), отриманих при різних зарядових ємностях електрохімічної комірки, виявлено збільшення концентрації в катоді на основі УВО-композиту $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ завдяки утворенню сорбованого розвиненою поверхнею матеріалу шару частини інтеркаляту, товщина якого зростає при високих робочих струмах. Зниження коефіцієнтів дифузії літію (рис. 5 б), розрахованих із виміряних значень уявної складової імпедансу ($\text{Im}Z$), в даний наноккомпозит відбувається внаслідок зростання товщини шару літію на поверхні до значення $75\text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$, змінюється його зростанням після $C > 75\text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$. Це свідчить про збільшення кількості іонів літію, що проникають в структурні канали та порожнечі в об'ємі наночастинок композиту і є результатом посилення кулонівського притягання Li^+ до аніонів кисню, які оточують катіони кремнію та

алюмінію. Відсутність редокс піків на циклічних вольтамперограмах (рис. 5 в) свідчить про рекомбінацію Li^+ із π -зв'язаними електронами при процесах інтер- та деінтеркаляції літію в матеріал катоду УВО суміші $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Al}_2\text{O}_3$. Імпедансні спектри цих електрохімічних комірок після 1-го і 2-го циклу (рис. 5 г) циклічної вольтамперометрії показали, що відносно значень опору комірок в процесі гальваностатичного розряду значення активної і реактивної складових опору зросли на порядок. Проте, після 2-го циклу ці значення не зростають, що свідчить про стабільність процесів перенесення зарядів протягом циклювання.

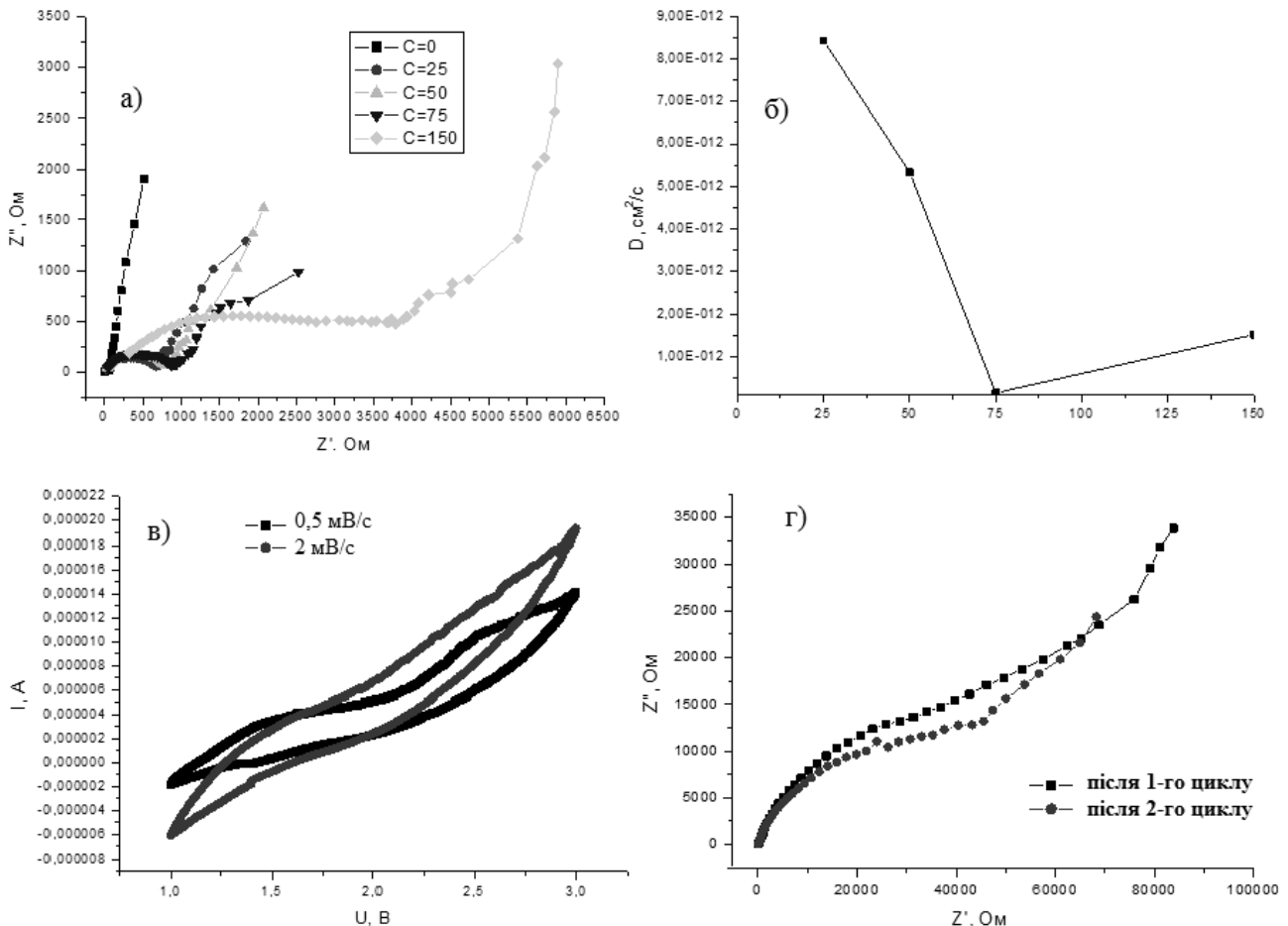


Рисунок 5 – Діаграма Найквіса (а); залежність коефіцієнта дифузії іонів літію від питомої накопиченої ємності катоду (б); циклічні вольтамперограми, отримані при різних швидкостях розгортки потенціалу (в); імпедансні спектри комірок після першого та другого циклу ЦВА (г)

У п'ятому розділі викладені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик, електронної структури пірогенних композитів $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0,77; 0,7; 0,25; y=0,23; 0,3; 0,75$) та зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Аналіз СЕМ зображення (рис. 6 а) показав, що в пірогенних композитах структура агломератів переважно глобулярної форми різних розмірів та щільності з одночасною присутністю в них кремнію та алюмінію. Згідно з точковим хімічним аналізом їх співвідношення дещо відрізняється від загального складу, що пояснюється хаотичністю утворення оксидів в процесі синтезу. Із ПЕМ-зображень (рис. 6 б,в) видно, що агломерати утворені із дрібних аморфних сферо-

подібних наночастинок. За даними фазового аналізу (табл. 3) зростання вмісту Al_2O_3 в пірогенному композиті призводить до зменшення питомої поверхні та переходу оксиду алюмінію з аморфного стану до δ -фази.

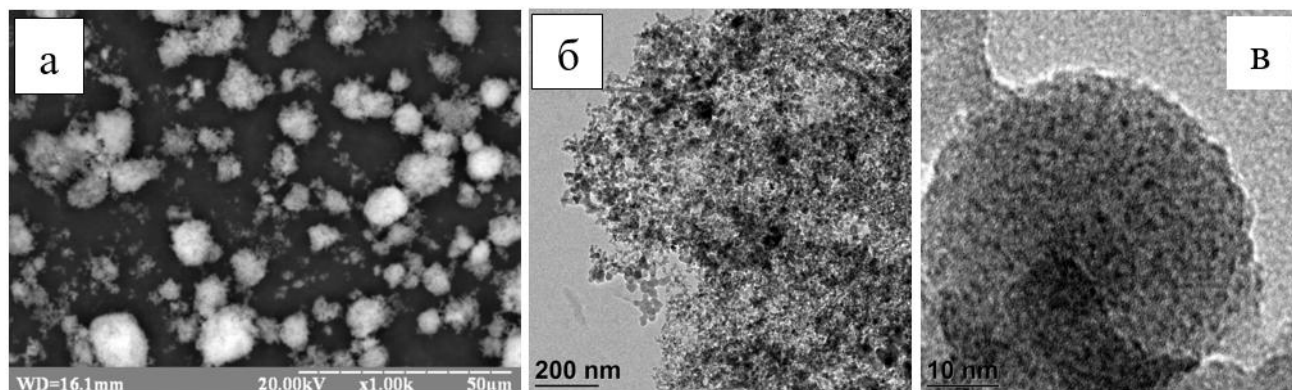


Рисунок 6 – СЕМ (а) та ПЕМ (б,в) зображення пірогенного композиту $0,7\text{SiO}_2 + 0,3\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблиця 3. Фазовий та хімічний склад, питома поверхня пірогенних композитів та вихідних сумішей

Склад зразків, (масові частка компонент)	Синтез	Питома поверхня, $\text{m}^2/\text{г}$		Фазовий склад
		SiO_2	Al_2O_3	
$0,77\text{SiO}_2 + 0,23\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш (sa 23z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 23f)	347		Am.
$0,3\text{SiO}_2 + 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш (sa 30z)	300	124	Am.
	Пірогенний (sa 30f)	238		Am.
$0,25\text{SiO}_2 + 0,75\text{Al}_2\text{O}_3$	Вихідна суміш (sa 75z)	300	140	$\delta + 25\% \text{Am.}$
	Пірогенний (sa 75f)	118		$\delta + 25\% \text{Am.}$
Відносна похибка		$\pm 5\%$		$\pm 5\%$

Для вивчення характеру міжатомної взаємодії в пірогенних композитах у порівнянні з аналогічними за складом вихідними сумішами, приготованими звичайним змішуванням, було використано аморфні SiO_2 і Al_2O_3 з відповідними питомими поверхнями $300 \text{ m}^2/\text{г}$ та $125 \text{ m}^2/\text{г}$, а також $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ з питомою поверхнею $140 \text{ m}^2/\text{г}$. Із порівняння емісійних OKa -, SiLa - та AlLa -спектрів (рис. 7,1) $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ УВО композиту, вихідного та пірогенного $0,77\text{SiO}_2 + 0,23\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, що енергетичні розподіли ковалентно зв'язуючих $\text{Op} + \text{Alsd}$ -станів, що відображені максимумом «а» в OKa -смугах УВО та пірогенного композитів, ідентичні. Тоді як в області енергій, яка відповідає Op_π -зв'язуючим станам їх розподіл в пірогенному композиті зміщений в низькоенергетичний бік на $(0,2 \div 1,0) \text{ eV}$, що менше на $0,2 \text{ eV}$, ніж після УВО суміші. Хоча під стелею валентної зони розподіли антизв'язуючих Op_π^* -станів в УВО та пірогенному композитах однакові, проте при $I > 1/2 I_{\text{max}}^{\text{B}}$ розподіл заселення незв'язуючих Op -орбіталей практично співпадає з таким у вихідної суміші. SiLa -смуги емісії, записані при одних проходах в напрямі $\rightarrow \text{SiLa}$, від пірогенного композиту та вихідної суміші вказаного вище складу повністю співпадають, тоді як інтенсивність AlLa виявилась вдвічі нижчою, ніж в спектрах вихідної суміші та УВО композиту.

При збільшенні вмісту Al_2O_3 до 30% виявилось, що розподіли заповнених високоенергетичних незв'язуючих станів у вихідній суміші і пірогенному композиті однакові, тоді як заселеність ковалентно-зв'язуючих гібридних $\text{O}p+\text{Al}sd$ -орбіталей зростає за рахунок збільшення тут домішок $\text{Al}p$ -станів, а розподіл $\text{O}p_\pi$ -станів розширився лише на (0,2-0,4) еВ. В той же час при однакових інтенсивностях SiLa -смуг вихідної суміші та $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ УВО композиту інтенсивність AlLa -смуги знизилась практично до рівня фону. Це можливо лише всупереч даним хімічного аналізу, коли фотони з низькою енергією ($h\nu=60\div70$) еВ не пробиваються крізь шар речовини, яка оточує наночастинки Al_2O_3 .

Близькі форми $\text{O}Ka$ -, незмінність SiLa - та різке зниження інтенсивностей AlLa -смуг (рис. 7,2) свідчать про те, що при пірогенному синтезі SiO_2 росте у вигляді оболонки навколо наночастинок Al_2O_3 , внаслідок чого наночастинки виявляються закапсульованими в SiO_2 , як це видно з ПЕМ зображень (рис. 6 в), де в сфероподібній частинці SiO_2 знаходяться темніші наночастинки Al_2O_3 , густина яких більша, ніж SiO_2 .

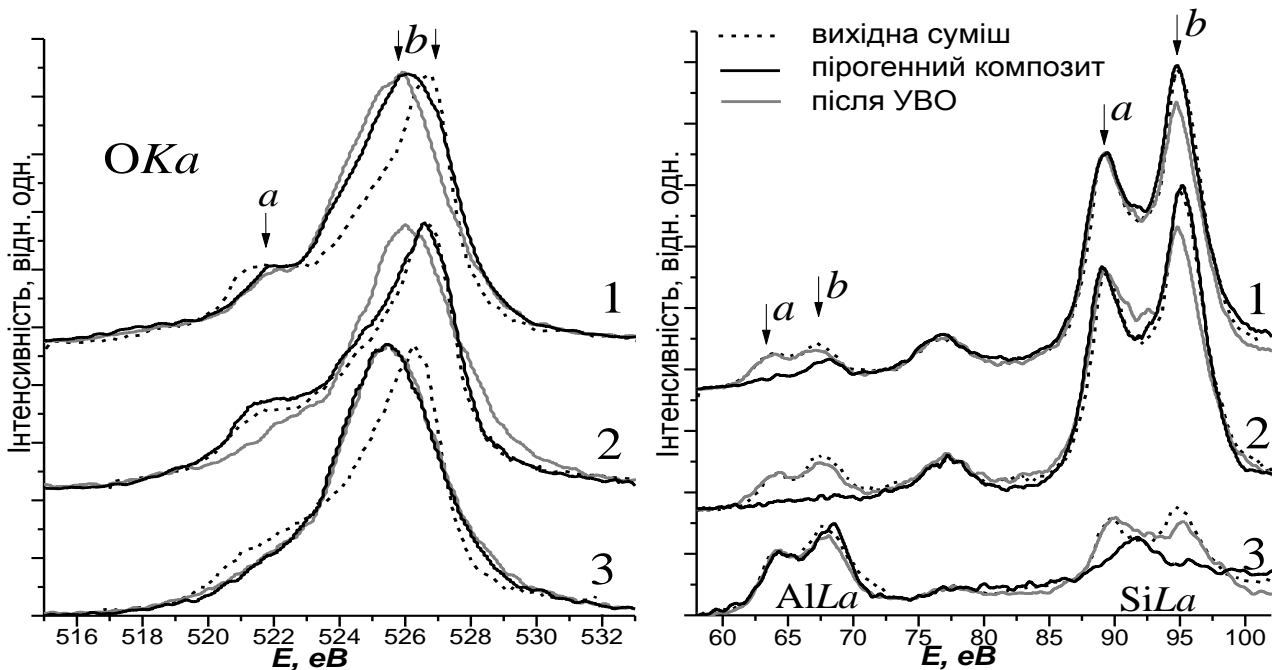


Рисунок 7 – Порівняння $\text{O}Ka$ -, SiLa - та AlLa -смуг емісії вихідних сумішей, пірогенних композитів та УВО сумішей (розділ 4) у співвідношеннях: $0,77\text{SiO}_2+0,23\text{Al}_2\text{O}_3$ (1), $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $0,25\text{SiO}_2+0,75\text{Al}_2\text{O}_3$ (3)

Порівняння $\text{O}Ka$ -смуг вихідної суміші, пірогенного та УВО композитів $0,25\text{SiO}_2+0,75\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7, 3) показало, що розподіли $\text{O}p$ -станів в пірогенному та УВО композитах повністю співпадають, що свідчить про однакову в них взаємодію між іонами кисню на міжфазних границях. Тоді як при близьких за формою AlLa -спектрах SiLa -смуга кардинально змінює свою форму за рахунок різкого зниження інтенсивності підсмуги «a» в 1,5 рази та особливо її високоенергетичного максимуму «b» в 3 рази. Оскільки хімічний склад вихідної суміші та пірогенного композиту однакові, то таке різке зниження інтенсивності та зміна форми SiLa -смуги може бути зв'язана з великим переносом електронів від кремнію до кисню при малому вмісті SiO_2 . Це узгоджується із значним розширенням та низькоенергетичним зміщенням $\text{O}Ka$ -смуги пірогенного

композиту $0,25\text{SiO}_2+0,75\text{Al}_2\text{O}_3$ внаслідок розщеплених Op_π -рівнів, в основному заселення за рахунок електронів кремнезему. При цьому кардинальна зміна форми $\text{Si}L\alpha$ та зміщення піку підсмуги «а» у високоенергетичний бік на 1,9 еВ вказує на те, що енергетичний розподіл валентних електронів аморфних наночастинок не відповідає розподілу, притаманному для SiO_2 . Це можливо, коли при виникненні зв'язків під час пірогенного синтезу між поверхневими атомами наночастинок $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ та іонами кремнію і кисню утворюються нестехіометричні Si_xO_y -сполуки.

Дослідження розрядних характеристик ЛДС з катодами на основі пірогенного композиту $0,77\text{SiO}_2+0,23\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 8 а) показало, що початкова зарядова ємність лише вдвічі більша, ніж у вихідної суміші (розділ 4) такого ж складу, що пояснюється більшим у ньому зарядом кисню. Однак при наступних циклах розряду ємність зменшується. Ємність 1-го циклу ЛДС з катодом на основі пірогенного $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 8 б) становила $14 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$, що є менше, ніж у вихідній суміші (розділ 4), а при наступних циклах вона зменшується. Таку поведінку цих композитів в якості катодів ЛДС можна пояснити тим, що в процесах інтеркаляції основну роль відіграє поверхневий шар аморфного кремнезему, який оточує наночастилки Al_2O_3 .

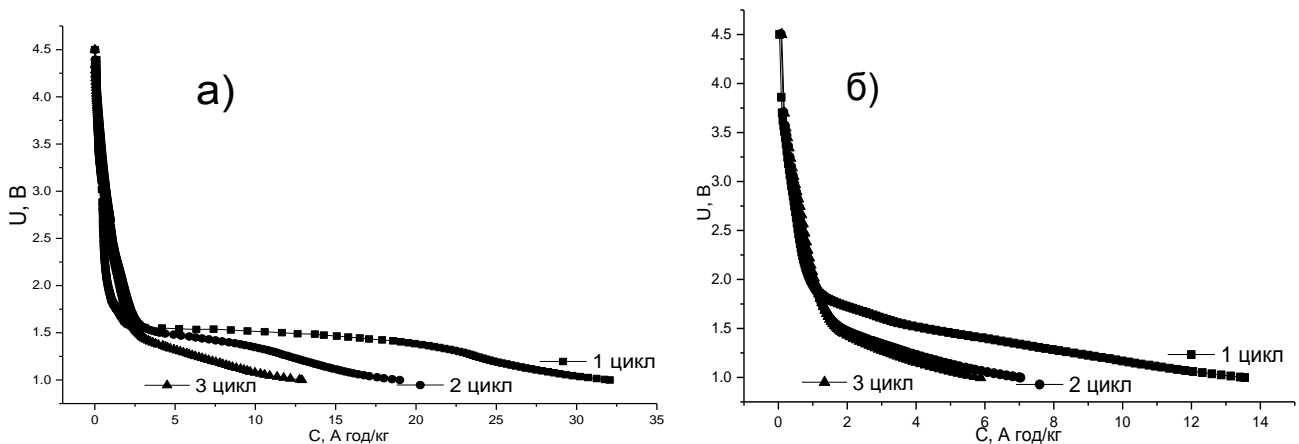


Рисунок 8 – Розрядні криві ЛДС з катодами на основі пірогенних композитів $0,77\text{SiO}_2+0,23\text{Al}_2\text{O}_3$ (а) та $0,7\text{SiO}_2+0,3\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) (струм розряду комірки становив $0,86 \text{ мА}$)

Шостий розділ присвячений експериментальному вивченню впливу УВО на структуру та енергетичний розподіл валентних електронів сумішей двофазних кристалічних порошоків системи $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$ ($x=0,8; 0,6; 0,35; y=0,2; 0,4; 0,65$).

Порівнянні СЕМ-зображень вихідної суміші $0,6\text{Al}_2\text{O}_3+0,4\text{TiO}_2$ (рис. 9 а) та після УВО (рис. 9 б) показало, що після механообробки із агломератів утворюються агрегати, дисперсія яких знаходиться в межах 5-50 мкм. Ці агрегати складаються з дрібніших частинок (рис. 9 в) і тому мають велику кількість пустот та, як наслідок, є несущільними. В сумішах з іншими співвідношеннями відбуваються такі ж зміни.

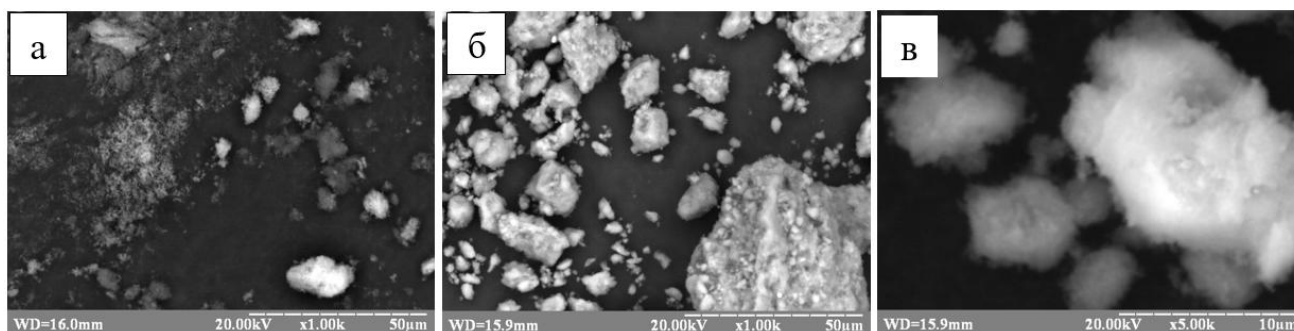


Рисунок 9 – СЕМ-зображення вихідної (а) та після УВО (б,в) суміші $0,6\text{Al}_2\text{O}_3+0,4\text{TiO}_2$

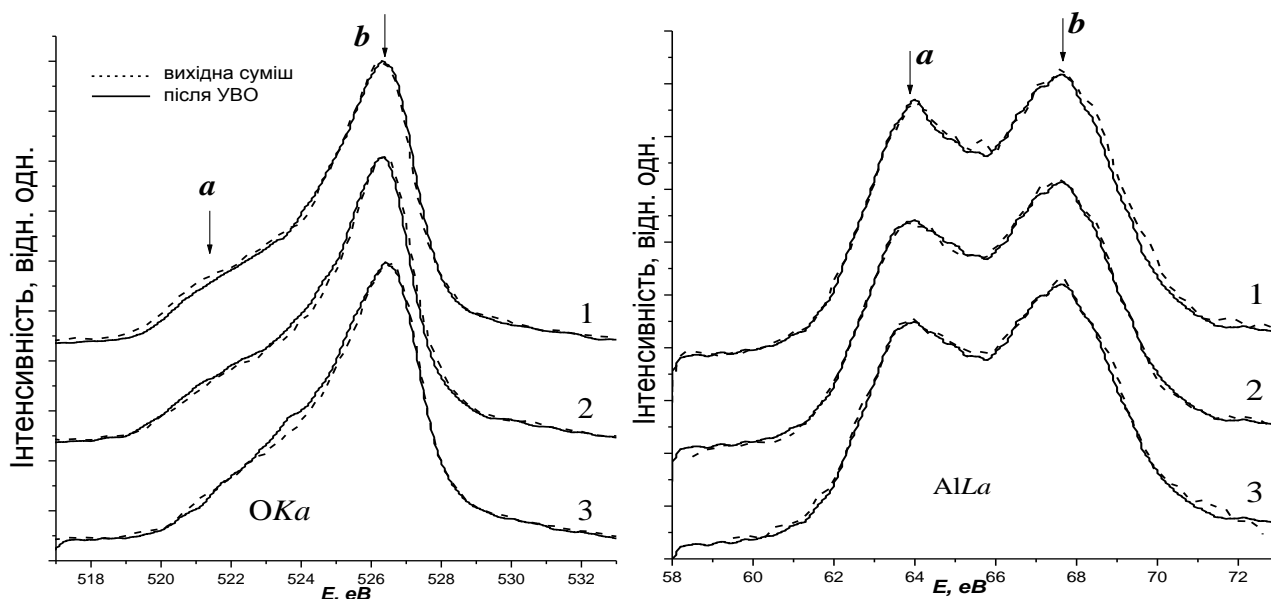


Рисунок 10 – Порівняння *OKa*- та *AlLa*-смуг емісії сумішей $0,8\text{Al}_2\text{O}_3+0,2\text{TiO}_2$ (1), $0,6\text{Al}_2\text{O}_3+0,4\text{TiO}_2$ (2), $0,35\text{Al}_2\text{O}_3+0,65\text{TiO}_2$ (3) до і після УВО

Порівняння *OKa*- та *AlLa*- смуг емісії (рис. 10) сумішей $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$ до і після УВО не виявило змін енергетичного розподілу валентних електронів. Це свідчить про те, що утворення нових хімічних зв'язків між частинками не відбувається, а формування великих агрегатів є результатом механічного зчеплення внаслідок механообробки.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі проведено дослідження формування електронної структури нанорозмірних композицій оксидів Al, Si, Ti внаслідок їх пірогенного та ударно-вібраційного синтезу, і вивчено вплив зарядового стану іонів на електрохімічні характеристики ЛДС з катодами на їх основі, зокрема:

1. Показано, що при зменшенні розмірів наночастинок Al_2O_3 звуження *OKa*-смуг та збільшення зростання інтенсивності *AlLa*-смуг відображають перенос електронів до катіонів внаслідок дегібридації ковалентно-зв'язуючих станів при розриві Al-O зв'язків.

2. Встановлено, що при УВО сумішей $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на міжфазних границях наночастинок виникають $\text{O}p_\pi$ -зв'язки внаслідок π -перекриття $\text{O}p$ -орбіталей і заселення розщеплених $\text{O}p$ -рівнів електронами, перенесеними від катіонів, що

відображається розширенням в низькоенергетичний бік *OKa*-смуг, а також зниження інтенсивностей *SiLa*- та *AlLa*- спектрів в високоенергетичній області.

3. З'ясовано, що десятикратне зростання зарядової ємності ЛДС з $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катодами після УВО є наслідком зростання кулонівського притягання іонів літію до аніонів кисню з підвищеними зарядами.

4. Показано, що заселення лише Op_π -зв'язуючих станів спричиняє зростання зарядової ємності ЛДС при кожному з наступних розряд-зарядних циклів, тому що інтеркальовані в матеріал катоду іони літію неспроможні рекомбінувати із зв'язаними електронами, завдяки чому не утворюються літій-оксидні плівки, тоді як при зростанні заселеності електронів в незв'язуючих Op -станах іони літію з ними рекомбінують і зарядова ємність ЛДС різко знижується при циклюванні.

5. З'ясовано, що розширення *OKa*-смуг після пірогенного синтезу $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-SiO}_2$ ($x=0,2; 0,3$) композитів, яке близьке до такого в сумішах після УВО, відображає заселення Op_π -зв'язуючих станів, що виникають при взаємній дифузії атомів та молекул. При цьому різке зниження інтенсивності *AlLa*-спектру відносно незмінної інтенсивності *SiLa* свідчить про закапсульованість Al_2O_3 в оболонці SiO_2 . Зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі близькі до таких як у вихідних сумішах такого ж складу, тому що інтеркаляція іонів літію в катода відбувається лише в оболонки аморфного SiO_2 .

6. Встановлено, що різке розширення *OKa*-спектру пірогенного $0,75\delta\text{-Al}_2\text{O}_3+0,25\text{SiO}_2$ композиту у високоенергетичний бік відносно вихідної суміші і кардинальна зміна форми *SiLa*-смуги, яка подібна до такої у нестехіометричному SiO_2 при незмінній *AlLa*-смугі свідчить про перенос електронів від кремнезему до іонів кисню в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, які можна вважати акцепторами.

7. Практичне співпадання усіх спектрів нанокристалічних сумішей $x\text{-TiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ до і після УВО свідчить про відсутність будь-якої міжатомної взаємодії між поверхневими іонами наночастинок.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Gun'ko V.M. Characterization of nanoalumina alone and in high-temperature (fumed) and low-temperature (mechanical) mixtures with nanosilica / V.M. Gun'ko, Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya. Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiak, S.S. Petrovska // Chem. Phys. Technol. Surf. - 2014. – V. 5. – P. 136.

2. Gun'ko V.M. Structural features of fumed silica and alumina alone, blend powders and fumed binary systems / V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy, V.I.Zarko, E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz // Journal of Non-Crystalline Solids - 2014. - V. 403. - P. – 30-37.

3. 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.

4. Ільків В.Я. Енергетичний перерозподіл валентних електронів сумішей $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ з різним вмістом компонент внаслідок механоактивації / В.Я. Ільків,

Я.В. Зауличний, В.М. Гунько, В.І. Зарко, Ю.В. Яворський, М.В. Карпець, О.І. Дудка // Фізична інженерія поверхні. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 390-398.

5. Зауличний Я.В. Вплив механоактивації сумішей нанопорошків $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на їх морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів / Я.В. Зауличний, В.Я. Ільків, Ю.В. Яворський, О.І. Дудка, В.І. Зарко, М.В. Карпець // Фізика і хімія твердого тіла. – 2015. – Т. 16, № 3. – С. 501-506.

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. Збірник праць міжнародної науково технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2» 23-25 грудня 2009 року. Київ, Україна. – С. 18-22.

8. 8th International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials», May 17 – 22, Residence Synyogora, *Ukraine*. – 2010. – P.133-134.

9. Збірник праць міжнародної науково технічної конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 3» 28-29 грудня 2010 року. Київ, Україна. – С. 45-50.

10. XIII International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems». May 16 – 21, Ivano - Frankivsk, *Ukraine*. – 2011. – P.236.

11. Матеріали II конференції молодих учених «Реальність та перспективи матеріалознавства». 21-25 червня 2011р. Урочище «Бурлівщина», Переяслав – Хмельницький, Україна. – 2011. – С. 33-34.

12. III-я международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений». 23-25 мая 2012г. Киев, Украина. – 2012. – С. 28.

13. XIV International Conference «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems». May 20 – 25, Ivano - Frankivsk, *Ukraine*. – 2013. – P. 293.

14. Матеріали Міжнародної інтернет-конференції молодих учених та студентів «Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень», 27-28 січня 2015 року, Луцьк, Україна, - С. 47.

15. XV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, *Ukraine*, - P. 277.

АНОТАЦІЯ

Ільків В.Я. Вплив умов синтезу на електронну структуру нанокompозитів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ і зарядову ємність 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 досліджено морфологічні, структурні та електронно-структурні характеристики сумішей

нанорозмірних $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ до і після ударно-вібраційної обробки та пірогенних $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -композитів. Методом гальваностатичного циклювання досліджено залежність зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ композитів, отриманих різними методами, від особливостей формування їх електронної структури.

Виявлено енергетичний перерозподіл валентних електронів у нанокompозитах внаслідок виникнення міжатомної взаємодії між поверхневими атомами наночастинок в результаті ударно-вібраційної обробки сумішей $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$. Встановлено, що міжатомна взаємодія між поверхневими наночастинами в основному є результатом збільшення заселеності Op -станів внаслідок перекриття Op -орбіталей, що призводить до збільшення зарядової ємності ЛДС з катодом на їх основі. При цьому тільки заселення Op_{π} -зв'язуючих станів супроводжується зростанням зарядової ємності при кожному наступному циклі, тоді як заселення високоенергетичних Op^* -антизв'язуючих станів призводить до підвищення рекомбінаційної здатності іонів літію і утворення оксидної (пасивуючої) плівки LiO на поверхні катодного матеріалу ЛДС, що перешкоджає наступному його циклюванню.

Встановлено, що в пірогенних $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -композитах при вмісті оксиду алюмінію 23 та 30% він є закапсульований в середині шару наночастинок кремнезему. Тоді як у пірогенного $0,75\delta\text{-Al}_2\text{O}_3+0,25\text{SiO}_2$ композиту форма SiLa -смуги подібна до такої у нестехіометричному SiO_2 , а збільшення заселеності електронів на розщеплених Op -станах кисню при незмінній AlLa -смугі свідчить про перенос електронів від кремнезему до іонів кисню в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ключові слова: *нанооксиди, пірогенні композити, ударно-вібраційна обробка, емісійна смуга, електронна структура, рентгенівська емісійна спектроскопія, валентна смуга, рентгенофазовий аналіз, літій-іонне джерело струму, катодний матеріал.*

АННОТАЦІЯ

Илькив В.Я. Влияние условий синтеза на электронную структуру нанокompозитов $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и зарядовую ёмкость литиевых источников тока с катодами на их основании. – Рукопись.

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

У диссертационной работе методами сканирующей и просвечивающей микроскопии, рентгеновской дифракции и эмиссионной спектроскопии изучено морфологические, структурные и электронно-структурные характеристики смесей наноразмерных $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ до и после ударно-вибрационной обработки, а также пирогенных $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -композитов. Методом гальваностатического режима исследовано зависимость зарядовых ёмкостей литиевых источников тока с катодами на основе $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ композитов, полученных различными методами, от особенностей формирования их электронной структуры.

Показано, что при уменьшении размеров наночастиц Al_2O_3 , происходит сужение *OКa*-полос и увеличение интенсивности высокоэнергетических максимумов *AlLa*-спектров, что отображают перенос электронов до катионов за счет дегибридации ковалентно-связующих уровней при разрыве Al-O связей. Поскольку поверхностная энергия наночастиц очень высокая, также вносит свой вклад отталкивание между анионами, поэтому большой заряд поверхностных анионов кислорода становится энергетически невыгодным и электроны из наивысших энергетических уровней (под потолком валентной зоны) переходят в состояния катионов энергия которых ниже.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что после ударно-вибрационной обработки, которая сопровождается высокими локальными давлениями и температурами, происходит уплотнение и образование агломератов. Сравнение результатов просвечивающей электронной микроскопии до и после обработки показало возникновение между поверхностью наночастиц $\theta-Al_2O_3$ и аморфного SiO_2 общих межфазных границ, размеры которых меньше 0,4 нм, которых достаточно для возникновения межатомного взаимодействия. Такое объединение происходит в результате перекрытия *Op*-орбиталей поверхностных шаров атомов, в которых дополнительно расщепленные *Op_π*-уровни заполняются перенесенными электронами из высокоэнергетических *sd*-уровней кремния и алюминия. Это отображается расширением *OКa*-полос эмиссии, в области энергий соответствующей *Op_π*-состояниям, и снижением интенсивности высокоэнергетических максимумов *SiLa*- и *AlLa*-спектров. Благодаря этому за счет увеличения кулоновского взаимодействия между анионами кислорода с повышенным зарядом растет и стабилизируется степень внедрения Li^+ в структурные пустоты и дефекты катодного материала. При этом дополнительное заполнение *Op_π*-связующих состояний исключает рекомбинацию ионов лития до атомарного состояния и не сопутствует образованию оксидной пленки вокруг наночастиц в катоде. Тогда как при дополнительном заполнении электронами высокоэнергетических *Op_{π*}*- антисвязующих состояний, рекомбинация $Li^+ + e^{*-} = Li$ происходит достаточно легко из последующим возникновением оксидов на поверхности наночастиц. Результаты циклической вольтамперограммы

Показано, что при получении пирогенных $x-Al_2O_3+y-SiO_2$ ($x = 0,2; 0,3$) композитов, оксид алюминия закапсулирован шаром кремнезема, про что свидетельствует снижение интенсивности *AlLa*-спектра при постоянной интенсивности *SiLa*-полосы эмиссии, а заселение *Op_π*-связующих уровней происходит за счет взаимной диффузии атомов и молекул композитов. Зарядовые емкости литиевых источников тока с катодами на основе этих композитов показали низки значение, поскольку в процессах интеркаляции принимают участие только поверхностные слои частичек, которым служит кремнезем. У пирогенного композита $0,75\delta-Al_2O_3+0,25SiO_2$ заполнение *Op*-уровней происходит за счет переноса электронов в основном от кремнезема к ионам кислорода в $\delta-Al_2O_3$, при этом распределение валентных электронов аморфных наночастичек не соответствует распределению стехиометрическому SiO_2 , что отображается кардинальным изменениям формы *SiLa*-полосы эмиссии, при постоянном *AlLa*-спектре.

Установлено, что при ударно-вибрационной обработке наноразмерных кристаллических двухфазных $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$, образование агломератов происходит за счет механического сцепления между частицами, при котором новых связей не образуется, о чем свидетельствует неизменность распределения валентных электронов.

Ключевые слова: *нанооксиды, пирогенные композиты, ударно-вибрационная обработка, эмиссионная полоса, электронная структура, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, валентная полоса, рентгенофазовый анализ, литий-ионный источник тока, катодный материал.*

ABSTRACT

Ilkiv V. Y. Influence of synthesis conditions on the structure of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites and on the charge capacity of lithium sources of current with cathodes based on them. – Manuscript.

Thesis for PhD in Physical and Mathematical Sciences on speciality 01.04.07 – solid state physics. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The morphological, structural and electronic-structural properties of $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ nanoscale mixtures before and after the shock-vibration treatment and pyrogenic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composites were investigated in the thesis by the methods of scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction and emission spectroscopy. The dependence of the charge capacities of LSC with cathodes based on $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ composites, obtained by different methods, from the peculiarities of their electronic structure formation was investigated by the method of galvanostatic cycling.

As a result of shock-vibration treatment of $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ mixtures energy redistribution of the valence electrons of nanocomposites due to the emergence of interatomic interaction between the surface atoms of nanoparticles was discovered. It is established that interatomic interaction between the surface nanoparticles is mainly the result of the increase of Op -states settlement caused by Op -orbitals overlapping that leads to the increase of charge capacity of LSC with cathode based on them. However, only Op_π -binding states settlement is accompanied by the increase of charge capacity at each subsequent cycle, while the settlement of high energetic Op_* -anti-binding states leads to the increase of recombination ability of the ions of lithium and to the formation of LiO oxide (passivating) film on the surface of LSC cathode material that prevents its subsequent cycling.

It is established that in pyrogenic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composites, containing 23 and 30% of alumina oxide it is capsuled inside the layer of silica nanoparticles. At the same time the shape of $SiLa$ -band of pyrogenic $0,75\delta\text{-Al}_2\text{O}_3+0,25\text{SiO}_2$ composite is similar to one of a not stoichiometric SiO_2 and the increase of the electrons settlement on the split Op states of oxygen at a constant $AlLa$ -band indicates the transfer of electrons from silica to oxygen ions in $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Keywords: *nanooxides, pyrogenic composites, shock-vibration treatment, emission band, electronic structure, X-ray emission spectroscopy, valence band, X-ray diffraction analysis, lithium ion source of current, cathode material.*