**Звіт про науково-дослідну роботу: „Синтез та дослідження особливостей електронної будови нанорозмірних карбідних, нітридних, оксидних фаз, а також високопористих вуглецевих матеріалів"**

**Мета роботи** - розробка фізико-хімічних основ синтезу нанорозмірних форм (наночастинок, нанотрубок, нановолокон, нанокабелів, нанопористих систем) низки тугоплавких карбідів, нітридів, оксидів та високопористого вуглецю, дослідження особливостей їх електронної будови і міжатомної взаємодії у порівнянні із масивними фазами і поверхневими станами.

Терміни виконання наукової роботи: початок І кв. 2011 р.

 закінчення IV кв. 2013 р.

 **Керівник роботи**: Солонін Юрій Михайлович, д.ф.-м.н., чл.-кор. НАН України, (Email: solonin@ipms.kiev.ua )

 Дані про реєстрацію роботи: № 0111U002435

**Скорочений зміст висновків рецензентів.**

Актуальність роботи визначається невпинним розширенням галузей застосування нових високопористих вуглецевих матеріалів як сорбентів, носіїв каталізаторів, мембранних систем для фільтрації розчинів та розділення газів та використання складних оксидів на основі перехідних металів, що використовуються в лазерній техніці та у сучасних системах мобільного зв'язку. В роботі за допомогою методу ультрам'якої рентгенівською спектроскопії досліджено електронну структуру суміші вуглецевих нанокапсул та графітних нанолистів, а також графітних нанолистів після магнітного сепарування. В роботі виявлено, що енергія зв'язку електронів, які забезпечують sрn­ (2<n<3) ϭ-зв'язки в вуглецевих шарах нанокапсул, більша, ніж у вуглецевих оніонах. Вивчено «змішування» π- та ϭ -станів, яке спостерігається в магнітно-сепарованих графітних нанолистах у порівнянні з сумішшю вуглецевих нанокапсул та графітних нанолистів. Встановлено, що графітні нанолисти після магнітного сепарування мають меншу кривизну, ніж вуглецеві нанокапсули, та їх p π -орбіталі перекриваються слабше з ϭ –орбіталями. Також показано, що внаслідок магнітного сепарування металевих ядер нанокапсул зростає перекриття p π -орбіталей над поверхнею утворених графітних нанолистів, наближаючись до такого як і в синтетичному графітному порошку. Автори виконали комплексні дослідження електронної структури нанорозмірних орторомбічного триоксиду та кубічного диоксиду молібдену і встановили, що півширина РФС-спектрів валентних електронів та ОКа-смуг емісії зменшується в послідовності "орторомбічний МоОз -> кубічний МоО1,9", хоча положення максимуму та центру ваги ОКα-смуги залишаються при цьому незмінними в межах похибки експерименту. В роботі проведені зонні розрахунки за допомогою FW-LАРW-методу, згідно з якими внески електронних 02р-, W/5d- і Сu(Zn,Мn)Зd-станів є превалюючими у визначенні заселеності валентної смуги вольфраматів міді, цинку та марганцю з загальною формулою МW04 (М = Сu, Zn, Мn). Заплановані завдання авторами роботи виконані повністю, робота є завершеним дослідженням, проведеним на високому методичному рівні, а наведені в звіті результати стануть у нагоді при прогнозуванні властивостей нових функціональних матеріалів.

 **Пропозиції про подальше використання результатів роботи.**

Результати роботи можуть бути використані для розробки рекомендацій щодо науково обгрунтованого керування властивостями високопористих вуглецевих матеріалів та складних оксидів на основі перехідних металів і прогнозування поліпшенню їх характеристик.

**РЕФЕРАТ**

**Мета роботи** - розробка фізико-хімічних основ синтезу нанорозмірних форм (наночастинок, нанотрубок, нановолокон, нанокабелів, нанопористих систем) низки тугоплавких карбідів, нітридів, оксидів та високопористого вуглецю, дослідження особливостей їх електронної будови і міжатомної взаємодії у порівнянні із масивними фазами і поверхневими станами.

 **Об'єкти дослідження** - нанорозмірні матеріали, карбід, нітрид, оксид, вуглецеві матеріали.

**Методи дослідження** — рентгенівська емісійна спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, першопринципні розрахунки.

Виявлено звуження рентгенівських емісійних спектрів та зміну їх форми при переході від крупних до нанорозмірних порошків ZnWO4. Це є наслідком енергетичного перерозподілу валентних електронів в результаті розриву міжатомного зв'язку при диспергуванні матеріалів до нанорозмірів, коли число поверхневих атомів із розірваними зв'язками стає порівняним з числом атомів в об'ємі наночастинок.

Виявлено зменшення інтенсивності CKα-смуг графенових нанолистів в високоенергетичній області у порівнянні зі спектром окислених графенових нанолистів, що пов'язано зі зменшенням відстаней між графеновими шарами від 0,75 нм до 0,337 нм і збільшенням перекриття розорієнтовних π-орбіталей між гофрованими графеновими нанолистами.

Було виявлено, що інтенсивність π-смуги вуглецевих нановолокон істотно залежить від кількості графенових шарів, нагромаджених один на одного.

Проведені дослідження дозволяють визначити оптимальні умови синтезу наноматеріалів з прогнозованими функціональними властивостями.

**Ключові слова: ЕЛЕКТРОННА БУДОВА, НАНОРОЗМІРНІ МАТЕРІАЛИ, КАРБІД, НІТРИД, ОКСИД, ВУГЛЕЦЬ.**

 **ПУБЛІКАЦІЇ**

A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, P.N. Shkumat, I.Ya. Nikiforov, T.N. Bondarenko, E.I. Kopylova, O.Yu. Khyzhun, M.V. Karpets, J.J. Rehr. Electronic structure of ZrTi04 and HfTiО4: Self-consistent cluster calculations and X-ray spectroscopy studies // J. Phys. Chem. Solids. -2011.-Vol. 72.-P. 83-89.

S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Yu. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, K. Senthil, D. Mangalaraj. Systematic synthesis and analysis of change in morphology, electronic structure and photoluminescence properties of pyrazine intercalated M0O3 hybrid nanostructures // CrystEngComm. - 2011. - Vol. 13. - P. 2358-2368.

V.V. Atuchin, E.N. Galashov, O.Yu. Khyzhun, A.S. Kozhukhov, L.D. Pokrovsky, V.N. Shlegel. Structural and Electronic Properties of ZnWO4(010) Cleaved Surface // Cryst. Growth Des. - 2011. - Vol. 11. -P. 2479-2484.

V.V. Atuchin, LB. Troitskaia, O.Yu. Khyzhun, V.L. Bekenev, Yu.M. Solonin. Electronic Properties of *h-WO3* and CuW04 as Determined from X-ray Spectroscopy and First-Principles Band-Structure Calculations // Int. J. Appl. Phys. Math. - 2011. - Vol. 1. -P. 19-23.

V.M. Gun'ko, Ya.V. Zaulychnyy, B.I. Ilkiv, V.I. Zarko, Yu.M. Nychiporuk, E.M. Pakhlov, Yu.G. Ptushinskii, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba. Textural and electronic characteristics of mechanochemically activated composites with nanosilica and activated carbon. Applied Surface Science, Volume 258, Issue 3,15 November 2011, Pages 1115-1125.

 V. V. Atuchin, I. B. Troitskaia, O. Yu, Khyzhun, V. L. Bekenev, Yu. M. Solonin. Electronic Structure of h-WO3 and CUWO4 Nanocrystals, Harvesting Materials for Renewable Energy Systems and Functional Devices // Applied Mechanics and Materials. -2012. —Vols. 110-116.-P. 2188-2193.

B. Ilkiv, S. Petrovska, R. Sergiienko and Ya. Zaulychnyy. X-Ray Spectral Investigation of Graphene Nanosheets Deposited on Silicon Substrate. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2012. Volume 34, K211, pp. 1487-1493.

Ilkiv Bogdan, Petrovska Svitlana, Sergiienko Ruslan, Tomai Takaaki, Shibata Etsuro, Nakamura Takashi, Honma Itaru, Zaulychnyy Yaroslav. X-Ray Emission Spectra of Graphene Nanosheets. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 12, Number 12, December 2012 , pp. 8913-8919(7).

 S. Rajagopal, O.Yu. Khyzhun, V.L. Bekenev, C.-K. Kim. Hydrothermal Synthesis and the Electronic Structure of Orthorhombic and Hexagonal WO3 Nanostructures. In: Thin Films and Nanomaterials (Ed. by. S. Jayakumar, M.D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Prasanna. Macmillan Advalced Research Series, 2012. -P. 268-274.

Bogdan Ilkiv, Svitlana Petrovska, Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, and Yaroslav Zaulychnyy. X-Ray Spectral Investigation of Carbon Nanocapsule and Graphite Nanosheet Electronic Structures. ISRN Nanomaterials. Volume 2013, Article ID 940545, 6 pages.

Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, E.N. Galashov, V.N. Shlegel. Electronic properties of ZnW04 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data // Mater. Chem. Phys. -2013. -Vol. 140. -P. 588-595.

S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Yahia Djaoued, Jacques Robichaud, Chang-Koo Kim. Controlled synthesis of M­oO3 microcrystals by subsequent calcination of hydrothermally grown pyrazine-Mo03 nanorod hybrids and their photodecomposition properties // Mater. Chem. Phys. -2013. -Vol. 141. -P. 383-392.

Ohtsuka M., Petrovska S., Sergiienko R., Nakamura T. Iron-doped indium saving ITO thin films sputtered on preheated substrates // 3rd International Conference "HigbMatTech". October 3-7,2011 Kiev, Ukraine, P. 373

Солонин Ю.М., Зауличный Я.В., Петровская С.С., Грайворонская Е.А. Углеродные материалы: электронная структура и процесы структурообразования // Киев, Наукова думка, 2012,276 с.

А.А.Лаврентьев, П.Н.Шкумат, Е.И. Копилова, Б.В.Габрельян, И.Я.Никифоров, Т.Н.Бондаренко, О.Ю.Хижун. Рентгеновские спектры и особенности электронно-энергетической структуры оксидов ZrТiО4 и НfТіО4 // Доп. НАН України. -2012. - 7. -С. 76-81.

Б.І. Ільків, С.С.Петровська, Я.В.Зауличний, В.М.Гунько, В.І.Зарко. Взаємодія наночастинок аеросилу з високопористими вуглецевими матеріалами, отриманими внаслідок обгару І. Залежність енергетичного розподілу р-електронів від ступеня обгару високопористих вуглецевих матеріалів // Фізика і хімія твердого тіла. — 2012. - Т. 13. №1(2012) -С. 102-108.

Б.І.Ільків, С.С.Петровська, О.О.Фоя, О.Ю. Хижун, М.М.Перегіняк, Я.В.
Зауличний. Взаємодія наночастинок аеросилу з високопористими вуглецевими
матеріалами, отриманими внаслідок обгару. II. Зміна енергетичного розподілу валентних
електронів нанокремнезему і активованого вуглецю внаслідок механо-хімічної обробки. //
Фізика і хімія твердого тіла. - 2013. - Т. 14. №1(2013) - С. 75-81.

Бондаренко Т.Н. Электронная структура некоторых промышленно важных (в том числе конструкционных) оксидных материалов, полученных по энергосберегающей технологии / Т.Н. Бондаренко, Б.И.Илькив / Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні. - 2013. - Т. 14, №1 - С. 221-226.

Ya.V. Zaulychnyy, B.I. Ilkiv, O.O. Foja, S.S. Petrovska, V.I. Zarko, V.M.Gunko. Investigation of electronic structure of binary nanooxides interacting with highly-porous carbon materials. // V Rrajowa Konferencja Nanotechnologii NANO 2011. 3-7 lipca 2011, Politechnika Gdanska, Poland. - 2011. - P. 231 -232.

B.I. Ilkiv, S.S. Petrovska, R.A. Sergiienko, Ya.V. Zaulychnyy. Electronic structure of graphene nanosheets. // International Summer School "NANOTECHNOLOGY: from fundamental researches to innovations". August 26 - September 2, 2012, Bukovel, Ukraine. P.29-30.

B.I. Ilkiv, S.S. Petrovska, R.A. Sergiienko, Ya.V. Zaulychnyy. X-ray spectral investigation of carbon nanoshells. // 2nd International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP-2012, September 17-22, Alushta, Crimea, Ukraine. Vol. 1 No 4,04NEA14(2pp).2012.

Зауличний Я.В., Ільків Б.І., Фоя О.О., Петровська С.С., Гунько В.М., Зарко В.І. Рентгеноспектральне дослідження особливостей електронної структури аеросилів з високопористими вуглецевими матеріалами. Матеріали II конференції молодих учених "Реальність та перспективи матеріалознавства". 21-25 червня 2011р. Урочище "Бурлівщина", Переяслав - Хмельницький, Україна. - 2011. - С. 31-32.

Я.В. Зауличний, Б.І. Ільків, О.О. Фоя, С.С. Петровська, В..І. Зарко, В.М. Гунько. Дослідження електронної структури двофазних нанооксидів при взаємодії з висикопористими вуглецевими матеріалами. // II Всеукраїнська конференція молодих вчених СММТ-2011.16-18 листопада 2011 року, Київ. С. 177.

Ільків Б.І., Петровська С.С, Сергієнко Р.А., Зауличний Я.В. Електронна структура графенових нанолистів // Науково-технічна конференція: фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ 2012. 16-21 квітня 2012 року, Суми. С51.

Ільків Б.І., Петровська С.С, Фоя А.А., Зауличний Я.В. Электронная структура углерод-оксидных композиционных материалов // ПІ-я Международная Самсоновская конференция "Материаловедение тугоплавких соединений". 23 - 25 мая 2012г. Киев, Украина. С30.

Бондаренко Т.Н., Ільків Б.І. Особенности строения валентной зоны некоторых титансодержащих оксидних веществ. // ІІІ-я Международная Самсоновская конференция "Материаловедение тугоплавких соединений". 23-25 мая 2012г. Киев, Украина. С31.

Бондаренко Т.Н., Илькив Б.И. Электронное строение материалов, полученных из порошков оксидов железа, магния и титана. // ПМ-2012: Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра. 27-30 ноября 2012 года, Киев, Украина. С 117.

B.I. Ilkiv, S.S. Petrovska, R.A. Sergiienko, Ya.V. Zaulychnyy. Electronic structure of carbon nanocapsules. // XII Kharkiv Young Scientist Conference on Radiophysics, Electronics, Photonics and Biophysics, 4-7 December 2012, Kharkiv, Ukraine.

Ilkiv B.I., Foya O.O., Petrovska S.S., Sergiienko R.A., Vasylyna O.V., Zaulychnyy Ya.V. Electronic structure of hollow graphitic nanoparticles. // V. V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop: Electronic Structure and Electron Spectroscopies (ES&ES 2013). May 20-23,2013, Kyiv, Ukraine. P.41.

Ilkiv B., Foya O., Petrovska S., Sergiienko R., Vasylyna O. X-ray Spectral Investigation of Electronic Structure Peculiarities of Graphite Nanosheets. // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XIVI International Conference Materials.20-25, May, Ivano-Frankivsk, Ukraine. - 2013. - P.218.

B.I. Ilkiv, S.S. Petrovska, R.A. Sergiienko, Ya.V. Zaulychnyy. Electronic Structure Peculiarities of Graphite Nanosheets. Journal: Proceedings of the International Conference Nanomaterials : Applications and Properties ISSN/EISSN: 23041862 2306580X Year: 2013 Volume: 2 Issue: 3 Pages: 03NCNN03-03NCNN03.