

АНОТАЦІЯ НАУКОВОЇ РОБОТИ ПІД ШИФРОМ” 010465”

У роботі проведено експериментальне отримання ультрадисперсних систем $Fe_2O_3@LiMeO_x$ (Me = Co, Ni) при різних умовах синтезу та методами месбауерівської спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено еволюцію їх кристалічної та магнітної мікроструктур після термообробки в температурному діапазоні 200-650°C.

Актуальність теми зумовлена необхідністю створення нових електродних матеріалів для гібридних супер конденсаторів на основі сполук перехідних металів.

Метою дослідження: встановлення впливу умов синтезу на структурні, морфологічні, магнітні властивості $Fe_2O_3@LiMeO_x$ (Me = Co, Ni)

У роботі використано такі методи дослідження як: X-променевий структурний та фазовий аналіз; месбауерівська спектроскопія

Наукова робота складеться з вступу, двох розділів та списку використаної літератури.

Ключові слова: Фазовий та структурний склад, гідротермальний метод синтезу, суперконденсатор.

ЗМІСТ

1 МОТИВАЦІЯ.....	5
2 ВСТУП	6
3 МАТЕРІАЛИ.....	8
3.1 Вимоги, що ставляться до катодного матеріалу ЛДС	8
3.2 Шаруваті сполуки LiMeO_2	9
4 МЕССБАУРСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ	14
4.1 Управляюча програма мессбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2).....	18
4.2 Калібрування спектрів (порядок).	19
4.3 Синтез матеріалів	21
4.4 Кристалічна та магнітна структури отриманих матеріалів	23
ВИСНОВКИ.....	27

1 МОТИВАЦІЯ

В університеті в якому я навчаюся працює лабораторія яка діє при кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій, на якій я проходжу спеціалізацію. Основним напрямком наукової діяльності кафедри можна вважати розробку нових функціональних наноматеріалів для пристроїв генерації та накопичення енергії – в першу чергу електродні матеріали для літійових джерел струму та гібридних суперконденсаторів. Глибоке враження на мене справив досвід експериментальної діяльності в науковій лабораторії, отриманий при виконанні бакалаврської роботи, де я брав участь у всіх експериментальних етапах – від синтезу матеріалів і до вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Тому, починаючи працювати над своєю магістерською роботою, складовою частиною якої є пропонована Вашій увазі студентська наукова робота, я перш за все хотів освоїти метод месбауерівської спектроскопії та експериментально отримати матеріали, які б володіли реальною перспективою практичного застосування в якості електродів псевдоємнісних конденсаторів.

Тема моєї магістерської роботи «Синтез, структура та електрохімічні властивості гібридних матеріалів на основі $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{LiCoO}_2$ (або LiNiO_2) та відновленого оксиду графену». Експериментальна частина роботи передбачає отримання гідротермальним методом матеріалів $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{LiCoO}_2$ та $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{LiNiO}_2$ та вивчення їх кристалічної та магнітної мікроструктури методами месбауерівської спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії, отримання оксиду графену, формування композитів на основі отриманих оксидних систем та відновленого оксиду графену, дослідження електрохімічних властивостей цих композитів. Презентована наукова робота включає в себе результати виконання першої частини магістерської роботи.

2 ВСТУП

Необхідність підвищення ефективності використання технічних засобів у різних галузях промисловості вимагає розширення функціональних можливостей електрохімічних джерел живлення для носимої електроніки, накопичувальних пристроїв, пристроїв демпфування пікових навантажень і т. д. В ряді випадків параметри літєвих джерел струму не задовольняють сучасні вимоги, зокрема при наявності потреби у високій споживаній потужності. Значною перспективою при забезпеченні функціонування таких технічних засобів володіють конденсатори (іоністори та гібридні системи), використання яких дає можливість підвищити ефективність та безпечність експлуатації пристроїв засобів та створювати нові з поліпшеними характеристиками. Можна виділити два типи електрохімічних систем конденсаторного типу - іоністри, які працюють на принципах перезарядки подвійного електричного шару на границі вуглецевий електрод/ електроліт та гібридні асиметричні пристрої в яких поряд з поляризованими вуглецевими електродами застосовуються сполуки перехідних металів, що дозволяє використати для накопичення енергії швидкі окисно-відновні реакції на границі розділу електрод/ електроліт [1,2]. Перспективність використання суперконденсаторів зумовлена рядом чинників, а саме: велика густина ємності (5 Вт год/кг); екологічна безпека; широкий діапазон робочих температур; висока швидкість заряду і розряду (>100000); великий термін служби; велика (>10000 циклів) кількість циклів "заряд / розряд" практично з незмінними параметрами; висока питома енергія і питома потужність (до 10000 Вт/кг). Для розробки високопродуктивних електродів гібридних суперконденсаторів перспективним є методика отримання композитних систем на основі декількох оксидів перехідних металів [3], а також композитні системи на основі вуглецевих наноматеріалів, зокрема графену та відновленого оксиду графену. Використанням нових матеріалів та композитів відкривають широкі перспективи не тільки для поліпшення їхніх експлуатаційних характеристик,

але й для глибокого розуміння перебігу фізико-хімічних процесів, які протікають при його роботі, що в свою чергу дасть можливість науково-обґрунтовано вести пошук нових високоефективних електродних матеріалів.

При цьому актуальним стає фундаментальне вивчення впливу умов синтезу та постобробкитаких матеріалів на їх структурні, електрофізичні, морфологічні, магнітні властивості як мезопористих вуглецевих матеріалів так і сполук, зокрема оксидів перехідних металів. В обох випадках важливими є морфологія, розмір частинок і пор, хімічний і фазовий склад та стан поверхні. Такі характеристики можна контролювати при синтезі та отримати матеріал з наперед заданими властивостями. Одним з перспективних матеріалів є $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), який володіє шаруватою структурою, демонструє велику питому ємність, збільшення площі активної поверхні для редокс-реакцій.

3 МАТЕРІАЛИ.

3.1 Вимоги, що ставляться до катодного матеріалу ЛДС

Для використання матеріалу в якості елемента катодної композиції при конструюванні ЛДС він повинен задовольняти ряду вимог:

- високі значення вільної енергії Гібса реакції матеріал / літій, що дозволяє досягнути значень ступеня впровадження x і більше 1;
- високий (> 3 В) позитивний електродний потенціал відносно електроду порівняння;
- мінімальні молярні маса та об'єм;
- нерозчинність АБО низька швидкість корозії в електроліті,;
- висока швидкість інтеркаляції / (деінтеркаляції), що визначатиме величину струмів розряду / заряду і збільшення питомої енергії матеріалу;
- величина електронної та іонної провідності Н-матеріалу, при якій можливим є залучення до участі в струмотворчому процесі максимального об'єму матеріалу, зменшити густину струмів на границях розділу електрод / струмовідвід та зменшити вміст в катодній композиції неактивних струмопровідних добавок;
- монотонність розрядної характеристики в широкому діапазоні ступеня впровадження, що визначатиметься стабільністю фазового стану матеріалу;
- відсутність шкідливої дії на середовище при виготовленні ЛДС;
- прийнятна вартість застосованих технологій та матеріалів

Для катодного матеріалу вторинного елемента на перший план виходить здатність до циклювання без суттєвих структурних трансформацій, тобто збереження умови топотактичності процесу інтеркаляції. Для реалізації умови протікання швидких і оборотних електродних процесів в вторинних ЛДС в якості катодів оптимальним є застосування інтеркаляційних сполук впровадження, які формували б неперервний ряд твердих розчинів. Оборотна робота таких електродів залежить від ступеня деформації кристалічної решітки

матеріалу господаря при впровадженні катіонів Li і його електронної провідності. Необхідно, щоб зміни об'єму електроду не перевищували 20 %.

Катодні матеріали також можна класифікувати за типом можливого впорядкування літію в процесі його впровадження в H- структуру. Виділяють матеріали одно (1D), дво (2D) та тримірними (3D) каналними структурами (рис.1).

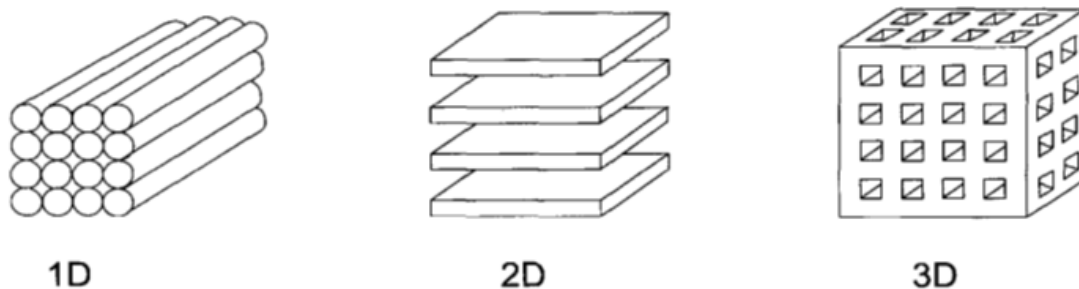


Рис.1 Диференціація катодних матеріалів за просторовою організацією позицій для іммобілізації іонів інтеркаланта

Особливу увагу щодо можливості застосування в якості катодного матеріалу викликають оксиди перехідних металів, що характеризуються відкритими двомірними каналами структури та незайнятими d -орбітальними електронів, які можуть прийняти додаткову електронну густину, привнесена інтеркальованими іонами; як результат формуються конфігурації з високою вільною енергією та високим потенціалом іонів літію

3.2 Шаруваті сполуки LiMeO_2

На сьогодні в комерційних ЛДС в якості катодного матеріалу в більшості випадків застосовуються сполуки типу LiMeO_2 ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}$) з 2D типом можливої локалізації інтеркаланта. Для випадку $\text{Me} = \text{Co}$ [4], Ni [5], V [6], Al [7] характерним є структурне впорядкування типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (просторова група симетрії $R\bar{3}m$), де катіони Me та Li^+ розміщуються у вигляді почергових шарів між гексагонально впорядкованими шарами, сформованими кисневими аніонами (рис. 2).

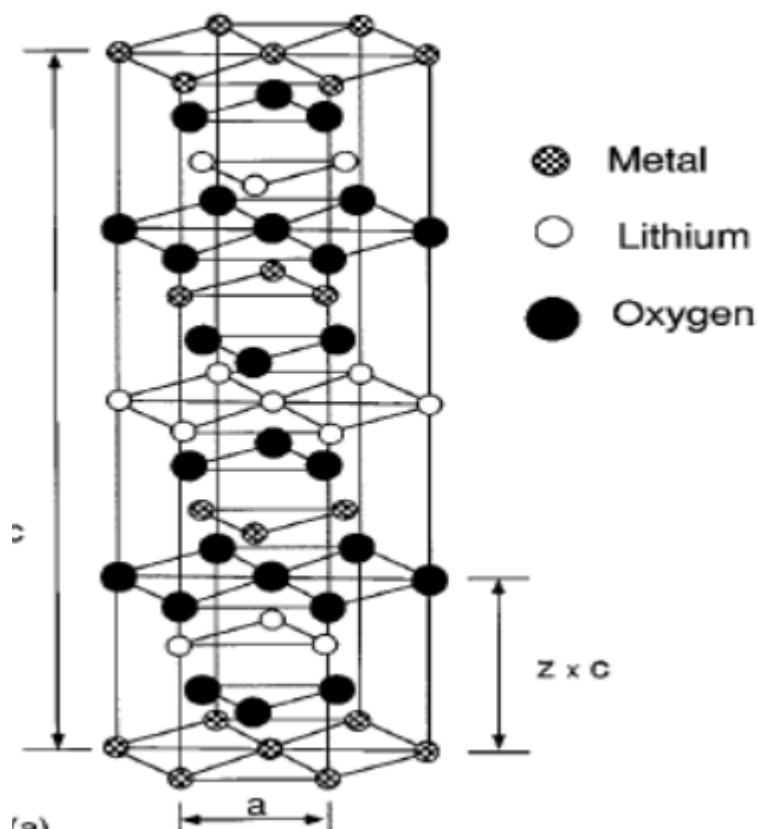


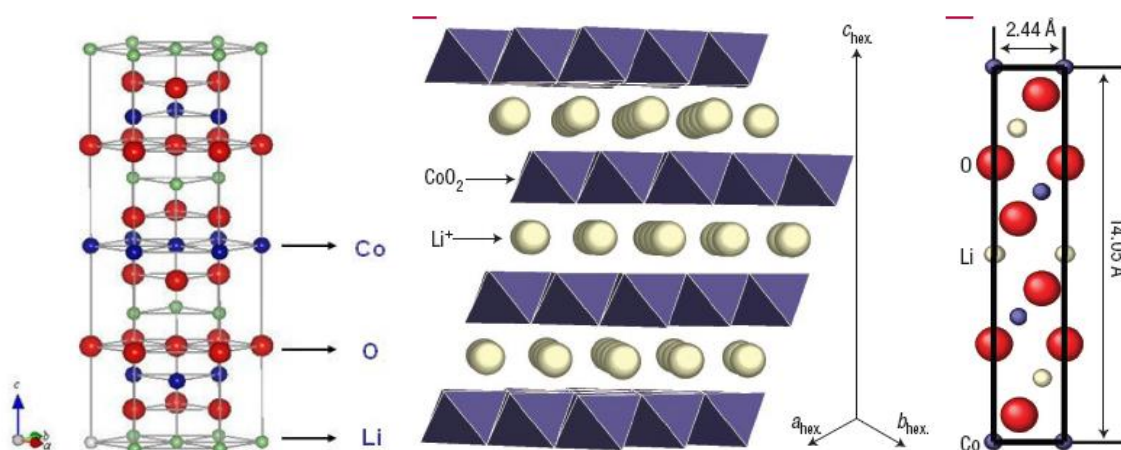
Рис.2 Кристалічна структура сполук типу LiMeO_2 (Me = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al)



Перший матеріал, застосований в комерційних вторинних ЛДС [7]. Переваги : високі значення робочої напруги (3,9-4,7 В для діапазону ступеней впровадження $0,07 < x < 1$); теоретична питома енергія при застосуванні в якості катодного матеріалу первинних ЛДС становить $1070 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}$ (для напруги 3,9 В); стабільна розрядна характеристика, яка свідчить про малу роль фазових трансформацій матеріалу в процесі інтеркаляції.

Типова струмотворча реакція $\text{LiCoO}_2 + \text{Li}^+ + e \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CoO}_2$. При зменшенні напруги нижче 3 В відбувається необоротна перебудова структури $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \beta\text{-MnO}_2$ з наведенням механічних напруг та ймовірним руйнуванням катода. Відповідно до даних [8] при впровадженні іонів літію відбуваються фазові трансформації в концентраційних областях $x < 0,50$; $0,50 < x < 0,75$, та $0,75 < x < 0,93$, пов'язані з формуванням різних типів структурного впорядкування іонів літію в ґратці Н-матеріалу. Перехід до літій-впорядкованої

фази супроводжується спотворенням гексагональної структури до моноклінної [9]. Структурне впорядкування літію (рис.3) безпосередньо спостерігалось авторами [10] методом високороздільної ТЕМ. Згідно з [11], коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі Li_xCoO_2 лежить в межах 10^{-8} - 10^{-7} cm^2/s , причому для випадку системи $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2/\text{LiBF}_4$ в пропіленкарбонаті, на поверхні катодного матеріалу методом імпедансної спектроскопії зафіксовано формування твердотільного шару з іонним типом провідності. Близькі значення D_{Li} (10^{-8} - 10^{-7} m^2/s) були отримані і авторами [12] методом електрохімічного титрування та в роботі [13], де, крім того, показано, що хімічний коефіцієнт дифузії Li^+ в $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ зменшується з ростом x . Водночас авторами [14.] стверджується, що D_{Li} нелінійно залежить від ступеня впровадження, проходячи через мінімум $D_{\text{Li}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s при $x=0,5$.



. Рис.3 Кристалічна структура LiCoO_2 (а) , схема інтеркаляції іонів Li^+ в структуру (б), просторова локалізація іонів інтеркаланта в матриці LiCoO_2 (в)

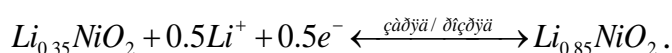
Ведуться роботи в напрямку здешевлення матеріалу з одночасним збереженням та підвищенням його ПЕХ, зокрема в [15] пропонується теоретично передбачається та апробується експериментально можливість застосування ізоструктурної сполуки $\text{Li}(\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$. Подібний підхід зроблено й авторами [16], якими застосування в якості компоненту катодної композиції матеріалу $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, отриманого методом копреципітації (розмір частинок

200 нм), дозволило досягнути значень питомої ємності ЛДС на рівні 150-200 А год/г при робочій напрузі 3,5-4 В.

Застосування нанорозмірних частинок LiCoO_2 дозволяє розширити діапазон робочих напруг та збільшити ПЕХ матеріалу. Застосовуються як високотемпературні (керамічний) так і низькотемпературні (золь-гель, механічний [17] способи отримання LiCoO_2 .

Li_xNiO_2

Ізоструктурний до Li_xCoO_2 Переваги – менша технологічна вартість та менша токсичність порівняно з Li_xCoO_2 ; питомий заряд – 192 А год/кг, стійкість в типових електролітах, величина ступеня впровадження $x < 1,8$. Робочий діапазон напруг 2,5-4,1 В. Типова струмотворча реакція:



В структурі Li_xNiO_2 літій може дифузійно переміщуватися між шарами, коефіцієнт дифузії становить $2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ для $\text{Li}_{0.95}\text{NiO}_2$ [18]. Відповідно до даних [19] енергія активації дифузії іонів літію в структурі Li_xNiO_2 становить 0,6 еВ, що вдічі більше за аналогічний параметр для Li_xCoO_2 .

Серед недоліків можна відмітити необхідність застосування при синтезі сполук LiNiO_2 температур вищих 600°C , які необхідні для окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} , при таких температурах контроль вмісту літію в сполуці утруднений, тому реально отримуються нестехіометричні сполуки типу $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$, які характеризуються частковим роз впорядкуванням катіонного розподілу – іони нікелю та літію присутні в одному шарі, що веде до зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію та зменшення ПЕХ матеріалу; матеріал з малим вмістом літію (після процесу заряду) стає структурно нестабільним і починає легко реагує з киснем атмосфери та компонентами електроліту, що веде до втрат питомого заряду з ростом числа циклів заряду/ розряду. При збільшенні температури до 850°C і вище відбувається фазовий перехід матеріалу з формуванням електрохімічно неактивної фази $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ ($0 < z < 0.3$) з структурою типу NaCl . Пропонується структурна оптимізація матеріалу шляхом

формування твердих розчинів $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{y-1}\text{O}_2$ які володіють досконалою шаруватою будовою. Перспективним в плані попередження фазових трансформацій та, частково, здешевлення матеріалу є заміна Co на Mn, Al, В. Зокрема, особливості кристалічної структури $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ та можливості її модифікації для оптимізації роботи матеріалу в якості компонента катодної композиції вивчалися авторами робіт [20] та [21]

4 МЕССБАУРСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ

Основи месбауерівської спектроскопії. Спектроскопія ядерного γ -резонансу (месбауерівська спектроскопія, МС) базується на ефекті Месбауера, який полягає у резонансному поглинанні γ -квантів ядрами заліза в структурі матеріалу. Необхідною умовою резонансу є випускання і поглинання γ -квантів без віддачі.

Месбауерівська спектроскопія дозволяє проводити діагностику кристалічної та магнітної структури матеріалів та визначати їх фазовий склад.

До основних параметрів месбауерівського спектру відносяться перш за все: площа спектру S (і фактор f), зсув месбауерівської лінії δ , ефективне магнітне поле в області розміщення ядра $H_{\text{еф}}$, квадрупольне зміщення компонент надтонкої структури Δ , ширина компонент спектру Γ . Всі вони можуть бути використані для одержання інформації про особливості кристалічної і магнітної структури речовини.

Спостережувана картина буде залежати від взаємодії ядер, які знаходяться в основному та збудженому станах, з електричними та магнітними полями у речовині, що приводить до зміщення енергетичних рівнів цих станів. Розглянемо основні параметри месбауерівського спектру. Такими параметрами є: ширина експериментальної смуги поглинання, ізомерний хімічний зсув, квадрупольне розщеплення, магнітне (зеєманівське) надтонке розщеплення та ймовірність ефекту.

Ширина лінії месбауерівського спектру. Кінцева ширина лінії Γ виникає внаслідок скінченного часу переходу ядра із збудженого стану в основний в результаті співвідношення невизначеності для енергії та часу:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (1)$$

τ – середній час життя збудженого стану ядра, що відповідає невизначеності по часу. Як правило, час життя збудженого стану ядра характеризується періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$, а сам процес переходу ядра із збудженого стану в основний описується рівнянням:

$$N_t = N_0 e^{-\tau} \quad (2)$$

де N_t , – кількість активних ядер в момент часу t ,. Тоді $\tau_{1/2} = 0.693\pi$, і, отже, ширина лінії випромінювання буде рівна:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693\pi}{\tau_{1/2}} \quad (3)$$

Так як для $\text{Fe}^{57} \tau_{1/2} = 1.4 * 10^{-9} \text{с}$, то ширина лінії в цьому випадку $\approx 10^{-7} \text{eV}$.

Експериментальне вимірювання ширини $\Gamma_{\text{експ}}$ для лінії лоренцівської форми проводять на половині глибини максимуму поглинання.

Ізомерний зсув. Якщо джерело і поглинач знаходяться в однакових фізичних умовах і хімічно тотожні, то максимум лінії поглинання знаходиться на шкалі швидкостей в положенні $V=0$, якщо ж хоча б одна з умов порушується, то максимальне перекриття ліній випромінювання і поглинання відбуваються вже при деякому значенні відносної швидкості $V=V_0$. Значення V_1-V_0 називається ізомірним (хімічним) зсувом лінії поглинання відносно лінії випромінювання. Експериментальне значення δ визначається як різниця між положенням центра ваги лінії поглинання і нульовим значенням швидкості V_0 на шкалі швидкостей. Теоретично δ визначається формулою:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[|\psi_{\text{ногл}}(0)|^2 - |\psi_{\text{випр}}|^2 \right] \quad (4)$$

де $\Delta R/R$ – зміна зарядового радіуса ядра при переході його із збудженого стану в основний, величина постійна для даного ізотопу.

Таким чином ізомерний зсув лінії спектра визначається різницею електронної густини на ядрах джерела і поглинача.

Квадрупольне розщеплення. Квадрупольне розщеплення ΔE є наступним важливим параметром месбауерівського спектру. Воно визначається як різниця між координатами центрів ваги ліній дублета і характеризує

взаємодію електричних квадрупольних моментів ядер з електричними полями всередині кристалу, що видно із формули:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} [3m_j^2 - J(J+1)] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (5)$$

де $m_j = J, J-1, \dots, -J$ – магнітне квантове число, q – градієнт електричного поля, η – параметр асиметрії.

Магнітне зееманівське надтонке розщеплення месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного магнітного поля H_{ef} на резонансних ядрах.

результаті магнітних взаємодій виникає надтонка магнітна структура месбауерівського спектра, що складається із декількох спектральних ліній поглинання.

Величина внутрішнього ефективного поля визначається із різниці в положенні центрів ваги крайніх піків розщеплення.

$$\Delta E_{6,1} = 2H_{ef} (\mu^* + \mu_0) \quad (6)$$

де $\Delta E_{6,1} = E_6 - E_1$, для Fe^{57} $\mu^* = 0.153 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в збудженому стані; $\mu_0 = 0.09 \cdot \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в основному; $\mu_B = e\hbar/2m$ – ядерний магнетон Бора, H_{ef} – величина внутрішнього магнітного поля на ядрах.

Ймовірність ефекту f експериментально визначається як площа спектру поглинання, тобто як інтегральна інтенсивність спектральних ліній. Величина залежить від динаміки руху випромінюючих і поглинаючих резонансних ядер у кристалі, тобто залежить від температури джерела і поглинача. По характеру температурної залежності величини f можна дослідити динамічні властивості речовини, одержувати інформацію про силові константи міжатомних взаємодій в кристалах.

Функціональна схема мессбауерівського спектрометра MS-1104Em (рис.4)

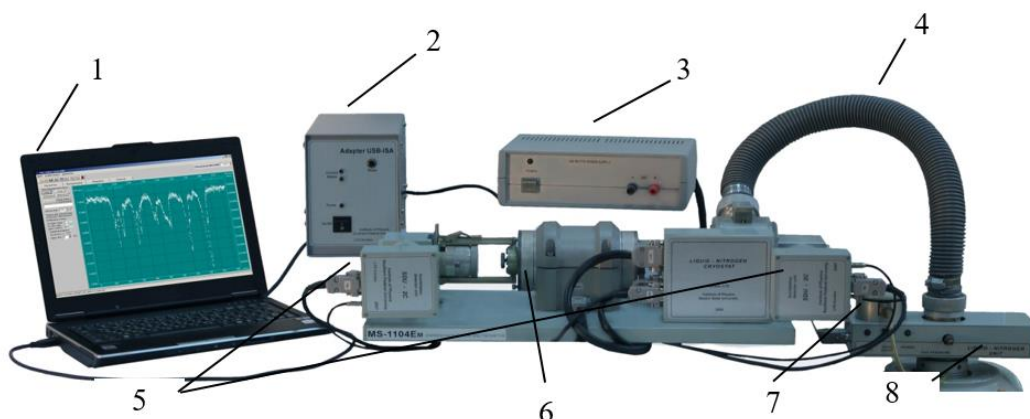


Рис.4 Функціональна схема мессбауерівського спектрометра

1. Управляючий персональний комп'ютер (USB 1.1 або 2.0)
2. Електронний блок (адаптер USB-ISA) з платами драйвера модулятора DM2000, накопичувача MCE2000 і джерела живлення спектрометра (40 Вт)
3. Блок живлення криостата 24В 10А
4. Азотопровід
5. Сцинтиляційні детектори SDU-2c (RSDU-2c) з влаштованим спектрометричним іспектрометрическими трактами і високовольтним джерелом живлення.
6. Аналітичний юлок з доплерівським модулятором криостатом, тимачами детектора, зразків і радіонуклідних джерел.
7. Азотозбірник
8. Посудина Дьюара замовника, (рекомендується тип СК-25)

Будова аналітичного блоку мессбауерівського спектрометра MS-1104Em зображена на (рис.5)

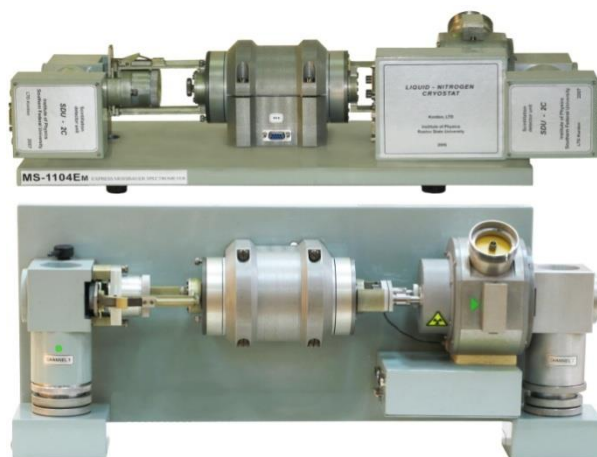
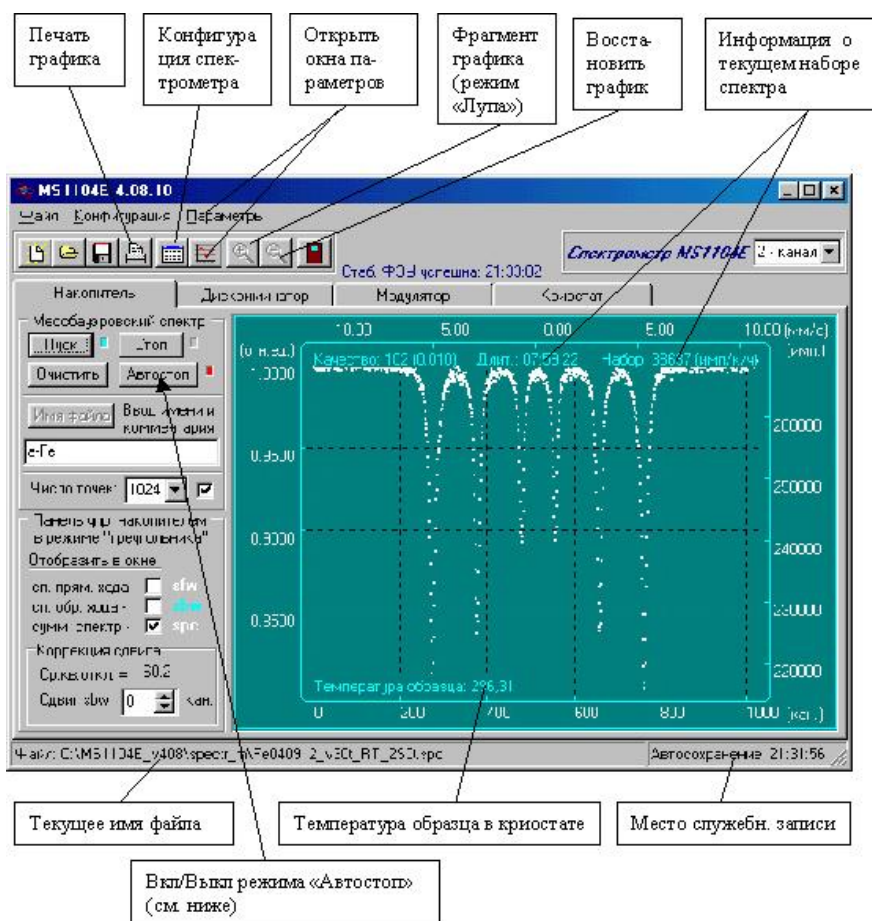


Рис. 5 Будова аналітичного блоку мессбауерівського спектрометра MS-1104Em

4.1 Управляюча програма мессбауерівського спектрометра MS1104_Em – MS1104_Em_721U(z3-2)



Вікно накопичувача зображено на рис.6.

Рис.6 Вікно накопичувача

Визначення основних параметрів мессбауерівських спектрів.

Обробка експериментальних даних ядерного гамма-резонансу можлива лише в тому випадку, якщо проведена калібровка мессбауерівського спектрометра за швидкостями, здійснена за лініями резонансного поглинання речовин, вибраних як еталони. Зразок калібровки представлено в табл.1. Калібровка передбачає знаходження «ціни поділки» каналу швидкості, значення «нуля» швидкості і перерахунок спектру з залежності (канал; інтенсивність) в залежність (відносна швидкість; інтенсивність). Для цього отримують мессбауерівський спектр від еталонного зразка (в нашому випадку металічне α -Fe або нітропруссид натрію).

4.2 Калібрування спектрів (порядок).

1. Отримати спектр калібровочної сполуки (α -Fe) для різних еталонів та кодів швидкостей.

З експериментального спектру отримують пари значень (канал швидкості, що відповідає максимуму поглинання; номер максимуму поглинання) Використовуючи відомі значення параметрів мессбауерівського спектру (значення швидкостей, що відповідають усім максимумам поглинання) заповнюють таблицю 1 (стовпчик К). Необхідно поставити у відповідність відомим значенням швидкості для конкретного еталона розраховані номери каналів, в яких знаходились вершини піків спектру еталону.

Табл.1 . Калібровка месбауерівського спектру за спектром металічного заліза α -Fe, оксиду заліза.

Fe^{57} , V, мм/с	К
-5.051	72
-2.816	93
-0.582	113
1.100	132
3.336	154
5.572	176

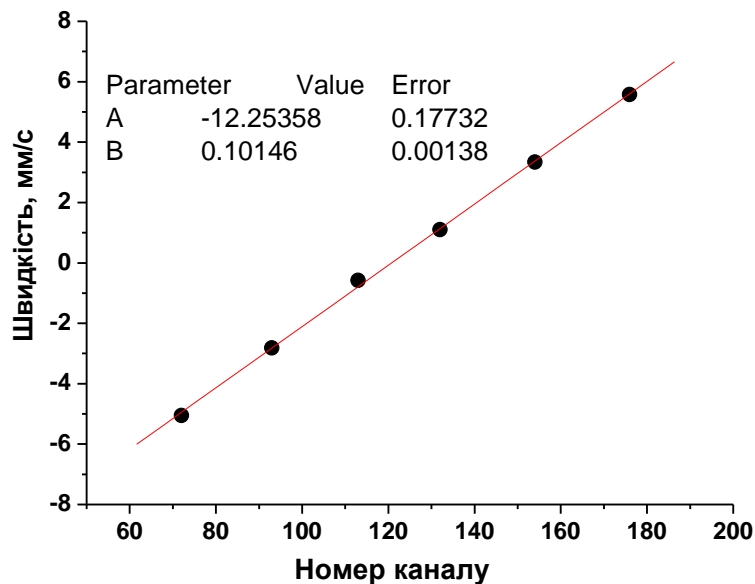


Рис.7 Калібровка месбауерівського спектру використовуючи як еталон металічне залізо (α -Fe).

Будуємо графік залежності величини швидкості від номера каналу (рис.7), всі точки якого при незмінності прискорення руху вібратора на всій ділянці, повинні лежати на прямій. Використовуючи пакет аналізу Origin 6.1 апроксимуємо отриману залежність лінійною функцією типу $y=A+B*x$. Нуль швидкості (нульовий канал) знаходимо як відношення $-A$ до B , ціна каналу дорівнює B .

4.3 Синтез матеріалів

Гідротермальний метод – метод отримання різних хімічних сполук в закритій системі при температурі вище 100С.

Гідротермальний метод є безпечним та має мінімальну кількість етапів підготовки прекурсорів. За допомогою цього метода можна контролювати температуру, тиск, рН середовища, час синтезу.[22]

Експериментальна установка зображена на рис.8.

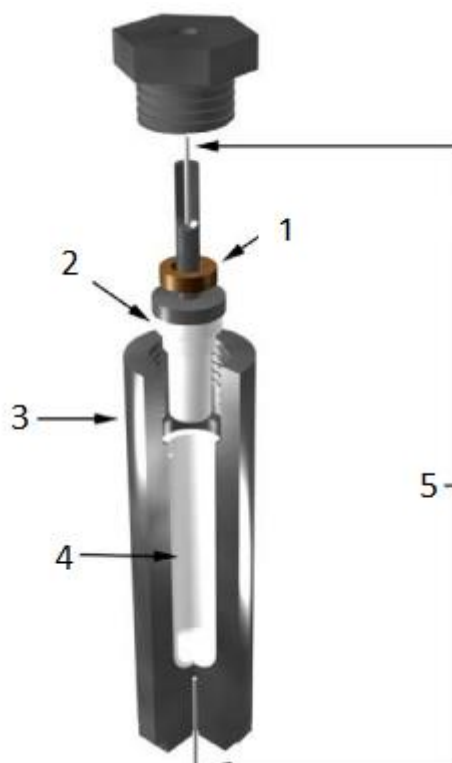


Рис.8 Експериментальна установка: 1.уцілююче кільце; 2.кришка; 3.автоклав; 4.тефлонова посудина

Для синтезу $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiNiO}_2$ застосовано гідротермальний, що сприяє термостабільності нанорозмірних матеріалів. Всі хімікати були аналітичного сорту і використовувалися без додаткової обробки. Змішували $m(\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1.37$ г, $m(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1.18$ г, $m(\text{NH}_4\text{F})=0.19$ г, $m(\text{LiOH})=0.1$ г і 0,6 г сечовини у воді 100мл протягом 30 хв. Потім розчин поміщали в тефлонову посудину автоклава і нагрівали при 150 °С протягом 12 год. Після охолодження до кімнатної температури активний матеріал промивали дистильованою водою та осаджували 16 год. Сушили в печі при 80 о С

протягом ночі. Матеріал $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiNiO}_2$ готувався аналогічно $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ був замінений на $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ і $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiNiO}_2$ відпалювались в діапазонах температур 200-700 °C протягом 1 год.

4.4 Кристалічна та магнітна структури отриманих матеріалів

Для ідентифікації фазового складу отриманих матеріалів було застосовано метод рентгеноструктурного аналізу (рис.9) . Встановлено, що вихідні матеріали систем $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ (преципітати отримані при гідротермальному синтезі) представляють собою суміш ультра дисперсних гідроксидів літію, нікелю, кобальту та оксиду заліза.

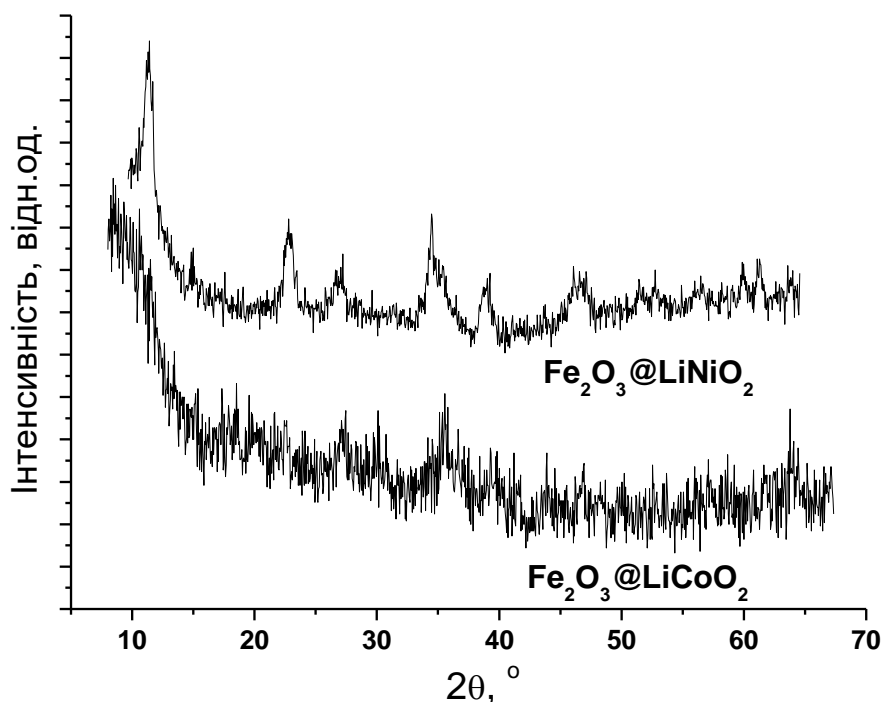


Рис. 9 Рентгенівські дифрактограми вихідних матеріалів систем $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$, отриманих гідротермальним методом

Таким чином, завершення синтезу передбачало додаткову термообробку отриманих матеріалів з послідовним дослідженням їх магнітної мікроструктури методом месбауерівської спектроскопії. Відпал проводився на повітрі в температурному інтервалі 200-650°C з кроком 50°C. Месбауерівські спектри отримувалися при кімнатній температурі. Такий підхід дозволив прослідкувати фазові трансформації у слабкокристалічних матеріалах, якими виявилися отримані нами системи $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ (рис.10).

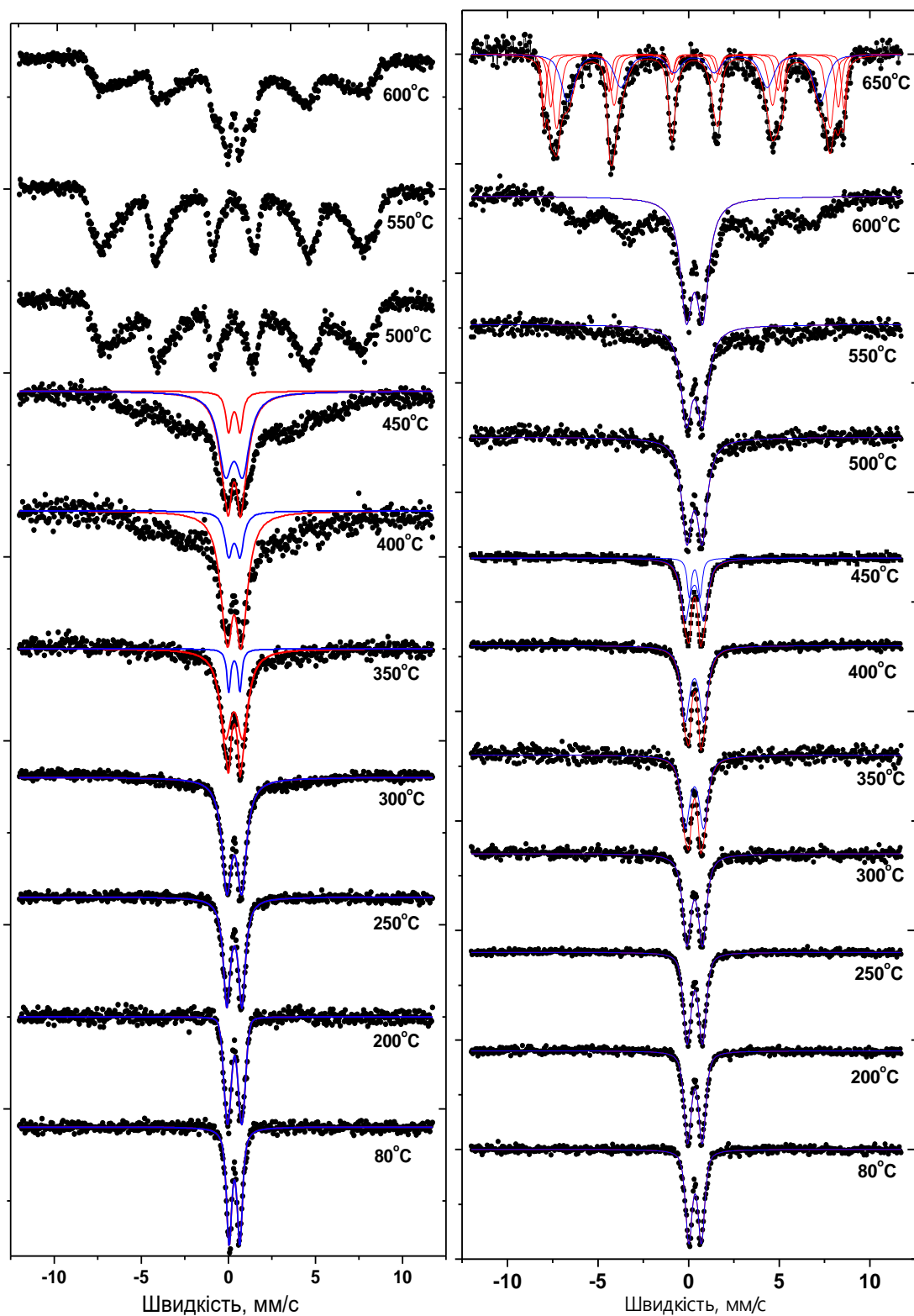


Рис. 10 Месбауерівські спектри зрізків систем $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ (а) та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ (б), отриманих після термообробки отриманого гідротермальним методом преципітату при температурах 200-650°C

Месбауерівські спектри матеріалів системи $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ починаючи з вихідного (преципітат висушений при температурі 80°C) і до зразка, отриманого відпалом при 350°C свідчать про парамагнітний стан матеріалу, в якому залізо входить до складу оксигідроксиду заліза лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$, про що свідчать параметри месбауерівського спектру ізомерний зсув та квадрупольне розщеплення. [23]

Варто зауважити, що ріст температури термообробки викликає систематичне зростання ширини резонансної лінії. Зразок, отриманий при 350°C однозначно містить дві фази в яких йони заліза Fe^{3+} перебувають в різних кристалічно-нееквівалентних (або значить і магнітно-нееквівалентних) положеннях. Можна стверджувати, що спостерігається формування ультра дисперсної фази магнетиту Fe_3O_4 або літій-кобальт-залізної шпінелі, частинки якої перебувають в парамагнітному стані за рахунок проявів ефектів суперпарамагнетизму. При зменшенні розміру феромагнітної частинки V нижче критичного $V_{кр}$ розбиття на домени стає енергетично не вигідним і вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Як результат, формується система з монодоменими кластерами з однофазною намагніченістю, розподіл спінів в якій відповідає мінімуму сумарної магнітної енергії. Магнітні моменти окремих іонів в межах частинки обертаються під дією теплових збурень когерентно, тобто магнітний момент частинки розраховується як сума магнітних моментів окремих атомів $\mu = \mu_a N_a$ – явище суперпарамагнетизму. Характеристичний час релаксації магнітного моменту розраховується як $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де τ_0 – параметр, мало залежний від температури, і в першому наближенні обернений до частоти прецесії магнітного моменту частинки в зовнішньому магнітному полі H . Флуктуації магнітного моменту частинки викликають уширення ліній М-спектру і зникнення магнітної надтонкої структури при певному значенні енергії магнітної анізотропії $E_{ан}$, якому відповідає час релаксації магнітного моменту τ_r , рівний часу реєстрації (час життя збудженого стану месбауерівського ядра $\text{Fe}^{57} \tau_0 = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{с}$).

Температура, при якій для частинки з певними усередненими значеннями K та V при даному методі реєстрації (МС) відбувається перехід суперпарамагнітний стан / магнітновпорядкований стан – температура блокування T_B . Для конденсованих нанокластерних систем взаємодіючих частинок можлива ситуація переважання енергії магнітної взаємодії між двома сусідніми кристалітами, основний вклад в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м.д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Цей особливий випадок викликає значний теоретичний та практичний інтерес, що відображається в зростанні числа експериментальних результатів, присвячених даній проблематиці та спробах розробки послідовної моделі магнітних властивостей таких систем.

Подальший ріст температури відпалу призводить до коалесценції частинок і як результат на месбауерівському спектрі з'являється релаксаційна складова, яка являє собою суперпозицію непевного ряду підспектрів які відповідають ядрам заліза з різними варіантами ближнього оточення з різними за інтенсивністю проявами феримагнітного впорядкування. Еволюція системи в якій співіснує суперпарамагнітна та магнітновпорядкована феримагнітна складові прдовжується до температури відпалу 550°C , коли для всієї системи стає характерним феромагнітне впорядкування. При температурі відпалу 600°C цей процес завершується.

Аналіз месбауерівських спектрів матеріалів системи $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ мають схоже компонування, причому поява другої залізовмісної фази також фіксується для зразка, отриманого відпалом при 350°C . Можна стверджувати, що і в цьому випадку ми спостерігаємо утворення ультра дисперсних оксидних залізовмісних частинок. Які перебувають в стані суперпарамагнітизму. Водночас, ця система характеризується значно вищою температурною стабільністю – релаксаційна складова спектру проявляється тільки після відпалу при температурі 550°C . При цьому тривалість еволюції системи суперпарамагнітні- феромагнітний стан значно скорочується. Після відпалу при температурі 650°C матеріал переходить в магнітновпорядкований стан.

ВИСНОВКИ

1. Гідротермальним золь-гель методом здійснено синтез ультра дисперсних оксидних систем $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ (а) та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$.
2. Кристалічна та магнітна мікроструктура отриманих матеріалів та її еволюція в процесі ізотермічного відпалу досліджувалися методами рентгеноструктурного аналізу та месбауерівської спектроскопії.
3. Встановлено, що вихідні матеріали систем $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ та $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ (преципітати отримані при гідротермальному синтезі) представляють собою суміш ультрадисперсних оксигідроксидів заліза, а також гідроксидів літію, нікелю, кобальту.
4. Для обох систем відпал при температурі 350°C призводить до формування залізовмісної фази з кубічною структурою, частинки якої перебувають в стані суперпарамагнітизму. Подальше збільшення температури відпалу веде до появи в матеріалі йонів заліза з неперервним рядом варіантів ближнього оточення з поступовим наростанням відносного вмісту фази з феромагнітним типом впорядкування.
5. Для системи $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiCoO}_2$ співіснування суперпарамагнітої та магнітовпорядкованої кубічних залізовмісних фаз спостерігається в температурному діапазоні $350\text{-}550^\circ\text{C}$, тоді як для системи $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ релаксаційна складова спектру проявляється тільки після відпалу при температурі 550°C . При цьому тривалість еволюції системи суперпарамагнітні- феромагнітний стан значно для $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{LiNiO}_2$ скорочується і система переходить в магнітовпорядкований стан після відпалу при температурі 650°C .

Список використаних джерел

1. A comprehensive review on synthesis methods for transition-metal oxide nanostructures / T.Guo, M. Yao, Y. Lin, et all. // CrystEngComm. – 2015. – №17. – P. 1–12. – 3551–3585.
2. Carbon nanotube/metal-sulfide composite flexible electrodes for high-performance quantum dot-sensitized solar cells and supercapacitors / [C. Gopi, S. Ravi, S. Rao at al.]. // Scientific Reports, 7(1). doi:. – 2017. – №7. – P. 1–12.
3. Flower-like ZnO@MnCo₂O₄ nanosheet structures on nickel foam as novel electrode material for high performance supercapacitors / [C. Gopi, M. Haritha, S. Kim at al.]. // RSC Advances. – 2016. – №105. – P. 102961–102967.
4. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at 400 C / R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M Thackeray // Materials Research Bulletin. – 1993. – V.28. – P. 235-246.
5. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in Li / [A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto та ін.]. // Solid State Ionics. – 1995. – №78. – P. 123–131.
6. Structural studies of Li_{0.7}VO₂ in the temperature range 20-300oC / L.Cardoso, D. Cox, T. Hewston, B. Chamberland. // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – №72. – P. 234–24.
7. Marezio M. HighPressure Synthesis and Crystal Structure of α LiAlO₂ / M. Marezio, J. Remeika. // Marezio, M., & Remeika, J. P. (1966). High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of α -LiAlO₂. The Journal of Chemical Physics. – 1966. – P. 3143–3144.
8. Reimers J. N., Dahn J. R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_x CoO₂ //Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – T. 139. – №. 8. – P. 2091-2097.

9. Xia H., Lu L., Ceder G. Li diffusion in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 159. – №. 2. – P. 1422-1427.
10. Atomic resolution of lithium ions in LiCoO₂ / [Y. Shao-Horn, L. Croguenne, C. Delmas, et al.]. // *Nature materials*. – 2003. – V.2. – P. 464–467
11. Thomas M., Bruce P. G., Goodenough J. B. AC impedance of the Li (1– x) CoO₂ electrode // *Solid State Ionics*. – 1986. – T. 18. – C. 794-798.
12. Xia H. Li diffusion in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition / H. Xia, Y.S. Meng, L. Lu, G. Ceder // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V.159, №2. – P. 1422-1427.
13. Shin H.-C. An investigation of the electrochemical intercalation of lithium into a LiCoO₂ electrode based upon numerical analysis of potentiostatic current transients // H.-C. Shin, S.-I. Pyun // *Electrochimica Acta*. – 1999. – V.44. – P. 2235-2244.
14. Hong J.-S. Determination of Li transport properties / J.-S. Hong, J.R. Selman // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V.147, №9. – P. 3190-3194
15. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations / [G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, et al.] // *Nature*. – 1998. – V.392. – P. 694-696.
16. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations / [Y. Jang, H. Biying, W. Haifeng et al.]. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1998. – №146. – P. 862–868.
17. Косова Н.В. Высокодисперсные материалы для литиевых аккумуляторов: механохимический подход / Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Д.И. Осинцев // *Журнал структурной химии*. – 2004. – Т. 45. – С. 144 – 148.
18. Vacancy Diffusion in the Intercalation Electrode Li_{1-x}NiO₂, Solid / P.G Bruce, O. A. Lisowska, M.Y. Saidi, C.A. Vincent // *State Ionics*. – 1992. – V.57. – P. 353-358.

19. On the diffusion of Li⁺ defects in LiCoO₂ and LiNiO₂ / [K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura et al.]. // *Solid State Ionics*. – 2000. – V.135, №1-4. – P. 143-147.
20. Understanding the Crystal Structure of Layered LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ by Electron Diffraction and Powder Diffraction Simulation / [Y. S. Meng, G. Ceder, C. P. Grey et al.]. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2004. – V.7, №6. – P. 155–158.
21. Van der Ven A. Ordering in Li_x(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O₂ and its relation to charge capacity and electrochemical behavior in rechargeable lithium batteries / A. Van der Ven, G. Ceder // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – V.6 – P. 1045–1050.
22. Song J., Baek S., Lim S. Effect of hydrothermal reaction conditions on the optical properties of ZnO nanorods // *Physica B: Condensed Matter*. – 2008. – T. 403. – №. 10-11. – C. 1960-1963.
23. Ristić, M., Musić, S., & Godec, M. (2006). Properties of γ -FeOOH, α -FeOOH and α -Fe₂O₃ particles precipitated by hydrolysis of Fe³⁺ ions in perchlorate containing aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 417(1-2), 292-299.