

Я. В. Зауличний¹, Ю. В. Яворський¹, В.Я.І льків¹, О.І. Дудка¹, В.М. Гунько², В.І. Зарко²,
І.М. Гасюк³, А. М. Бойчук³

Взаємозв'язок між розподілом валентних електронів та електрохімічними властивостями сумішей α -Fe₂O₃/Al₂O₃, α -Fe₂O₃/SiO₂ та γ -Fe₂O₃/SiO₂ до та після механо-активаційного синтезу

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», інженерно-фізичний факультет, вул. Політехнічна 35, Київ, 03056, Україна, yar-ura@ukr.net.

²Національна Академія Наук України. Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, vzarko@ukr.net.

³Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, bojchukam@rambler.ru

Використовуючи метод електрохімічного аналізу було досліджено зарядові ємності електрохімічних комірок з катодним матеріалом на основі простих та механоактивованих сумішей 0,2 α -Fe₂O₃+0,8Al₂O₃, 0,2 α -Fe₂O₃+0,8SiO₂ та 0,2 γ -Fe₂O₃+0,8SiO₂. За допомогою методу ультра м'якої рентгенівської спектроскопії досліджено вплив механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів цих сумішей. У даній роботі вивчена залежність між зміною заселеності електронних станів у валентній зоні та інтеркаляційними властивостями досліджуваних сумішей.

Ключові слова: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, механоактивація, енергетичний перерозподіл, ультра м'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС), електрохімічний аналіз, фазовий склад, область когерентного розсіювання.

Стаття постуила до редакції 25.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Серед широкого спектру дослідження властивостей наноксидів перехідних металів, до яких відносяться γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, та композитів на їхній основі чільне місце займає вивчення процесів інтеркаляції та деінтеркаляції іонів літію в структурних каналах, які використовуються для виготовлення літієвих джерел струму. Ці процеси можуть істотно залежати від взаємодії іонів літію з атомами кристало-структурних каналів та поверхневих шарів наночастинок, яка визначається зарядовим станом та електронною структурою цих атомів. Тому необхідне вивчення енергетичного та зарядового розподілу валентних електронів в залежності від складу сумішей та механоактиваційного синтезу композитів на їх основі.

I. Матеріали та методи дослідження

Дослідження електронної структури методами ультра м'якої рентгенівської спектроскопії (УМРЕС) оксидів Al, Si, Ti та Fe і їх сумішей виявили істотний енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок їх механоактивації. В той же час дослідження зарядових ємностей та інших електрохімічних характеристик ЛДС з катодами на основі цих оксидів та їх сумішей показало істотну залежність цих характеристик від хімічного стану поверхні та досконалості структури наночастинок. Тому виявлені зміни електронної структури сумішей γ -Fe₂O₃/SiO₂ та α -Fe₂O₃/SiO₂ та α -Fe₂O₃/Al₂O₃ внаслідок механоактивації повинні істотно впливати на електрохімічні властивості цих систем, а отже необхідно з'ясувати вплив зміни електронної структури на зарядову

ємність ЛДС з катодами на основі сумішей з різним хімічним складом, а саме: $0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{Al}_2\text{O}_3$ (aFA0,2), $0,2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$ (aFS0,2) та $0,2\gamma\text{-}$

хвилин.

Синтез механічних (простих) сумішей проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5

Таблиця 1

Структурні властивості простих та механоактивованих сумішей aFS0,2; gFS0,2; aFA0,2: масовий склад, атомний склад, фазовий склад, ОКР та Δ ОКР.

	aFS0,2		gFS0,2		aFA0,2	
	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.
Мас. склад, %	20%Fe ₂ O ₃ +80% SiO ₂		20% Fe ₂ O ₃ +80% SiO ₂		20% Fe ₂ O ₃ +80% Al ₂ O ₃	
Ат. склад, %	Fe 0.034390		Fe 0.034390		Fe 0.055059	
	Si 0.304675		Si 0.304675		Al 0.344940	
	O 0.660935		O 0.660935		O 0.600000	
Фаз. склад, %	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ~20		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ~20		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 17.4	19.6
	SiO ₂ ~80		SiO ₂ ~80		$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 65.1	61.5
					$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 17.5	18.9
ОКР, нм	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 82	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 60	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 10	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 12	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 57	70
					$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30	41
					$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 42	53
Δ ОКР, нм	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -22		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +2		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ +13	
					$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ +11	
					$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ +11	

Таблиця 2

Зміна зарядових ємностей комірок з катодом на основі aFS0,2, gFS0,2 та aFA0,2 в результаті механоактивації

	aFS0,2		gFS0,2		aFA0,2	
	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.	сум.	мех. сум.
Нижня різниця потенціалів, В	1		1,5		0	
Питома ємність, А*год/кг	228,3	530,1	348,9	766,9	6,3	70,1
Потужність, Вт	390,7	1113,9	710,3	1458,6	10,3	118,7

$\text{Fe}_2\text{O}_3+0,8\text{SiO}_2$ (gFS0,2).

У якості вихідних прекурсорів служили:

- кристалічний $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з питомою поверхнею 7 м²/г і областю когерентного розсіювання (ОКР) 92нм, синтезований методом термічного розкладу гідратованого оксалату заліза (III).
- кристалічний мезопористий $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з областю когерентного розсіювання (ОКР) 11 нм отриманий **Ошибка! Источник ссылки не найден.** модифікованим золь-гель методом.
- пірогенний, високодисперсний чистий, аморфний кремнезем з питомою поверхнею 300 м²/г (ПК300) та середнім розміром частинок на питому поверхню 9нм.
- чистий, кристалічний, високодисперсний оксид алюмінію (Al₂O₃) з питомою поверхнею 89 м²/г отримано методом пірогенного синтезу.

Синтез механоактивованих сумішей виконували у механічному вібраторі Ardenne з частотою 50 Гц в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням однієї металевої кулі діаметром 10 мм. Час синтезу всіх механоактивованих зразків 5

хвилин з наступним перемішуванням у механічному вібраторі Ardenne з тими ж режимами, як і для механоактивованої суміші, тільки протягом 3 секунд.

Проведено розрахунки атомного складу досліджуваних сумішей та апробація зразків проводилась за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РФА) **Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден.**, який проводився в монохроматичному Cu K_α - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1.

Макети електрохімічних комірок досліджуваних сумішей виготовлялися за принциповою схемою виготовлення літєвих джерел струму (ЛДС), яка складається із анода (металічний літій або матеріал, який містить іони літію), катода (матеріал, у каналі кристалічної структури якого здійснюється інтеркаляція іонів Li⁺), електроліт (літійвмісний рідкий, твердотільний чи гелеподібний матеріал з іонним типом провідності) **Ошибка! Источник ссылки не найден.** В нашому випадку використовувався електроліт LiPF₆ в γ -бутиролактоні. Катодний матеріал складається із досліджуваної суміші, струмопровідної добавки та зв'язуючого агента (ПВА, розчинений в n-метилі). Розряд макетів

ЛДС здійснювався в гальваностатичних режимах у діапазоні напруг 4,0-1,5 В при густині струму 0,1 С. Результати зарядових ємностей записані в Табл. 1.

II. Результати досліджень

В результатах дослідження енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок механоактивації суміші aFS0,2 **Ошибка! Источник ссылки не найден.** було показано, що зарядовий

стан аніонів кисню зростає за рахунок заселення високоенергетичних не зв'язуючих станів (Рис. 1 (А)). При цьому зміна зарядового стану кремнію практично не спостерігається (Рис. 1(В)). Для з'ясування причин зміни зарядового стану кисню проведено додаткове дослідження впливу механоактиваційного методу на розподіл $Fesd$ -електронів, що найкраще відображається $FeLa$ -смугою.

Як видно із (Рис. 2) в результаті механоактивації особливості «a, b, c» виявилися більше розділеними за рахунок більшої локалізації

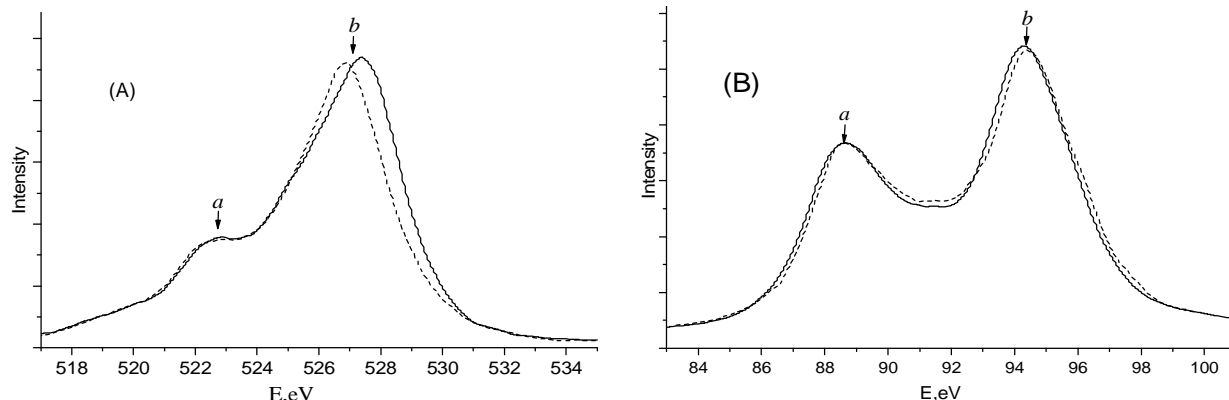


Рис. 1. Зміщення контурів $OK\alpha$ - (А) та $SiLa$ -смуги (В) суміші aFS0,2 внаслідок механоактивації. Пунктирна- проста суміш, суцільна-механоактивована.

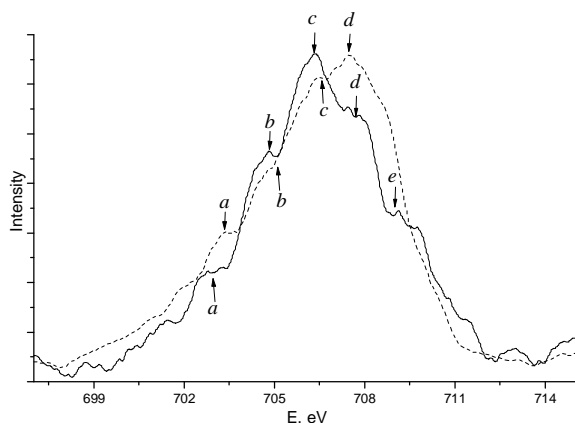


Рис. 2. Зміщення контуру $FeLa$ -смуги суміші aFS0,2 в результаті механоактивації. Пунктирна- проста суміш, суцільна-механоактивована.

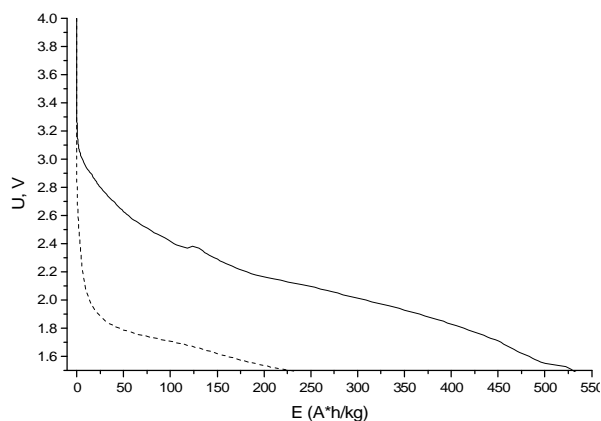


Рис. 3. Розрядні криві комірок з катодним матеріалом на основі простої (пунктирна лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші aFS0,2.

електронних станів, які вони відображають (Рис. 2). В той же час у високоенергетичній вітці, яка відповідає особливостям «d» спостерігається розщеплення контуру на елементи тонкої структури «d» та «e». Це відбувається внаслідок різкого спаду інтенсивності, яка відображає заселеність в цій області енергій $Fed+Op$ -електронів, в якій, очевидно, зменшився вклад Fed -електронів. Це зв'язано з тим, що при розриві $Fe-O$ зв'язків електрони, які були задіяні в $Fed+Op$ -гібридних зв'язках, поблизу стелі валентної зони, залишилися в не зв'язуючих станах аніонів кисню. Розрив зв'язків підтверджується зменшенням ОКР (Табл. 1). Завдяки цьому виросла заселеність Op -електронних станів, що відобразилася на збільшенні інтенсивності $OK\alpha$ -спектру в високоенергетичній області.

Збільшення заселеності гібридизованих Op -станів, в результаті механоактивації, в області поблизу стелі валентної зони приводить до збільшення заряду аніонів кисню в механоактивованій суміші. Це повинно сприяти збільшенню ступеня інтеркаляції іонів літію в структурні канали катодного матеріалу, оскільки повинна зрости притягуюча кулонівська взаємодія між катіонами літію і аніонами кисню. Відповідно це повинно привести до зміни зарядової ємності електрохімічної комірки ЛДС з катодом на основі цієї суміші. Вимірювання зарядової ємності електрохімічної комірки (Рис. 3), показало, що питома ємність комірки з катодним матеріалом на основі механоактивованої суміші більша на 301,8 А-год/кг, а потужність виросла у 2,85 рази. Цей

результат узгоджується з результатами, які були отримані при використанні електроліту LiBF_4
Ошибка! Источник ссылки не найден.

В результатах дослідження **Ошибка! Источник ссылки не найден.** впливу механо-активаційного методу на розподіл валентних електронів в сумішах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та SiO_2 з різним масовим співвідношенням компонент було показано, що $\text{OK}\alpha$ -смуга, в суміші gFS0,2, розширюється в низько енергетичній області (Рис. 4 (А)). В роботі **Ошибка! Источник ссылки не найден.** це було зв'язано з додатковим розщепленням рівнів $\text{Fe}3d$ - та $\text{O}p$ -станів внаслідок

комірки в результаті механоактивації основи катодного матеріалу зростає у 2,1 рази. З даних результатів можна зробити висновок, що збільшення зарядового стану кисню суміші gFS0,2 в результаті механоактивації сприяє інтеркаляції іонів літію в структурні канали катоду, теж завдяки зростанню заряду кисню. Однак заселеність зв'язуючих $\text{O}p$ -рівнів перешкоджає рекомбінації іонів літію тому, що він не може відірвати електрон із зв'язуючих станів. Завдяки цьому в структурні канали інтеркалюється більша кількість іонів Li^+ . В результаті цього ми бачимо різке зростання зарядової ємності і

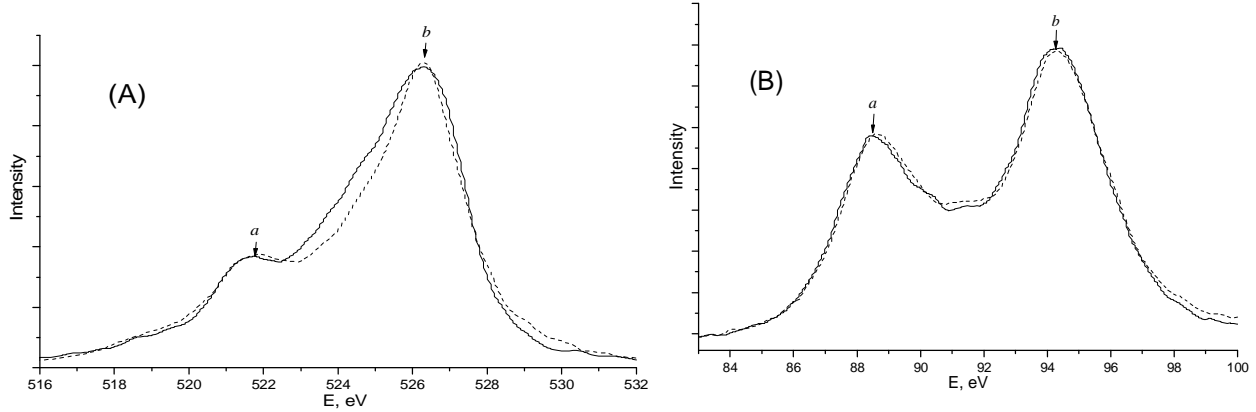


Рис. 4. Зміщення контурів $\text{OK}\alpha$ - (А) та SiLa -смуги (В) суміші gFS0,2 внаслідок механоактивації. Пунктирна-проста суміш, суцільна-механоактивована.

підвищення ступеня гібридизації при розмолі з високими локальними температурами та тисками. Незмінність при цьому SiLa (Рис. 4 (В)) спектрів вказує на те, що діоксид кремнію при механоактивації може грати лише роль каталізатора міжатомної взаємодії між наночастинками $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Дані зміни заселеності валентної зони можна використати для пояснення впливу механоактивації на зарядові ємності електрохімічних комірок з катодом на основі суміші gFS0,2.

При аналізі результатів електрохімічного аналізу (Рис. 5) видно, що ємність комірки з катодом на основі механоактивованої суміші становить 766,9 А·год/кг, що у 2,2 рази вища ніж ємність комірки з катодом на основі простої суміші ємність якої становить 348 А·год/кг. Разом з цим потужність

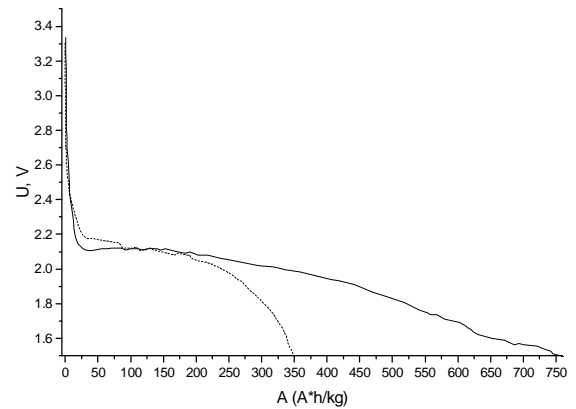


Рис. 5. Розрядні криві простої (штрихова лінія) та механоактивованої (суцільна лінія) суміші aFS0,2.

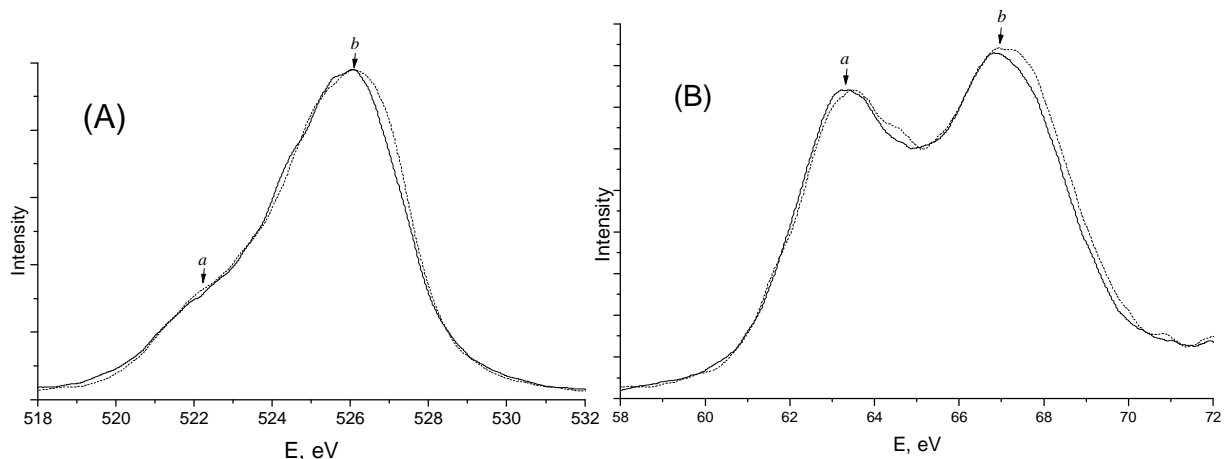


Рис. 6. Зміщення контурів $\text{OK}\alpha$ - (А) та AlLa -смуги (В) суміші aFA0,2 внаслідок механоактивації.

потужності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші.

В результатах дослідження енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок механоактивації суміші аFA0,2 **Ошибки! Источник ссылки не найден.** було показано, що в результаті механоактивації відбувається незначне (0,2-0,3 eV)

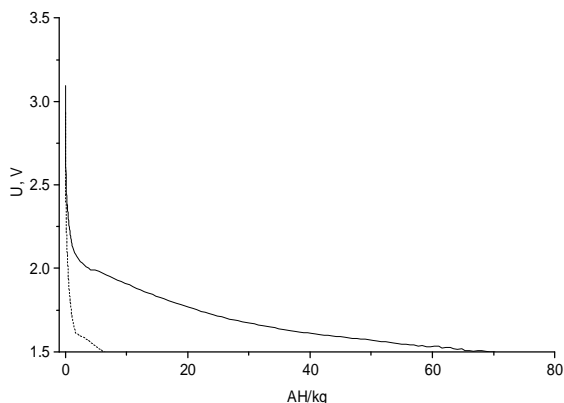


Рис. 7. Розрядні криві комірок з катодним матеріалом на основі простої (пунктирна лінія) та механоактивованої (чорна лінія) суміші аFA0,2.

зниження заселеності Op - та $Alsd$ -електронних станів (Рис. 6), в межах близьких до похибки вимірювання. Хоча це може бути наслідком незначного переносу електронів від Al_2O_3 в гібридні електронні стани Fe_2O_3 . Зокрема ці електрони можуть переселятися на слабо зв'язані $Fe3d$ -стани поблизу стелі валентної зони, густина яких значно нижча ніж заселеність Op -станів в Fe_2O_3 . Вимірювання зарядової ємності ЛДС з катодами на основі простої та механоактивованої суміші, виявили дуже малі значення. Однак при цьому ємність ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші зросла на 64,8 А·год/кг

(Рис. 7).

Однак загально відомо, що електрохімічні властивості залежать не тільки від розподілу електронів, але і від структурних та морфологічних характеристик особливо поверхні наночастинок матеріалу. В роботі [10], було вказано, що агломерації частинок в результаті механоактивації в основному відбулася завдяки вколюванні високо твердих частинок Al_2O_3 в більш м'які частинки Fe_2O_3 . Така зміна морфології очевидно і привела до збільшення зарядової ємності ЛДС з катодом на основі механоактивованої суміші аFA0,2, оскільки це привело до утворення агломератів (Табл. 1) та зростання кількості структурних каналів та пор в, які легше проникають іони літію.

Висновки

1. Порівняльний аналіз зміни енергетичного розподілу валентних електронів та зарядової ємності ЛДС з катодами на основі звичайно змішаних оксидів Fe_2O_3 , SiO_2 та Al_2O_3 і механоактивованих показав, що зарядова ємність таких ЛДС зростає внаслідок збільшення заряду аніонів кисню в результаті механоактивації завдяки збільшенню кількості інтеркальованих іонів літію в матеріали з більшим зарядом кисню.
2. Зростання заряду аніонів кисню за рахунок заселення зв'язуючих рівнів сприяє більшому впровадженню Li^+ , а ніж при заселенні не зв'язуючих станів, тому, що в першому випадку значно менша кількість іонів літію може рекомбінувати забираючи електрон від кисню в порівнянні з можливістю отримати електрон з не зв'язуючих станів.

- [1] V.O. Kocjubins'kij, Vis-nik Prikar-pats'-ko-go na-cional'nogo universitetu imeni Vasilja Ste-fa-nika. Se-rija Himija, V. XIV. С. 4–28 (2012).
- [2] O.V.Morushko, L.S. Jablon', I.M. Budzuljak, V.O. Kocjubins'kij, M.M. Kuzishin, B.K. Ostafijchuk, B.I. Rachij, O.M. Hemij, B.I. Javors'kij, Fizika i himija tverdogo tila. T.14, №3 S.15-21 (2013).
- [3] B. K. Ostafijchuk, I. M. Gasjuk, L. S. Kajkan, B. Ja. Deputat, O. V. Morushko, Fizika i himija tverdogo tila, № 1/4 (2006).
- [4] Kotsyubynsky V., Abdul Halek Zamil, Al-Saedi; Moklyak, V. ; Lisovsky, R. Lviv, Ukraine, P.100 – 101 (2014).
- [5] Ya.V. Zaulychnyy, V.Ya Ilkiv, V.I. Zarko, M.V. Karpetz, M.V. Pereginiaik, S.S. Petrovska, V.M. Gun'ko, Chem. Phys. Technol. Surf. 5 p.136–144 (2014).
- [6] Sintez ta fiziko-himichni vlastivosti katodnih materialiv litievih dzherel strumu na osnovi skladnih zalizovnisnih oksidiv : avtoref. dis. ... d-ra fiz.-mat. nauk : 01.04.24 / Gasjuk Ivan Mihajlovich ; DVNZ "Prikarpat. nac. un-t im. V. Stefanika". - Ivano-Frankivs'k, 36 s (2011).
- [7] V.M. Gun'ko, V.Ya. Ilkiv, Ya.V. Zaulychnyy ,V.I.Zarko ,E.M.Pakhlov, M.V. Karpetz, Journal of Non-Crystalline Solids, 403, 30 (2014).
- [8] Ja.V. Zaulichnij, Ju.V. Javors'kij, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.Ja. Il'kiv, M.V. Karpec', V.O. Kocjubins'kij. Fizika i himija tverdogo tila. T.16, №1, S. 55-61 (2015).
- [9] Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, Yu. V. Yavorskyi, V. I. Zarko, S. S. Piotrowska, and V. M. Mishchenko, Metallofiz. Noveishie Tekhnol, t. 37, № 8, pp.1063—1075 (2015).
- [10] Ya.V. Zaulychnyy, Y.V. Yavorskyi, V.I. Zarko, V.M. Gun'k,I.M. Gasuk, V.V. Ugorchuk, M. M. Vidluyanyy, M. B. Harlan. Jornal of Nanostructured materials, Bude opublikovana v №2, (2015).

- [11] V.O. Kocjubins'kij, V.V. Mokljak, I.F. Mironjuk, V.L. Cheljadin¹, K.B. Ostafijchuk, N.I. Nagirna, I.V. Urubkov., Fizika i himija tverdogo tila, T. 10, № 3, 565 (2009).
- [12] I.M. Gasjuk, V.M. Pilipiv, A.M. Bojchuk, P.O. Sulim, S.V. Vojtkiv, T.Ja. Bojchuk. Fizika i himija tverdogo tila, t. 15, № 3 S. 530-535 (2014).
Ya.V. Zaulychnyy¹, Y. V. Yavorskyi¹, V.Ya. Ikiv¹, O.I. Dudka¹, V.M. Gun'ko²,
V.I. Zarko², I.M. Gasyuk³, A. M. Bojchuk³

The Relationship Between the Distribution of Valence Electrons and Electrochemical Properties of Mixtures α -Fe₂O₃/Al₂O₃, α -Fe₂O₃/SiO₂ and γ -Fe₂O₃/SiO₂ Before and After Mechanical Activation Synthesis

¹Physical Engineering Faculty, National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute", 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, yar-vra@ukr.net

²Chuiiko Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, vzarko@ukr.net

³Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, bojchukam@rambler.ru

Using the method of electrochemical analysis the charge capacity of electrochemical cells with cathode material on the bases of simple and mechanically activated mixtures $0,2\alpha$ -Fe₂O₃+ $0,8$ Al₂O₃, $0,2\alpha$ -Fe₂O₃+ $0,8$ SiO₂ та $0,2\gamma$ -Fe₂O₃+ $0,8$ SiO₂ has been researched. With the help of method of ultra soft X-ray spectroscopy the influence of mechanical activation method on the distribution of valence electrons of these mixtures has been researched. In this research, the relationship between changes in populations of electronic states in the valence band and intercalation properties of studied mixtures has been studied.

Keywords: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, mechanical activation, the energy redistribution, ultra-soft X-ray emission spectroscopy (UMRES), electrochemical analysis, phase composition, coherent scattering region.