

**ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛ ВАЛЕНТНИХ ЕЛЕКТРОНІВ  
СУМІШЕЙ  $Al_2O_3 + TiO_2$  З РІЗНИМ ВМІСТОМ КОМПОНЕНТІВ  
ВНАСЛІДОК МЕХАНОАКТИВАЦІЇ**

**В. Я. Ільків<sup>1</sup>, Я. В. Зауличний<sup>1</sup>, В. М. Гунько<sup>2</sup>, В. І. Зарко<sup>2</sup>,  
Ю. В. Яворський<sup>1</sup>, М. В. Карпець<sup>3</sup>, О. І. Дудка<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,  
Київ, Україна,*

<sup>2</sup>*Національна Академія Наук України.  
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуїка,  
Київ, Україна,*

<sup>3</sup>*Національна Академія Наук України.  
Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича,  
Київ*

Надійшла до редакції 25.09.2015

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено енергетичний розподіл валентних електронів у нанорозмірних сумішах двофазних оксидів титану та алюмінію до і після механоактивації. З допомогою скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію структури та хімічний склад композитів. Виявлено, що після механоактивації в композитів спостерігається утворення агломератів з явно вираженою структурою. Однак аналіз *OKa*- та *AlLa*- смуг емісії показав, що ніяких змін в розподілі валентних електронів не відбувається. Це вказує на те, що хімічні зв'язки між частинками не утворюють, а об'єднання наночастинок в агломерати є результатом механічного зчеплення.

**Ключові слова:**  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ультрам'яка рентгенівська спектроскопія, емісійні *OKa*- і *AlLa*- спектри, механоактивація, рентгеноструктурний аналіз.

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
СМЕСЕЙ  $Al_2O_3 + TiO_2$  С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОМПОНЕНТОВ  
ВСЛЕДСТВИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ**

**В. Я. Илькив, Я. В. Зауличный, В. М. Гунько, В. И. Зарко,  
Ю. В. Яворский, М. В. Карпец, А. И. Дудка**

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии исследованы энергетические распределения валентных электронов в наноразмерных смесях двухфазных оксидов титана и алюминия, до и после механоактивации. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследовано морфологию структуры и химический состав композитов. Обнаружено, что после механоактивации композитов наблюдается образование агломератов с явно выраженной структурой. Однако анализ *OKa*- и *AlLa*-полос эмиссии показал, что никаких изменений в распределении валентных электронов не происходит. Это указывает на то, что химические связи между частицами не образуются, а объединение наночастиц в агломераты является результатом механического сцепления.

**Ключевые слова:**  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , ультрамягкая рентгеновская спектроскопия, эмиссионные *OKa*- и *AlLa*- спектры, механоактивация, рентгеноструктурный анализ.

**EFFECT OF MASS RATIO OF INITIAL PRECURSORS  
AND MECHANICAL ACTIVATION ON DISTRIBUTION  
OF VALENCE ELECTRONS IN  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  MIXTURES**

**V. Ya. Ilkiv, Ya. V. Zaulychnyy, V. M. Gun'ko, V. I. Zarko,  
Y. V. Yavorskyi, M. V. Karpetz, O. I. Dudka**

The energy distribution of the valence electrons in two-phase mixtures of oxides titanium and aluminum before and after mechanical activation was investigated by ultra-soft X-ray spectroscopy

method. The morphology and the chemical composition of composites were studied by scanning electron microscopy. The formation of agglomerates with a strong structure of the oxides mixtures after process of mechanical activation was shown. However, analysis *O*K $\alpha$ - and *Al*L $\alpha$ -emission bands showed that no change in the distribution of valence electrons occurs. This indicates that the chemical bonds between the particles do not form, and agglomerates formation is the result of mechanical grip.

**Keywords:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ultra-soft X-ray spectroscopy, *O*K $\alpha$ - i *Al*L $\alpha$ - emission bands, mechanical activation, X-ray diffraction analyze.

## ВСТУП

Сорбційні, фотокаталітичні, фотоелектричні та фотодеструктивні властивості наноксидів [1] широко використовуються в різних галузях від медицини до сонячної енергетики, в якостях каталізаторів [2], в сенсорах газових датчиків [3], оболонок біоматеріалів [4], катодного матеріалу літій-іонних джерел струму [5]. Великий вклад поверхневих атомів у вільну енергію таких матеріалів, в релаксаційні процеси, тощо істотно впливають на модифікацію притаманних та формування нових властивостей і фазових станів. Основну роль у цих процесах відіграє міжатомна взаємодія, яка забезпечується валентними електронами. Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів у різних кристалічних і аморфних наноматеріалах [6–10] з типами хімічного зв'язку від метало-ковалентного до іонного показало, що енергетичний перерозподіл валентних електронів, внаслідок диспергування матеріалів до нанорозмірів, залежить як від кристалічної структури, так і від зарядового стану іонів.

З огляду на вказані вище результати та той факт, що поєднання властивостей композицій оксидів істотно залежить від методу їх отримання та співвідношення хімічних потенціалів компонент, а отже і від взаємного розміщення їх стель валентних зон та рівнів Фермі. Тому необхідно вивчити енергетичний розподіл валентних *Op*-, *Tisd*- та *Als**d*-електронів звичайних сумішей *x*-TiO<sub>2</sub> + *y*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та після механоактивації.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані зразки, були отримані із сумішей чистого, кристалічного, високодисперсного оксиду алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та чистого, кристалічного оксиду титану (TiO<sub>2</sub>). Виготовлення звичайних сумішей систем *x*-TiO<sub>2</sub> +

*y*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили шляхом звичайного перемішування протягом 5 хвилин в ступці, після чого протягом 3 секунд у механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) з частотою 50 Гц з використанням однієї металевої кулі діаметром 10. Механоактивовані композити отримувалися аналогічним методом, тільки час механоактивації було збільшено до 5 хвилин.

Чисті Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiO<sub>2</sub> було синтезовано на дослідно-експериментальному заводі ІХП НАН України (м. Калуш). Сировиною для їх одержання були AlCl<sub>3</sub> та TiCl<sub>4</sub>, які подавали у O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> полум'я для гідролізу/окислення і утворення наночастинок індивідуальних оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та TiO<sub>2</sub>.

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному Cu K $\alpha$  - випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2 $\theta$  10–90°. Крок сканування становив 0,05°, час експозиції в точці 3–7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових Powder Cell 2.4<sup>1</sup>. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Поділ ефектів розширення дифракційних максимумів пов'язаних з розмірами областей когерентного розсіювання (ОКР) і напругами II роду здійснювали в наближенні Хола-Вільямса (Hall-Williamson). Кристалічність зразків визначали шляхом нормування інтегральної інтенсивності аморфного гало в досліджуваному зразку на інтенсивність відповідного аморфного гало в повністю аморфному зразку.

<sup>1</sup>See [ftp://ftp.bam.de/Powder\\_Cell/pcw23.exe](ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe)

Зафіксовані дифрактограми свідчили про наявність текстури в фазових складових. Це проявляється в невідповідності інтенсивностей піків теоретично розрахованим величинам в припущенні їх нетекстурованості. Тому, при повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [11]. Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму  $hkl$  в цій моделі здійснюється введенням ефективного множника повторюваності  $M_{hkl}$ :

$${}^m M_{hkl} = \sum (\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (1)$$

де  $\tau$  — уточнюваний коефіцієнт текстури,  $m$  — кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин  $\{hkl\}$ ,  $\varphi$  — найменше значення кута між нормаллю до даної площини  $(hkl)_i$  і заданим вектором текстури. Згідно виразу (1) при відсутності текстури  $\tau = 1$ , при  $0 < \tau < 1$  значення  $M_{hkl} > 1$  і інтенсивність максимуму  $hkl$  стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при  $\tau > 1$  — значення  $M_{hkl} < 1$ .

УМРЕС спектри були записані за допомогою рентгенівського спектрометра монохроматора РСМ-500 (SCBXА, Буревісник, Санкт-Петербург, Росія) при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю  $5 \times 10^{17}$  електронів  $\cdot$  см $^{-2}$  (ел  $\cdot$  см $^{-2}$ ) для ОК $\alpha$ -смуги, 4 кеВ та інтенсивністю  $2,0 \times 10^{17}$  електронів  $\cdot$  см $^{-2}$  для АЛ $\alpha$ -смуги. Вибрані режими збудження не приводять до утворення в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів.

Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав  $2,67 \times 10^{-4}$  Н  $\cdot$  м $^{-2}$ . Для запобігання термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок  $Al_2O_3$  та  $TiO_2$  під час проведення вимірювань, дослідні зразки втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на ОК $\alpha$ -смугу зразка ОК $\alpha$ -спектру від  $CuO$ , таким же способом очищали сусідню із зразком грань, на якій вимірювали інтенсивність рентгенівських

квантів в області енергії  $h\nu = 510\text{--}535$  еВ. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. Для покращення достовірності результатів брали ОК $\alpha$  смуги емісії 4–8 записів.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних ґраток з періодом  $600 \text{ м}\text{м}^{-1}$  з радіусом кривизни 6 м для ОК $\alpha$ -смуг і 2 м для АЛ $\alpha$ -смуг. В першому випадку фільтруюче дзеркало було покрите золотом, а в другому покрите поліетеролом для відсіювання лінії СК $\alpha$ -смуги. При шириних щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і вимірної ширин  $TiL_i$  — лінії при  $1/2 I_{\text{макс}}$  в області довжин хвиль  $\lambda = 31 \text{ \AA}$  не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі  $\lambda = 23,6 \text{ \AA}$ , де знаходиться ОК $\alpha$ -смуга, становить 0,3 еВ, а точність запису спектрів становила 0,1 еВ. Рентгенівські фотони були зареєстровані з використанням вторинного електронного помножувача KBL-1505.

Для дослідження морфології та структури нанокопозитів використовувався скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106И. Зображення поверхні об'єктів дослідження отримували з високою просторовою роздільною здатністю та глибиною різкості у відбитих (BSE) та вторинних (SE) електронах, а також отримали інформацію про хімічний склад по поверхні та в вибраних точках. Роздільна здатність в режимі високого вакууму становить 4 нм. Границі допустимої відносної похибки вимірювання масової частки елементу в діапазоні від  ${}_{12}\text{Mg}$  до  ${}_{92}\text{U}$  у складі масивних зразків, становить не більше:

- $\pm 4$  % для елементів з діапазоном масової частки більше 10 %;
- $\pm 20$  % для елементів с діапазоном масової частки більше 1 % до 10 %;
- $\pm 50$  % для елементів с діапазоном масової частки від 0,1 % до 1 %.

Для детального вивчення морфології і мікроструктури було зроблено фотографії при збільшеннях  $\times 100$ ,  $\times 250$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1000$  та  $\times 2500$ .

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження енергетичного розподілу валентних електронів монофазних сумішей  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до і після механоактивації [12], виявило енергетичний перерозподіл і зміну зарядових станів кисню, кремнію та алюмінію, завдяки розщепленню *Or*-рівнів при утворенні додаткових *Orp*-зв'язків. В зв'язку з цим, порівнюючи рентгенівські емісійні спектри звичайних та механоактивованих сумішей двофазних  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , важливо з'ясувати, яким чином змінюється енергетичний перерозподіл валентних електронів і зарядовий стан іонів, отриманих таким же методом. Однак раніше [13] було показано, що пік та високоенергетичний контур *OKa*-смуги  $\text{TiO}_2$ -анатазу, зміщена в високоенергетичних бік у порівнянні з такою смугою отриманою від рутилу. Тому *OKa*-суміші фаз анатазу і рутилу (табл. 1), яка використана для отримання композитів повинні бути дещо ширші в порівнянні з чистими фазами.

Із порівняння *OKa*-смуг емісії (рис. 1) отриманих від чистих оксидів до і після

механоактивації видно, що низькоенергетичний максимум «*a*» механоактивованого  $\text{TiO}_2$  дещо знижує свою інтенсивність, внаслідок чого відбувається звуження низькоенергетичного контуру вітки в області енергій 520–523,5 еВ на 0,1–0,4 еВ. В той же час відбулося розширення високоенергетичної частини смуги на 0,1–0,3 еВ в області енергій 528–530 еВ. Це свідчить про зменшення заселеності електронів на ковалентно-зв'язуючих *Or*-станах та збільшення заселеності на *Or*-незв'язуючих, що відбувається внаслідок руйнування частинок та зменшення розміру ОКР рутилу на 7 нм (табл. 1). Тоді як *OKa*-смуги емісії звичайного та механоактивованого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практично не відрізняються за виключенням не значного розширення (в рамках похибки) високоенергетичної частини максимуму «*b*», що може бути пов'язано із збільшенням кількості  $\theta$ -фази та більших розмірів ОКР обох фаз (табл. 1) ніж в чистій  $\theta$ -фазі [14].

Із порівняння *OKa*-смуг емісії звичайної суміші AT20z та після механоактивації AT20m (рис. 2) видно, що відбувається незначне

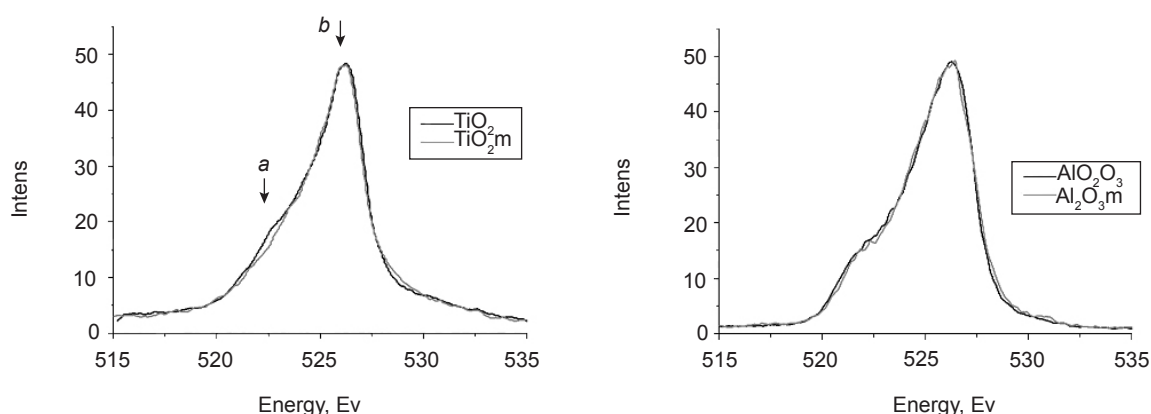


Рис. 1. Порівняння *OKa*-спектрів отриманих від чистих оксидів до і після механоактивації

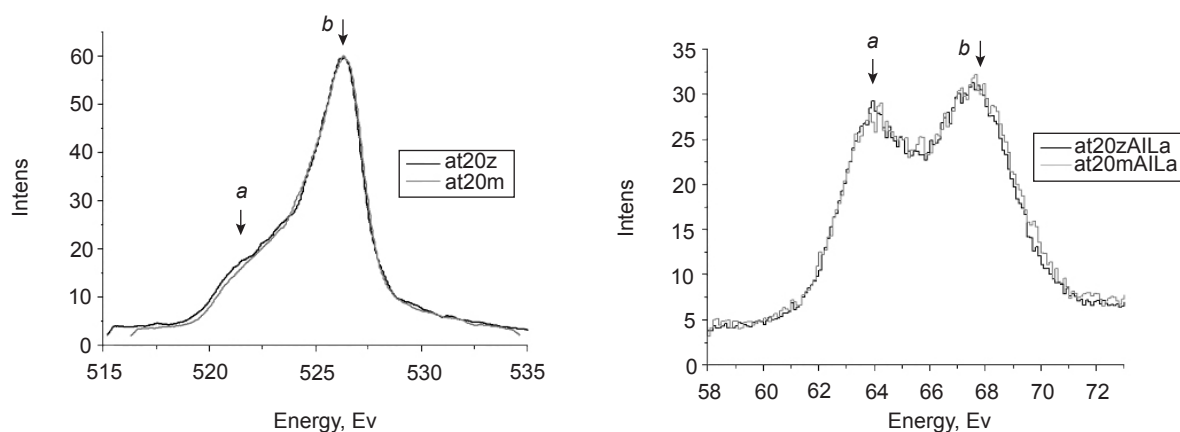


Рис 2. Порівняння *OKa*- та *AlLa*-смуг емісії отриманих від звичайної (AT20z) та механоактивованої (AT20m) суміші  $0,2\text{TiO}_2 + 0,8\text{Al}_2\text{O}_3$

Хімічний склад, фазовий склад, розміри ОКР ( $D$ ) та зміна ОКР ( $\Delta D$ ) в зразках  $x-TiO_2 + y-Al_2O_3$  в залежності від масового співвідношення вхідних прекурсорів

Зразок	Хімічний склад та метод отримання	Фазовий склад, %	$d_{CSR}$ , nm	$\Delta d_{CSR}$ , nm
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> — анатаз — 68,8	50	анатаз -1 рутил -7
		TiO <sub>2</sub> — рутил — 31,2	71	
TiO <sub>2</sub> m	TiO <sub>2</sub> МСА	TiO <sub>2</sub> — анатаз — 68,1	49	
		TiO <sub>2</sub> — рутил — 31,9	64	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 21,2	$\delta$ — 47	$\theta$ +10 $\delta$ +12
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 78,8	$\theta$ — 35	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> m	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МСА	$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 17,1	$\delta$ — 59	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 82,9	$\theta$ — 45	
AT20z	0,2 TiO <sub>2</sub> /0,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 10,3	49	анатаз -2 рутил -11 $\delta$ -5 $\theta$ -11
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 5,6	74	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 17,7	38	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 66,4	61	
AT20m	0,2 TiO <sub>2</sub> /0,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МСА	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 16,5	47	
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 9,4	63	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 28,9	33	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 45,3	50	
AT40z	0,4 TiO <sub>2</sub> /0,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 26,6	51	анатаз +16 рутил +14 $\delta$ -5 $\theta$ +1
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 13,0	67	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 25,4	35	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 35,0	44	
AT40m	0,4 TiO <sub>2</sub> /0,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МСА	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 24,8	67	
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 12,9	81	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 26,2	30	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 36,1	45	
AT65z	0,65 TiO <sub>2</sub> /0,35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 42,4	53	анатаз +5 рутил -5 $\delta$ +3 $\theta$ -5
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 20,3	68	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 14,9	36	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 22,4	52	
AT65m	0,65 TiO <sub>2</sub> /0,35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> МСА	анатаз — TiO <sub>2</sub> — 42,8	58	
		рутил — TiO <sub>2</sub> — 21,1	63	
		$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 14,9	39	
		$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 21,2	47	
Відносна похибка	$\pm 0,05$	$\pm 5\%$	$\pm 2$ nm	$\pm 2$ nm

зниження інтенсивності високоенергетичного максимуму «а», очевидно в наслідок дегібридації ковалентно-зв'язуючих  $Tisd + Or$ - і  $Alsp + Or$ -станів, внаслідок розриву цих зв'язків при зменшенні ОКР (табл. 1). Слід відмітити, що при цьому заселеність  $Or$ - незв'язуючих станів не змінюється. Аналіз порівняння  $AlLa$ -смуґ емісії вказує на незначне розширення високоенергетичної вітки максимуму «b», за рахунок зміщення його короткохвильового контуру на +0,2–0,4 eВ

(рис. 2). Це є результатом повернення електронів на катіони алюмінію при розриві ковалентних зв'язків. Малий вклад  $TiO_2$  та великий перенос електронів від титану до кисню, не дозволив нам з достатньою статистикою виміряти  $TiLa$ -смуґи емісії.

Із порівняння  $OKa$ -смуґ емісії звичайної суміші AT40z та після механоактивації AT40m (рис. 3) видно, незначне розширення низькоенергетичної вітки в довгохвильову сторону, тоді як  $AlLa$ -смуґа емісії залишається не



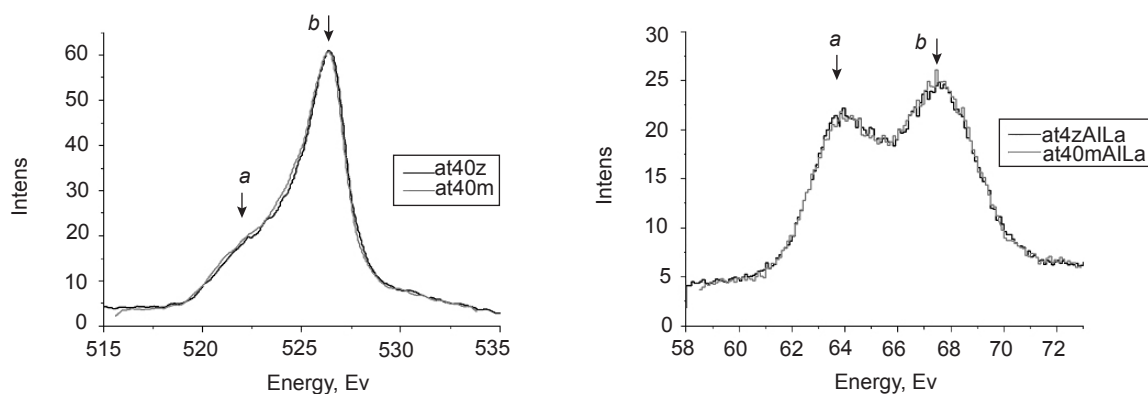


Рис 3. Порівняння OKa- та AlLa-смуг емісії отриманих від звичайної (AT40z) та механоактивованої (AT40m) суміші  $0,4\text{TiO}_2 + 0,6\text{Al}_2\text{O}_3$

змінною. Такі незначні зміни відбуваються в наслідок рекомбінації зв'язків, при збільшенні розмірів ОКР рутилу і анатазу композиту в порівнянні із вихідною сумішшю (табл. 1).

Із порівняння OKa-смуг емісії звичайної суміші AT65z та після механоактивації AT65m (рис. 4) видно, що відбувається незначне розширення на 0,2–0,4 еВ ковалентно-зв'язуючої складової в області енергій 522,8–524,8 еВ, тоді

В той же час, в механоактивованих сумішах спостерігається утворення агломератів з явно вираженою структурою та розмірами 5–50 мкм. Аналіз даних точкового хімічного складу (рис. 5 (1–2))  $0,8\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2\text{TiO}_2$  до та після механоактивації, показав, що в агломератах механоактивованого композиту одночасно присутні титан та алюміній (табл. 2), тоді як в звичайної суміші в основному зосередже-

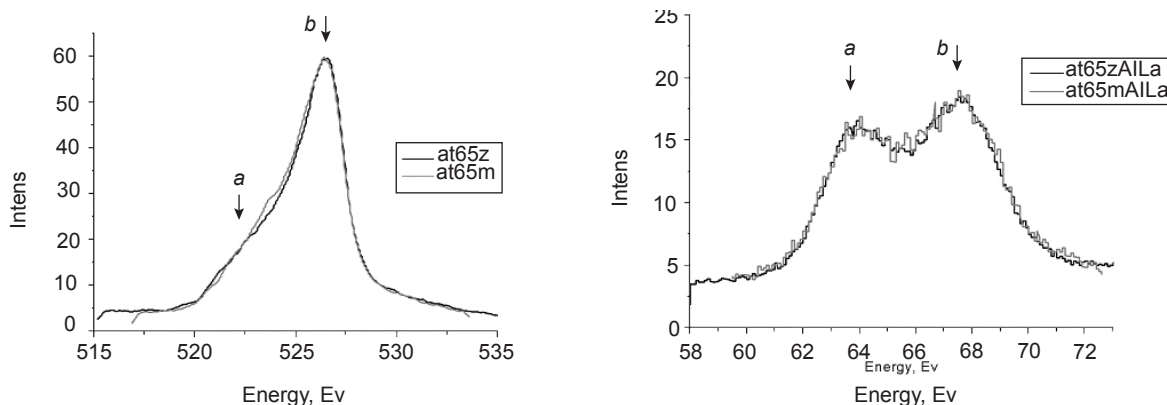


Рис 4. Порівняння OKa- та AlLa-смуг емісії отриманих від звичайної (AT65z) та механоактивованої (AT65m) суміші  $0,65\text{TiO}_2 + 0,35\text{Al}_2\text{O}_3$

як AlLa-смуга емісії залишається не змінна. Таке розширення зв'язано із перерозподілом ковалентно-зв'язуючих електронів в бік вищих енергій, внаслідок утворення дещо більших та спотворених ковалентних зв'язків при зміні ОКР в результаті механоактивації. Незмінність AlLa-смуги свідчить про відсутність утворення нових та розриву наявних Al-O зв'язків.

При порівнянні зображень звичайних сумішей та механоактивованих композитів (рис. 5) видно, що в простій суміші наночастинки оксидів рівномірно розподіляються по всьому об'єму без утворення якоїсь певної структури, а густина розподілу частинок залежить від масового співвідношення компонент.

ні алюміній і титан окремо. Також схожі результати були отримані в сумішах із зміною кількості вихідних прекурсорів. Однак аналіз електронної структури показав, що ніяких змін не відбувається, це вказує на те, що хімічні зв'язки між частинками не утворюють. Отже об'єднання наночастинок в агломерати є результатом механічного зчеплення, а відсутність хімічних зв'язків в цих агломератів є наслідком того, що дані наноксиди є високо модульними кристалічними фазами з досить високою твердістю. Це підтверджується даними СЕМ при збільшенні в 2500 раз (рис. 6.), яке показує, що в гранулі є велика кількість порот і як результат, вони є не суцільні.

Таблиця 2

Точковий хімічний склад сумішей  $0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$  до та після механоактивації

Суміш	Точка	Ti, %	Відносна похибка, %	Al, %	Відносна похибка, %
$0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$	1	13,25	24,25	86,75	4,4
	2	8,75	11,84	91,25	6,33
	3	91,72	2,92	8,28	9,88
$0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$ MXA	1	38,26	2,85	62,74	5,67
	2	76,21	2,98	23,79	4,35
	3	39,92	5,18	60,08	5,63

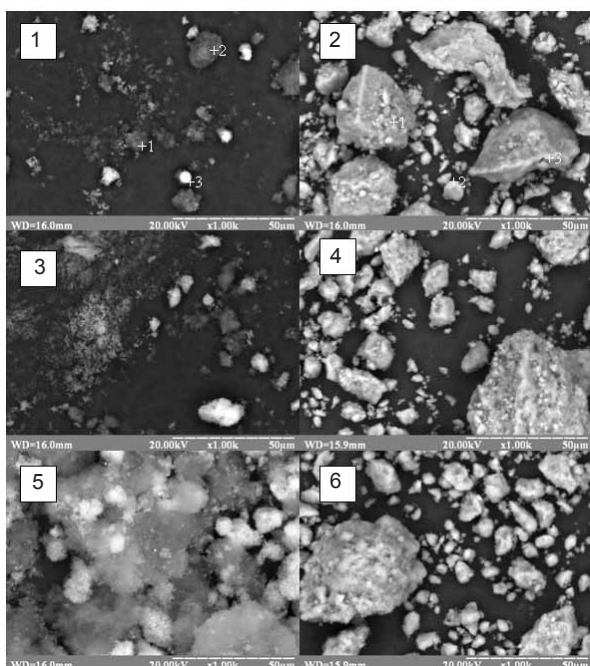


Рис. 5. СЕМ зображення нанокомпозитів, з різним масовим співвідношенням компонент до та після механоактивації, при збільшенні в  $\times 1000$  раз. (1) —  $0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$ ; (2) —  $0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$ MXA; (3) —  $0,4TiO_2 + 0,6Al_2O_3$ ; (4) —  $0,4TiO_2 + 0,6Al_2O_3$ MXA; (5) —  $0,65TiO_2 + 0,35Al_2O_3$ ; (6) —  $0,65TiO_2 + 0,35Al_2O_3$ MXA

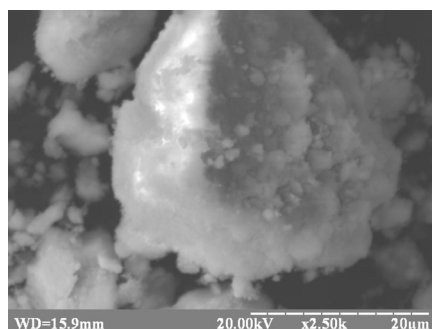


Рис. 6. СЕМ зображення механоактивованого композиту  $0,2TiO_2 + 0,8Al_2O_3$  при збільшенні в 2500 раз

**ВИСНОВКИ**

Проведений аналіз зображень отриманих з допомогою скануючої електронної мікроскопії виявив, що в наслідок механоактивації сумішей дфохфазних оксидів алюмінію і титану з різним вмістом компонентів, спостерігається об'єднання наночастинок в агломерати, які мають характерну структуру в порівнянні із звичайними сумішами. Однак порівняння *Oka*- та *AlLa*-смуг емісії, не виявило змін енергетичного розподілу валентних електронів, це свідчить про те, що утворення нових хімічних зв'язків між частинками не відбувається, а формування агломератів є результатом механічного зчеплення.

**ЛІТЕРАТУРА**

1. Gun'ko V. M., Mironyuk I. F., Zarko V. I., Voronin E. F., Turov V. V., Pakhlov E. M., Goncharuk E. V., Nychiporuk Yu. M., Kulik T. V., Palyanytsya B. B., Pakhovchishin S. V., Vlasova N. N., Gorbik P. P., Mishchuk O. A., Chuiko A. A., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Turov A. V., Leboda R. Morphology and surface properties of fumed silicas // *J. Colloid Interface Sci.* — 2005.— Vol. 289. — P. 427–445.
2. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature (London).* — 1972. — Vol. 238. — P. 37–38.
3. Comini E. Solid State Gas Sensing / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Springer Science. — 2009. — 280 p. — ISBN 978-0-387-09664-3.
4. Yones F. H. Teeth and bones : applications of surface science to dental materials and related

- biomaterials / F. H. Yones // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75–205.
5. Челядин В. Л., Коваленко О. С., Коцюбинський В. О., Миронюк І. Ф., Ільїн В. Г. Інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид титану // Фізика і хімія твердого тіла. — 2010. — Т. 11, № 4 — С. 868–875.
  6. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекеньов В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Енергетичний перерозподіл валентних електронів в анатазі  $\text{TiO}_2$  внаслідок зменшення розмірів наночастинок // Наноструктурное материаловедение. — 2009. — № 2 — С. 103–110.
  7. Зауличний Я. В. Энергетическое перераспределение валентных электронов и изменение зонной энергии материалов при их диспергировании до наноразмеров // Тези конференції НАНО. — Минск, 2008. — 85 с.
  8. Зауличний Я. В. Зміна електронної структури  $\text{Al}_2\text{O}_3$  внаслідок його диспергування до нанорозмірів та пірогенного синтезу сумішей  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  // Міжнародна науково-технічна конференція. Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 2. — Київ, 2009. — 10 с.
  9. Зауличний Я. В., Красовський М. Энергетическое перераспределение валентных электронов и изменение зонной энергии материалов при их диспергировании до наноразмеров // Тези конференції «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». — Минск, 2006. — 85 с.
  10. Зауличний Я. В., Солонин Ю. М., Звезда С. С., Прилуцкий Э. В. Особливості електронної структури та їх залежність від розмірів в вуглецевих наноматеріалах у різних атомно-структурних станах // Наноструктурное материаловедение. — 2008. — № 2–4. — С. 64–70.
  11. Dollase W. A. // J. Appl. Cryst. — 1986. — Vol. 19. — 267 с.
  12. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
  13. Зауличний Я. В., Фоя О. О., Бекенев В. Л., Зарко В. І., Гунько В. М., Карпець М. В. Кристалоструктурна залежність розмірного енергетичного перерозподілу валентних електронів у нанопорошках діоксидів титану // Науковий вістник Волинського національного університету ім. Лесі Українки, Розділ 1, Фізика твердого тіла. — 2009. — № 18. — С. 33–43.
  14. Zaulychnyy Ya. V., Ilkiv V. Ya., Zarko V. I., Karpetz M. V., Pereginiak M. V., Petrovska S. S., Gun'ko V. M. // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2014. — Vol. 5. — 136 p.
- ## LITERATURA
1. Gun'ko V. M., Mironyuk I. F., Zarko V. I., Voronin E. F., Turov V. V., Pakhlov E. M., Goncharuk E. V., Nychiporuk Yu. M., Kulik T. V., Palyanytsya B. B., Pakhovchishin S. V., Vlasova N. N., Gorbik P. P., Mishchuk O. A., Chuiko A. A., Skubiszewska-Zięba J., Janusz W., Turov A. V., Leboda R. Morphology and surface properties of fumed silicas // J. Colloid Interface Sci. — 2005. — Vol. 289. — P. 427–445.
  2. Fujishima A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature (London). — 1972. — Vol. 238. — P. 37–38.
  3. Comini E. Solid State Gas Sensing / E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri // Springer Science. — 2009. — 280 p. — ISBN 978-0-387-09664-3.
  4. Yones F. H. Teeth and bones : applications of surface science to dental materials and related biomaterials / F. H. Yones // Sur. Sci. Rep. — 2001. — Vol. 42. — P. 75–205.
  5. Chelyadin V. L., Kovalenko O. S., Kocubins'kij V. O., Mironyuk I. F., Il'in V. G. Interkalyaciya ioniv litiyu v mezoporistij dioksid titanu // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2010. — Vol. 11, No. 4 — P. 868–875.
  6. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Beken'ov V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Energetichnij pererozpodil valentnih elektroniv v anatazi  $\text{TiO}_2$  vnaslidok zmeshennya rozmiriv nanochastinok // Nanostrukturnoe materialovedenie. — 2009. — No. 2 — С. 103–110.
  7. Zaulichnij Ya. V. Energeticheskoe pereraspredelenie valentnyh elektronov i izmenenie zonnij energii materialov pri ih dispergirovanii do nanorazmerov // Тези конференції НАНО. — Минск, 2008. — 85 с.
  8. Zaulichnij Ya. V. Zmina elektronnoї strukturi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vnaslidok jogo disperguvannya do nanorozmiriv ta pirogenного синтезу sumishej  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  // Mizhnarodna naukovo-tehnicna



- konferenciya. Materiali dlya roboti v ekstremal'nih umovah – 2. — Kiiv, 2009. — 10 s.
9. Zaulichnij Ya. V., M. Krasovs'kij. Energeticheskoe pereraspredelenie valentnyh elektronov i izmenenie zonnoj energii materialov pri ih dispergirovanii do nanorazmerov // Tezi konferencii «Fullereny i fullerenopodobnye struktury v kondensirovannyh sredah». — Minsk, 2006. — 85 s.
  10. Zaulichnij Ya. V., Solonin Yu. M., Zvezda S. S., Priluckij E. V. Osoblivosti elektronnoï strukturi ta ih zalezhnist' vid rozmiriv v vuglecevih nanomaterialah u riznih atomno-strukturnih stanah // Nanostrukturnoe materialovedenie. — 2008. — No. 2–4. — С. 64–70.
  11. Dollase W. A. // J. Appl. Cryst. — 1986. — Vol. 19. — 267 s.
  12. Gun'ko V. M., Ilkiv V. Ya., Zaulychnyy Ya. V., Zarko V. I., Pakhlov E. M., Karpetz M. V. // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 403. — P. 30–37.
  13. Zaulichnij Ya. V., Foya O. O., Bekenev V. L., Zarko V. I., Gun'ko V. M., Karpec' M. V. Kristalozhukturna zalezhnist' rozmirnogo energetichnogo pererospodilu valentnih elektroniv u nanoporoshkah dioksiniv titanu // Naukovij vistnik Volins'kogo nacional'nogo universitetu im. Lesi Ukraïнки, Rozdil 1, Fizika tverdogo tila. — 2009. — No. 18. — P. 33–43.
  14. Zaulychnyy Ya. V., Ilkiv V. Ya., Zarko V. I., Karpetz M. V., Pereginiak M. V., Petrovska S. S., Gun'ko V. M. // Chem. Phys. Technol. Surf. — 2014. — Vol. 5. — 136 p.